

**СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

на правах рукописи

Ульяновский Николай Валерьевич

**МЕТОДОЛОГИЯ НЕЦЕЛЕВОГО СКРИНИНГА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ
ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

03.02.08 – ЭКОЛОГИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Научный консультант

чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор

Шпигун Олег Алексеевич

Архангельск

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Экологические аспекты применения 1,1-диметилгидразина в качестве ракетного топлива	13
1.1.1 Несимметричный диметилгидразин: применение, физико-химические свойства, реакции и токсичность	13
1.1.2 Поведение 1,1-диметилгидразина в почвах	19
1.1.3 Характеристика районов падения отработанных частей ракет-носителей, расположенных в Архангельской области.....	23
1.1.4 Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности	25
1.1.5 Методы ликвидации несимметричного диметилгидразина в сточных водах и почвах	31
1.2 Методы идентификации и определения НДМГ и продуктов его трансформации	34
1.2.1 Спектрофотометрия.....	35
1.2.2 Газовая хроматография	36
1.2.3 Жидкостная хроматография	39
1.2.4 Методы извлечения из почв НДМГ и продуктов его трансформации.....	48
1.3 Выводы	51
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ.....	54
2.1 Экспериментальная часть	54
2.1.1 Реагенты и материалы.....	54
2.1.2 Аналитические процедуры	55
2.1.3 Объекты исследования.....	58
2.2 Изучение динамики сорбции НДМГ торфом	59
2.3 Особенности пробоподготовки торфяных болотных почв при определении гидразинов и N-нитрозодиметиламина	64
2.4 Исследование образцов торфяной почвы, загрязненной несимметричным диметилгидразином	73
ГЛАВА 3. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СЕЛЕКТИВНОМУ И ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ	

ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	77
3.1 Экспериментальная часть	77
3.1.1 Реагенты и материалы	77
3.1.2 Объекты исследований	82
3.1.3 Аналитические процедуры	84
3.2 Установление круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяных почвах	87
3.3 Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии	91
3.4 Разработка нового подхода к определению продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве методом ГХ-МС/МС в сочетании с экстракцией под давлением	101
ГЛАВА 4. НОВЫЕ СПОСОБЫ И ПОДХОДЫ К ОДНОВРЕМЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГИДРАЗИНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	112
4.1 Экспериментальная часть	112
4.1.1 Реагенты и материалы	112
4.1.2 Аналитические процедуры	115
4.1.2.1 Дериватизационные способы определения гидразинов	115
4.1.2.2 Ионная хроматография / тандемная масс-спектрометрия	118
4.1.2.3 Гидрофильная хроматография с амперометрическим и масс-спектрометрическим детектированием	119
4.1.2.4 Разделение на неподвижной фазе Nupercarb, сочетание с фотоионизацией при атмосферном давлении.	122
4.2 Спектрофотометрическое определение гидразинов с предварительной дериватизацией НФА при их совместном присутствии	125
4.3 Хроматографическое определение гидразинов с дериватизацией 5-нитро-2-фураальдегидом	133
4.4 Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методом ионной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием	141
4.5 Гидрофильная хроматография с амперометрическим детектированием гидразинов	156

4.6 Гидрофильная хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием.....	168
4.7 Разработка подхода к определению продуктов трансформации НДМГ методом ВЭЖХ-МС с разделением аналитов на пористом графитизированном углероде	179
ГЛАВА 5. МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ТОРФЯНЫХ БОЛОТНЫХ ПОЧВАХ МЕСТ ПАДЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ СТУПЕНЕЙ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ НА СЕВЕРЕ РОССИИ.....	200
5.1 Характеристика места падения отработанных частей ракет-носителей	200
5.2 Экспериментальная часть	202
5.2.1 Отбор проб	202
5.2.2 Реагенты и материалы.....	202
5.2.3 Аналитические процедуры	204
5.3 Пространственное распределение НДМГ и продуктов трансформации в почве.....	205
5.4 Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их содержание в почве	210
5.5 Загрязнение воды в месте падения	215
ГЛАВА 6. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	217
6.1 Экспериментальная часть	218
6.1.1 Реагенты и материалы.....	218
6.1.2 Объекты исследования.....	219
6.1.3 Масс-спектрометрический анализ	221
6.2. Характеристика продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с пероксидом водорода.....	223
6.3 Динамика процесса окисления НДМГ пероксидом водорода	226
6.4 Элементный состав продуктов трансформации НДМГ	230
6.5 Общая характеристика реакций взаимодействия несимметричного диметилгидразина с различными окислителями	233
6.6 Продукты окислительного превращения НДМГ при взаимодействии с различными окислителями	235
6.7 Взаимодействие 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота.....	242
6.8 Исследование образцов почвы	246

ГЛАВА 7. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	250
7.1 Экспериментальная часть	251
7.1.1 Реагенты и материалы	251
7.1.2 Аналитические процедуры	254
7.1.3 Объекты исследования	258
7.2 Оптимизация условий дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции	258
7.3 Валидация разработанной методики	265
7.4 Анализ реальных объектов	274
7.5 Нецелевой скрининг и идентификация новых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина	277
ГЛАВА 8. СПОСОБ ЛИКВИДАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА ОКИСЛЕНИЕМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	283
8.1 Экспериментальная часть	283
8.2 Пиролиз 1,1-диметилгидразина в сверхкритической воде	285
8.3 Окисление 1,1-диметилгидразина в сверхкритической воде	290
8.4 Способ разрушения 1,1-диметилгидразина в водных растворах	295
ВЫВОДЫ	296
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	300
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	323
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	324
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	326

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- FWHM – full width half magnitude, полная ширина на половине высоты
- АД – амперометрический детектор
- Г – гидразин
- ДАС – диссоциация, активированная соударением
- ДЖЖМЭ – дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция
- ДМА – диметиламин
- ДМГА – диметилгидразон ацетальдегида
- ДМГМК – диметилгидразид муравьиной кислоты
- ДМГФ – диметилгидразон формальдегида
- ДМГФур – диметилгидразон фуральдегида
- ДМГу – диметилгуанидин
- ДМД – диметилдiazин
- ДМФА – *N,N*-диметилформаид
- ДМЦА – диметилцианаид
- ЖЭД – жидкостная экстракция под давлением
- ИЭ – ионизация электронами
- МГ – монометилгидразин, метилгидразин
- МЗР – мониторинг заданных реакций
- МТ – 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол
- НДМА – *N*-нитрозодиметиламин
- НДМГ – несимметричный диметилгидразин, 1,1-диметилгидразин
- ОЧРН – отделяющаяся часть ракеты-носителя
- ПТ – продукты трансформации
- ПФ – подвижная фаза
- РКД – ракетно-космическая деятельность
- РП – район падения
- СК – сверхкритический
- ТМТ – 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен
- ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция
- ТФЭ – твердофазная экстракция
- ФИАД – фотохимическая ионизация при атмосферном давлении
- ХИАД – химическая ионизация при атмосферном давлении
- ЭРИ – электрораспылительная ионизация

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Гидразин (Г) и его производные - метилгидразин (МГ) и 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) - широко используются в хозяйственной деятельности при производстве полимеров, красителей, ядохимикатов и фармацевтических препаратов и являются многотоннажными продуктами химической промышленности. Одна из важнейших областей применения таких соединений - ракетно-космическая деятельность, в которой гидразины используются как компоненты высокоэффективных ракетных топлив, применяемых в первых-третьих ступенях ракет-носителей (РН), а также разгонных блоках, используемых для выведения космических аппаратов на заданную орбиту. В Российской Федерации (ракеты-носители «Протон», «Циклон», «Рокот», «Космос»), как и в Европейском Союзе («Ариан»), Китае («Великий поход») и Индии (ракета-носитель для запусков геосинхронных спутников, «GSLV Mk.3») в качестве реактивного топлива в паре с тетраоксидом азота как окислителем наиболее часто используется несимметричный диметилгидразин.

Являясь чрезвычайно токсичным веществом первого класса опасности и обладая способностью накапливаться в природных экосистемах, а также давать при разложении другие высокотоксичные и канцерогенные продукты (гидразин, метилгидразин, *N*-нитрозодиметиламин, 1,1,4,4-тетраметилтетразен и др.), 1,1-диметилгидразин рассматривается как один из основных факторов, обуславливающих экологическую опасность ракетно-космической деятельности. Помимо обширных районов падения отработанных частей ракет-носителей, содержащих невыгоревшее топливо, проблема воздействия на окружающую среду характерна также для стартовых комплексов космодромов и прилегающих территорий вследствие возможности утечек и проливов топлива в процессе заправки ракет-носителей. Исключительно важным аспектом данной проблемы является возможность возникновения экологических катастроф и чрезвычайных ситуаций вследствие техногенных аварий в процессе предстартовой подготовки и запуска ракет-носителей, когда возможен выброс в окружающую среду больших объемов высокотоксичного топлива. В настоящее время особую актуальность приобрели вопросы оценки и минимизации воздействия на окружающую среду ракетно-космической деятельности и, как следствие, создания и развития методологии экологического сопровождения ракетно-космической деятельности. Она включает такие ключевые аспекты, как изучение путей и механизмов миграции и трансформации связанных с ракетным топливом загрязняющих веществ в окружающую среду, методическое и инструментальное обеспечение нецелевого скрининга и определения экотоксикантов в

различных объектах окружающей среды, создание новых эффективных методов ликвидации последствий загрязнения и их аналитическое сопровождение.

В этом плане актуальным направлением исследований должно стать внедрение в аналитическую практику современных масс-спектрометрических методов, отличающихся наиболее высокой селективностью, чувствительностью и информативностью в плане идентификации и изучения структуры химических соединений. К ним, в первую очередь, относятся методы масс-спектрометрии высокого разрешения, а также tandemной масс-спектрометрии, в том числе в сочетании с эффективными методами извлечения и концентрирования аналитов. Неотъемлемой частью должно стать решение практических вопросов мониторинга мест падения отработанных ступеней и аварий ракет-носителей, установления реальной степени опасности, связанной с миграцией и трансформацией токсикантов, решения проблем детоксикации загрязненных почв и сточных вод.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 18-29-06018 и 19-33-60011, гранта Президента РФ МК-1866.2020.3, а также государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 0793-2020-0007).

Цель работы. Создание и совершенствование принципов и подходов к эколого-аналитическому мониторингу ракетно-космической деятельности, ликвидации последствий попадания токсичного ракетного топлива в окружающую среду на основе развития методологии нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в природных объектах и технологических средах.

Достижение указанной цели включает решение следующих практических задач:

1. Разработка способов извлечения и концентрирования НДМГ и азотсодержащих аналитов из различных объектов окружающей среды и сточных вод.
2. Создание новых подходов к разделению НДМГ и продуктов его трансформации методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, обеспечивающим высокую чувствительность и селективность анализа.
3. Разработка оригинальных аналитических схем определения продуктов трансформации НДМГ в различных типах почв, основанных на сочетании экстракционного извлечения подвижных форм аналитов с хроматомасс-спектрометрическим анализом.
4. Разработка новых подходов к нецелевому скринингу и идентификации максимально широкого круга продуктов трансформации НДМГ, основанных на применении современных методов анализа.

5. Изучение процессов связывания, миграции и трансформации экотоксикантов в торфяных болотных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей Европейского Севера РФ.

6. Получение новых знаний о характере и уровне загрязненности несимметричным диметилгидразином и продуктами его трансформации мест падения отработанных частей и аварий ракет-носителей в зонах действия космодромов Плесецк и Байконур.

7. Изучение процессов деградации и трансформации НДМГ в условиях окисления в среде сверхкритической воды, создание новых эффективных способов ликвидации отработанного ракетного топлива.

Научная новизна. Впервые выявлены особенности взаимодействия 1,1-диметилгидразина с торфяной болотной почвой, а также составляющими ее компонентами – лигнином и гуминовыми кислотами. Показана их высокая сорбционная и реакционная способность по отношению к ракетному топливу.

Предложен новый подход к нецелевому скринингу широкого круга азотсодержащих продуктов трансформации, основанный на сочетании современных методов масс-спектрометрии высокого разрешения и хемометрической обработки данных. Показана возможность образования нескольких сотен различных продуктов трансформации, большая часть из которых ранее не описана в литературе.

Изучено влияние различных факторов на хроматографическое удерживание азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ на неподвижных фазах со смешанным механизмом удерживания, позволившие предложить новые способы хроматографического разделения аналитов на цвиттер-ионной неподвижной фазе в режиме гидрофильной хроматографии и на пористом графитизированном углеродном сорбенте.

Получены новые знания о путях окислительной трансформации НДМГ и составе образующихся промежуточных и конечных продуктов в условиях действия окислителей различной природы.

Получены новые знания о связывании, миграции и трансформации НДМГ и важнейших продуктов его трансформации в торфяных болотных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей Европейского Севера РФ.

Практическая значимость. Разработаны аналитические схемы одновременного определения НДМГ и широкого круга продуктов его трансформации в различных природных объектах, основанные на хроматографическом разделении и масс-спектрометрическом детектировании, обеспечивающие высокую чувствительность и селективность.

Разработаны и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета методики определения НДМГ и продуктов его трансформации в водных объектах и торфяных болотных почвах.

Получены новые данные об уровнях загрязнения торфяных болотных почв мест падения отработанных частей ракет-носителей в зоне действия космодрома Плесецк, имеющие большое значение для оценки экологического ущерба, наносимого ракетно-космической деятельностью в Арктической зоне РФ.

Предложен способ детоксикации стоков, содержащих 1,1-диметилгидразин, основанный на окислении в среде сверхкритической воды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности удерживания и разделения НДМГ и продуктов его трансформации в условиях ВЭЖХ на неподвижных фазах различных типов.
2. Способы извлечения НДМГ и продуктов его трансформации из почв и водных объектов для последующего хроматомасс-спектрометрического определения.
3. Способы определения:
 - гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина методом ВЭЖХ с предколоночной и постколоночной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом;
 - 1,1-диметилгидразина и семи продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ, МГ, ТМТ и ДМГу) методом ионной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием;
 - 1,1-диметилгидразина и шести продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГу, МГ и ТМТ) методом гидрофильной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием;
 - МТ, ДМГА, ДМГФ, НДМА и ДМФА методами ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС с разделением аналитов на пористом графитизированном углеродном сорбенте;
 - ДМГФ, ДМФА, ДМГу, 1,2,4-триазола, пиридина, имидазола, пиразина и пиразола методом ВЭЖХ-МС с разделением аналитов на пористом графитизированном углеродном сорбенте в сочетании с фотоионизацией при атмосферном давлении;
 - ДМГФ, ДМГА, ДМГФур, ТМТ, НДМА, ДМФА, ДМГМК и МТ в природных водах методом ГХ-МС/МС;
 - ДМГФ, ДМГА, ДМГФур, ТМТ, НДМА, ДМФА, ДМГМК и МТ в почвах методом ГХ-МС/МС в сочетании с жидкостной экстракцией под давлением;

- 29 продуктов трансформации НДМГ в различных водных объектах с помощью изотопного разбавления, дисперсионной (вихревой) жидкость-жидкостной микроэкстракции и последующим анализом аналитов методом ГХ-МСВР.

4. Результаты определения и изучения пространственного распределения НДМГ и продуктов его трансформации в торфяной болотной почве места падения ступени ракеты-носителя.

5. Результаты изучения компонентного состава продуктов трансформации НДМГ, образующихся под действием различных окислительных реагентов, методом масс-спектрометрии высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки.

6. Результаты изучения процессов трансформации НДМГ в среде сверхкритической воды.

7. Способ детоксикации сточных вод, содержащих НДМГ, основанный на окислении в среде сверхкритической воды.

Апробация работы. Результаты работы представлены на Международной конференции «29th International Symposium on Chromatography» (2012, Торунь, Польша), II и IV Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (2013, 2020, Краснодар, Россия), Всероссийской конференции «Второй съезд аналитиков России» (2013, Москва, Россия), Всероссийской конференции "Экология и геологические изменения в окружающей среде северных регионов» (2012, Архангельск, Россия), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (2014, Краснодар), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» (2015, Самара, Россия), VIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (2015, Зеленоградск, Россия), X и XI Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» (2016, Углич, 2019, Пермь, Россия), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2016, Екатеринбург, Россия), VII и VIII Всероссийских конференциях «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (2017, 2019, Москва, Россия), IX Всероссийской школе-конференции молодых учёных "Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем" (2018, Барнаул, Россия), Международных конференциях 19th European Meeting on Environmental Chemistry (2018, Royat, Франция) и XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (2018, Bled, Slovenia).

Публикации. По результатам работы опубликованы 21 статья в российских и зарубежных журналах и более 20 тезисов докладов, получен 1 патент РФ на изобретение.

Вклад автора. Автором выполнены постановка целей и задач исследования. Все представленные в диссертационном исследовании экспериментальные данные и результаты получены автором лично или под его руководством.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 7 глав с описанием методик выполнения экспериментов, полученных результатов и их обсуждением, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 326 страницах машинописного текста, содержит 121 рисунок, 87 таблиц и 3 приложения, в списке цитируемой литературы 261 источник.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Экологические аспекты применения 1,1-диметилгидразина в качестве ракетного топлива

1.1.1 Несимметричный диметилгидразин: применение, физико-химические свойства, реакции и токсичность

1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) в паре с тетраоксидом азота (N_2O_4) в течение многих десятилетий использовался в качестве ракетного топлива для баллистических ракет и запуска космических аппаратов как в Советском Союзе, так и в современной России [1]. Наряду с Российской Федерацией (тяжелая ракета-носитель «Протон», ракеты среднего и легкого класса: «Циклон», «Днепр», «Космос»), алкилгидразины также применяются в Европейском Союзе («Ариан», топливо – метилгидразин, МГ)), Китае («Великий Поход»), Индии (ракета-носитель для запусков геосинхронных спутников, «GSLV Mk.3») [2-5]

1,1-диметилгидразин (рис. 1.1) – бесцветная легкокипящая жидкость, постепенно желтеющая и дымящая на воздухе. Обладает резким, неприятным аминным запахом [6]. НДМГ поглощает влагу из воздуха, неограниченно смешивается с водой, спиртами и многими органическими растворителями. [7-9].

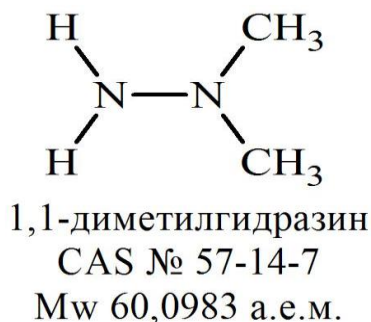


Рисунок 1.1. Структурная формула несимметричного диметилгидразина

Некоторые физические свойства 1,1-диметилгидразина приведены в табл. 1.1. НДМГ термически стабилен до 350 °С. В интервале 350-1000 °С продуктами разложения являются аммиак, амины, синильная кислота, водород, азот, метан, этан и другие [10].

1,1-диметилгидразин – крайне реакционноспособное вещество, самовоспламеняющееся при контакте с некоторыми окислителями (например, азотной кислотой и тетраоксидом азота). На открытом воздухе легко окисляется кислородом [11].

Учитывая высокую реакционную способность НДМГ, объективная оценка его влияния на состояние объектов окружающей среды и здоровье человека невозможна без

учета вклада продуктов, образующихся в ходе химических реакций с участием 1,1-диметилгидразина и, соответственно, понимания механизмов трансформации экотоксиканта в природных экосистемах и биообъектах [12].

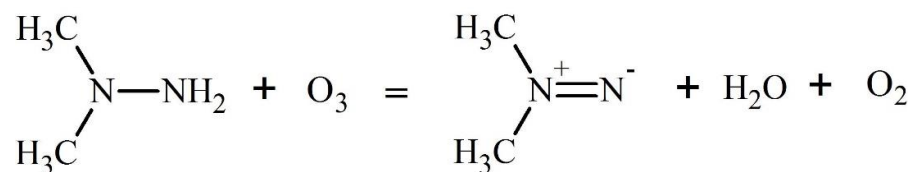
Таблица 1.1. Физические свойства 1,1-диметилгидразина.

Свойство	Единица измерения	Значение	Источник
Температура кипения	°С	62,3	[13]
Температура замерзания	°С	-57,2	[14]
Плотность	г/мл	0,786	[15]
Показатель преломления	–	1,4053	[14]
Вязкость	мПа·с	0,492	[13]
Константа кислотности рК (сопряженная кислота - ион гидразиния)	–	7,13	[16]
Критическое давление	МПа	5,42	[14]
Критическая температура	°С	250	[14]
Давление паров	кПа	22,3	[13]
Энтальпия образования	кДж/моль	51,63	[14]
Теплота испарения	кДж/моль	32,62	[14]
Теплота плавления	кДж/моль	10,07	[14]
Энтропия образования	Дж/моль·К	197,99	[14]

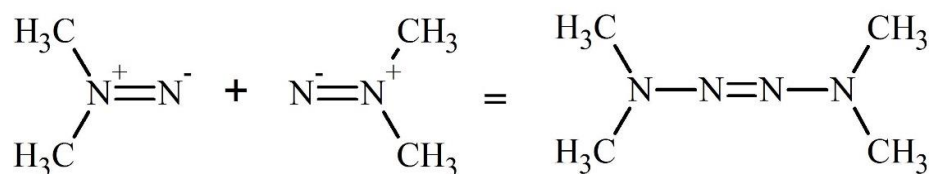
Гидразины, являясь высокоосновными соединениями ($pK_b(\text{НДМГ}) = 6,79$, $pK_b(\text{МГ}) = 6,13$, $pK_b(\text{Г}) = 5,93$) [17, 18] и сильными восстановителями, при попадании в окружающую среду способны вступать во взаимодействия различных типов, среди которых, прежде всего, следует выделить окислительную трансформацию под действием кислорода воздуха или других окислителей, кислотно-основные взаимодействия с образованием солей гидразиния (алкилгидразиния), а также реакции конденсации и реакции нуклеофильного присоединения, в том числе образования гидразонов с карбонилсодержащими соединениями.

Окислительные превращения НДМГ в газовой и водной средах, а также в почвах, изучены довольно глубоко. Так, в работе [19] рассматривалось окисление 1,1-диметилгидразина кислород-озоновыми смесями в газовой фазе, при этом установлено, что не более 30% исходного количества НДМГ подвергается полному разрушению с образованием углекислого газа, воды и азота. Хроматографическими и спектральными (ИК- и УФ-спектроскопия) методами авторы определили состав конденсатов после реакции. Среди продуктов обнаружены такие соединения, как *N,N*-диметилформамид,

1,1,4,4-тетраметилтетразен, *N*-нитрозодиметиламин, *N*-нитродиметиламин, метиламин и диметиламин (ДМА). Авторами [12, 19] предложен механизм реакции с промежуточной стадией образования диметилдiazина (ДМД):



В результате дальнейших превращений может образовываться 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен:



Особое внимание следует уделить образованию *N*-нитрозодиметиламина, являющегося чрезвычайно токсичным соединением, обладающим выраженными канцерогенными свойствами [20]. Именно образование данного компонента может определять степень воздействия ракетного топлива на окружающую среду. Тем самым, мониторинг НДМА в объектах окружающей среды является одной из наиболее актуальных задач при сопровождении РКД.

В ряде работ [21, 22], посвященных окислению НДМГ в газовой фазе кислородом, озонном и оксидами азота, также показано, что основными продуктами реакции выступают НДМА, ТМТ, ДМФА, диметиламин, вода, углекислый газ и др. Наиболее полное окисление несимметричного диметилгидразина достигается при использовании катализаторов, в роли которых могут выступать оксид алюминия [23], а также неорганические соединения более сложного состава, например, AlMgSiCu [24].

При попадании ракетного топлива в водные объекты окисление 1,1-диметилгидразина протекает частично. С использованием методов ГХ-МС установлено, что в качестве основных продуктов выступают уже отмеченные выше соединения – углекислый газ, диметиламин, диметилгидразон формальдегида, НДМА, ДМФА, ТМТ [25].

Образование НДМА и других продуктов деградации 1,1-диметилгидразина подробно описано в работах В.А. Митча с соавторами [26, 27]. Авторами предложена схема превращения НДМГ, ключевую роль в которой играет диметилдiazин как цвиттерионный промежуточный продукт (рис. 1.2), способный далее вступать в различные взаимодействия. Среди них димеризация с получением 1,1,4,4-тетраметил-2-

тетразена, конденсация, приводящая к образованию алкилгидразонов, окисление с формированием *N*-нитрозодиметиламина.

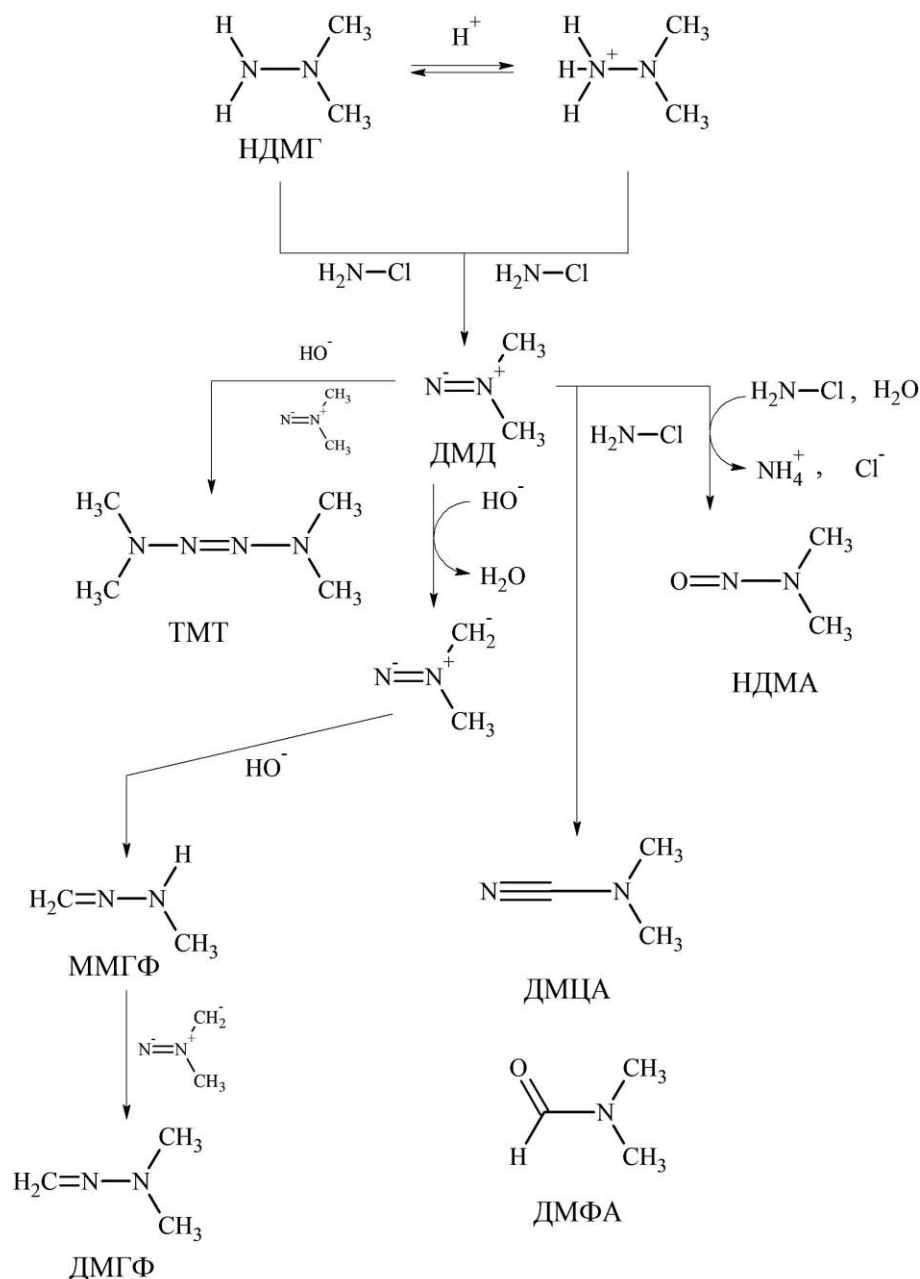
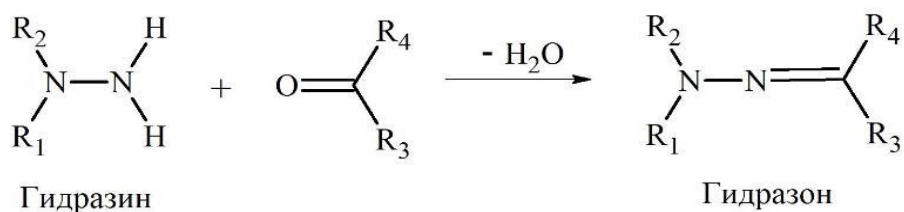


Рисунок 1.2. Предположительная схема окисления несимметричного диметилгидразина в водной среде [26]

Различными группами авторов [28-30] установлено, что кислотность среды и наличие в растворе ионов переходных металлов оказывают наибольшее влияние на скорость окисления. Скорость реакции и доля НДМА среди образующихся продуктов возрастают при увеличении рН [28, 29]. В кислых средах протекание процессов окисления НДМГ не наблюдается, однако добавление в раствор ионов меди (II) способствует

протеканию бурной реакции [28]. Среди водорастворимых солей меди, железа, кобальта, марганца наибольшую каталитическую активность в окислении НДМГ проявляют медьсодержащие катализаторы. При этом образуются в основном газообразные и легколетучие соединения, среди которых предположено присутствие ТМТ, ди- и монометилгидразонов формальдегида, а также НДМА и триметилформаза [30].

Помимо окислительных превращений, для гидразинов характерны реакции нуклеофильного присоединения. В качестве основного примера таких процессов выступает взаимодействие с альдегидными и кетонными группами с образованием гидразонов [31-33]:



Гидразоны, не имеющие свободной аминогруппы, являются менее реакционноспособными соединениями по сравнению с гидразинами. Эти соединения подвергаются гидролизу в нейтральных и кислых средах, например, метилгидразоны полностью гидролизуются при $\text{pH} \leq 7$ за 5 часов [34]. Данное свойство способно приводить к вторичному образованию гидразинов и должно учитываться при разработке методик определения таких соединений.

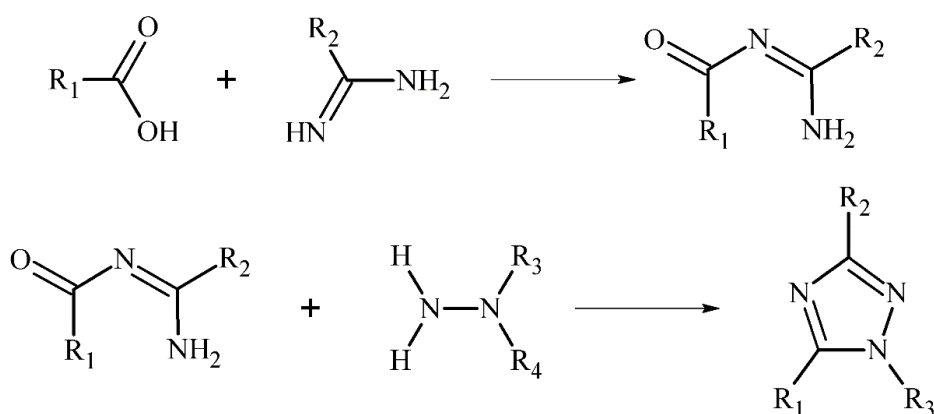


Рисунок 1.3. Схема образования триазолов [35]

1,1-диметилгидразин способен вступать в реакции конденсации, при этом образуются пиразолы, имидазолы и триазолы [36]. Образование триазолов, например, возможно при взаимодействии 1,1-диметилгидразина с карбоновыми кислотами в присутствии первичных амидов (рис. 1.3) [35].

Несимметричный диметилгидразин обладает высокой токсичностью и является веществом первого класса опасности [37, 38]. Особую опасность для живых организмов представляют канцерогенные, мутагенные, тератогенные свойства гидразинов [39, 40].

Таблица 1.2. Уровень токсичного воздействия 1,1-диметилгидразина на некоторые виды организмов, обитающих в водных объектах [41]

Объект	Эффект	Концентрация в водоеме, мг/л
Рыбы	Гибель 50% особей в течении 24 ч	30
Дафнии	Гибель 50% особей в течении 24 ч	38
Эмбрионы лягушек	Тератогенные эффекты	10

В литературе имеются данные об уровнях токсичности НДМГ для некоторых видов организмов, обитающих в водоемах (табл. 1.2). Установлено, что токсичность гидразинов в водных объектах зависит от таких показателей качества воды как рН, концентрация кислорода, жесткость и щелочность. [41, 42]. Исследования токсичности НДМГ проводились и для млекопитающих (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Токсичность 1,1-диметилгидразина при остром отравлении [14]

Объект	Путь поступления	Доза, вызывающая гибель 50% особей (LD ₅₀), мг/кг
Мыши	Внутрибрюшное	113
	Внутривенное	250
	Пероральное	265
Крысы	Внутрибрюшное	102
	Внутривенное	119
	Пероральное	122
Кролики	Через кожу	1060
	Внутривенное	70
Собаки	Внутривенное	60
Обезьяны	Внутрибрюшное	60-100

Ввиду возможности образования множества продуктов трансформации НДМГ различных классов, токсичность которых может варьироваться в широких пределах и быть выше чем у исходного НДМГ, учет вклада каждого соединения в общий негативный эффект от загрязнения ракетным топливом является важной задачей. Путем построения теоретических моделей, которые, в зависимости от структуры химических соединений, позволяют предсказывать такие свойства как биологическая активность (Quantitative Structure-Activity Relationship – QSAR) и токсичность (Quantitative Structure-Toxicity

Relationship – QSTR) установлено, что наибольший вклад в общую токсичность продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина могут вносить компоненты, содержащие в своей структуре N-N связь [43-45].

Экспериментальные исследования токсичности НДМГ и ряда продуктов его трансформации на различных биологических объектах (инфузории-туфельки *Paramecium Caudatum*, цериодафнии *Ceriodaphnia affinis*, водоросли *Scenedesmus quadricauda*, овес посевной *Avena sativa*) показали, что все исследуемые соединения обладают фитотоксичными свойствами [46]. Наибольшей токсичностью при этом обладают гидразин, диметилгуанидин и сам НДМГ. Биотестирование также показало снижение токсичности продуктов трансформации (1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, ТМТ, НДМА и др.) по сравнению и исходными компонентами ракетного топлива, что несколько противоречит расчетным показателям, имеющимся в литературе [43, 44]. Следует отметить, что вопросы оценки токсичности продуктов, образующихся при деградации НДМГ, остаются актуальными до сих пор. Сочетание поиска новых продуктов с оценкой их токсичности позволит получать адекватную информацию об уровне негативного воздействия на окружающую среду.

Помимо НДМГ, в Российской Федерации установлены предельно допустимые концентрации некоторых продуктов его трансформации в объектах окружающей среды, обобщенные в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Российские нормативы по предельному содержанию НДМГ и некоторых продуктов его трансформации в природных объектах [47-50]

Вещество	Предельно допустимая концентрация, ориентировочно допустимый уровень						
	Класс опасности	Воздух раб. зоны, мг/м ³	Атмосферный воздух, мг/м ³		Вода водоемов, мг/л		Почва, мг/кг
			Среднесуточная	Макс. разовая	Хоз. быт.	Рыб. хоз.	
Г	I	0,1	0,001	0,001	0,01	0,0003	-
МГ	I	0,1	0,001	0,001	-	-	-
НДМГ	I	0,1	0,001	0,001	0,02	0,0005	0,1
ТМТ	III	3,0	0,005	0,005	0,1	-	-
НДМА	I	0,01	0,0001	-	0,01	-	-

1.1.2 Поведение 1,1-диметилгидразина в почвах

Многообразие реакций с участием несимметричного диметилгидразина и путей его трансформации в окружающей среде предопределяет протекание процессов связывания и миграции компонентов ракетного топлива, а также наличие различных форм

существования экотоксиканта в почвах как ключевом объекте, с одной стороны, наиболее подверженном загрязнению и, с другой стороны, выполняющим защитные, буферные функции в экосистемах.

А.К. Буряк с соавт. [51] изучали поведение НДМГ на образце природной бентонитовой глины и модельных сорбентах, комбинация которых может рассматриваться как минеральная составляющая почв – SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В исследуемые образцы вносили известное количество 1,1-диметилгидразина, выдерживали заданное время и экстрагировали водой и смесью ацетона с дихлорметаном с использованием ультразвука. Полученные экстракты упаривали и вводили в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором. Идентификацию проводили поиском в библиотеках масс-спектров и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Результаты идентификации продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в глине и модельных минеральных сорбентах [51]

Компонент	Сорбент			
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Глина
Диметилгидразон ацетальдегида	-	-	+	-
<i>N</i> -нитрозодиметиламин	+	-	+	-
Диметиламиноацетонитрил	+	+	+	+
<i>N,N</i> -диметилформамид	+	+	+	+
1-метил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол	+	+	+	+
Диметил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол	+	+	+	+
<i>N,N,N,N</i> -тетраметилдиаминометан	+	-	+	-
Бис(диметилгидразон) этандиала	+	-	+	-

Этим же коллективом [52] исследовано поведение НДМГ при попадании в природный материал осадочного происхождения – шунгит, в минеральной основе которого (кварц, щелочные алюмосиликаты) вкраплен углерод, а также присутствуют примеси оксидов металлов. Показано, что данный материал обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к 1,1-диметилгидразину. Наряду с этим, шунгит выступает в качестве катализатора окисления НДМГ. Среди продуктов трансформации, помимо НДМА, ДМФА, ТМТ и диметилгидразонов, обнаружены соединения, образующиеся при циклизации несимметричного диметилгидразина с формированием пиразолов, триазолов и имадазолов (например, 4,5-дигидро-3,4,5-триметил-1*H*-пиразол, 2,4-диметил-1*H*-имидазол, 4-этил-4*H*-1,2,4-триазол и др.).

Большое количество работ, встречающихся в литературе, посвящено исследованию песчаных почв Казахстана (содержание органических веществ менее 1%), характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей, стартующих с космодрома «Байконур». Помимо этого, исследовались почвы Западной Сибири и Республики Алтай, содержание органического вещества в которых достигает 4%. Установлено, что НДМГ в таких почвах может существовать в четырех формах – свободной, связанной подвижной, обратимо связанной поглощающим почвенным комплексом и необратимо связанной (табл. 1.6) [53].

В диссертации А.Д. Смоленкова [54] приводится объяснение природы данных форм существования НДМГ. Автором показано, что в сорбции принимают участие как минеральная (физическая сорбция), так и органическая (хемосорбция) составляющие почвы. НДМГ, сорбированный неорганической частью почвы, обладает высокой подвижностью и может легко вступать в реакцию с карбонильными соединениями. В результате этого наблюдается переход НДМГ из минеральной части в органическую.

Таблица 1.6. Формы существования НДМГ в почвах [53]

Форма	Свойства	Природа
Свободная	Экстрагируется водными (буферными) растворами при комнатной температуре	Растворена в почвенном растворе или физически сорбирована твердой фазой
Водорастворимая подвижная, связанная	Экстрагируется водными (буферными) растворами при комнатной температуре, превращается в исходный НДМГ после щелочной дистилляции	Продукты разложения НДМГ обратимо гидролизуются с образованием исходного вещества
Обратимо связанная поглощающим почвенным комплексом	Извлекаются из почвы щелочной дистилляцией	Обратимо хемосорбированный НДМГ
Необратимо связанная	Не извлекаются даже при использовании жестких условиях экстракции	Необратимо хемосорбированный НДМГ

Помимо образования гидразонов, могут наблюдаться другие пути сорбции НДМГ органическим веществом почв, в результате которых образуются одинарные связи азот-углерод. Возможными, по мнению автора, в данном случае являются реакции нуклеофильного присоединения НДМГ в кольцо хинонных группировок или

восстановление хинонных групп до гидрохинонных или пирокатехиновых фрагментов с окислением НДМГ.

Присутствие разных форм экотоксиканта в почвах свидетельствует не только о накоплении НДМГ в местах пролива, но и о возможности вторичного загрязнения окружающей среды несимметричным диметилгидразином.

В работе [55] с использованием хроматографических и масс-спектрометрических методов, а также спектроскопии ЯМР, среди продуктов окислительной деградации несимметричного диметилгидразина впервые обнаружен 1-формил-2,2-диметилгидразид. Авторами показано, что данное соединение способно разлагаться в щелочной среде с образованием исходного 1,1-диметилгидразина.

Позднее, казахстанскими исследователями [36] с использованием техники газовой хроматомасс-спектрометрии с системой твердофазной микроэкстракции для ввода образцов проведена идентификация широкого круга соединений, образующихся при попадании в песчаную почву компонентов высокотоксичного ракетного топлива. Было обнаружено более 20 компонентов, среди которых, помимо идентифицированных ранее соединений [51, 55], найдены новые продукты. К ним относятся ацетонитрил, пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, 1,3-диметил-1*H*-пиразол, 1,4-диметил-1*H*-пиразол, диметилцианамид, 1,5-диметил-1*H*-пиразол, *N,N*-диметилацетамид, 1-метил-1*H*-имидазол, 1*H*-имидазол.

Несмотря на большое внимание исследователей к поведению высокотоксичных компонентов ракетного топлива в окружающей среде, в литературе практически не встречается информация о продуктах, образующихся при контакте НДМГ с почвами, основу которых составляют органические вещества. К таким объектам в первую очередь относятся торфяные болотные почвы, характерные для большинства районов падения отработанных частей ракет-носителей, находящихся на территории РФ (Европейский Север, Западная Сибирь, Якутия) и содержащие более 90% органических веществ [56]. Следует отметить, что РП, расположенные в Сибири, используются для приема вторых ступеней ракет и головных обтекателей, поэтому проблема загрязнения высокотоксичными компонентами ракетного топлива не так остро выражена, как для Архангельской области.

Важно отметить, что на территории Архангельской области более 60 лет функционирует космодром «Плесецк», который, являясь наиболее загруженным космодромом России, обеспечил более 2000 запусков ракет, в том несколько десятков за последние десятилетия [57]. Значительная часть из них проводилась и проводится с использованием ракет-носителей, использующих в качестве топлива 1,1-диметилгидразин. Для приема отработанных частей ракет-носителей (ОЧРН), стартовавших с космодрома

«Плесецк», использовались обширные территории – районы падения (РП), для которых характерно преобладание торфяных болотных почв.

Торф – это слабокислотный полифункциональный ионообменник, состоящий из разнообразных веществ, в зависимости от условий торфообразования: целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, гуминовых веществ, битумов, воска, а также минеральных и органоминеральных включений различной степени дисперсности. Хорошая сорбционная способность этого природного материала по отношению к разным классам химических соединений связана с наличием в структуре макромолекул биополимеров, составляющих основу торфа, широкого круга функциональных групп различной природы, таких как аминные, амидные, спиртовые, альдегидные, карбоксильные, кетонные, фенольные, хинонные, пептидные и метоксильные; а также полимолекулярных ассоциатов гуминовых веществ и лигнина [58]. Лигногуминовые вещества способны связывать в прочные комплексы поллютанты в различных природных средах, что приводит к изменению форм существования экотоксикантов и их миграционной способности, уменьшению биодоступности и токсичности [58, 59].

Кислые торфяные почвы характеризуются большей устойчивостью к воздействию несимметричного диметилгидразина (изменение рН, окислительно-восстановительный потенциал) по сравнению с другими типами почв [60]. Однако при этом отмечается повышение общей токсичности НДМГ в кислых поверхностных водах (минимум в 4 раза) по сравнению со щелочными.

В работах [61, 62] показана высокая сорбционная емкость верхового торфа по отношению к гидразинам. НДМГ сорбируется торфом за счет физической и химической сорбции. Вероятно, основную роль в химическом связывании играют карбонильные группы органической составляющей почвы, обладающие способностью к образованию гидразонов.

В литературе упоминается лишь о гидразине и метилгидразине как о продуктах, образующихся в больших количествах в торфяной почве при деградации НДМГ. Данные соединения могут выступать в качестве маркеров загрязнения почв высокотоксичным ракетным топливом на основе 1,1-диметилгидразина. Так, например, содержание МГ может составлять до 70–80% от валового содержания НДМГ в торфяной почве [56].

1.1.3 Характеристика районов падения отработанных частей ракет-носителей, расположенных в Архангельской области

Для приема отработанных частей ракет, стартующих с космодрома «Плесецк», на территории Архангельской области расположено 11 районов падения, общая площадь которых превышает 2200 тыс. га [63]. Среди них два района (суммарная площадь которых

составляет 2,3 тыс. га), которые используются для приема первых ступеней, в качестве топлива в которых выступает несимметричный диметилгидразин – это РП «Койда» и «Мосеево» (рис. 1.4).

Оба района расположены в зоне избыточного увлажнения, благодаря чему они имеют крайне развитую гидрологическую сеть, которая представлена в основном небольшими реками и их притоками (ширина до 20 м и глубиной не более 1 м). Русло рек извилистое с торфяными берегами, пойма чаще всего заболоченная. Также на территории присутствует большое количество озер, площадь поверхности которых колеблется в диапазоне 0,5–4,0 км², а глубина 0,5 до 6,0 м. Берега торфяные (высотой до 3 м), заболоченные.

По всей территории районов падения распространены верховые болота, которые образуют грядово-мочажинные комплексы (высота гряд 0,4–1,0 м, ширина 1–3 м, длина 20–150 м). Грунтовые воды в болотах залегают в основном на глубине 0,2–1,2 м (в долинах рек глубина залегания может достигать 3 м). Большая часть территорий характеризуется торфяными почвами, мощность которых может достигать до 3 метров. Торф подстиляется суглинками, иногда примесью гальки и валунов [63, 64].



Рисунок 1.4. Схема расположения РП «Койда» и «Мосеево» на территории Архангельской области

Растительность районов падения в основном представлена кустарниковыми (брусника, голубика, клюква, багульник и т.д.) и травянистыми (морозка, осока, пушица и т.д.) растениями, а также мхами и лишайниками. На окраинах болот произрастает низкорослый и угнетённый лес, представленный в основном соснами. По долинам небольших рек присутствует смешанный лес (ель, береза). В отличие от РП «Койда», в РП «Мосеево» встречаются чистые сосновые боры с ягельной подстилкой [63-65].

Наличие большого количества рек, озер и болот в районах падения ОЧРН, наряду с отсутствием дорог, делают эти территории крайне труднодоступными, что существенно усложняет задачи контроля экологического состояния экосистемы, а также оценки уровня негативного воздействия в результате попадания в окружающую среду компонентов высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина.

1.1.4 Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности

Негативное воздействие, помимо непосредственно пуска ракеты-носителя, может происходить как на подготовительных этапах, так и после старта (использование территорий для приема отработанных ступеней, их утилизация и т.д.) [60].

В качестве одного из ключевых принципов осуществления РКД, заложенного в закон Российской Федерации «О космической деятельности», а также в указ Президента РФ № 537 от 12.05.2009 «О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года» выступает обеспечение охраны окружающей среды. В соответствии с этим принципом, ракетно-космическая деятельность должна осуществляться с учетом обеспечения уровня допустимых антропогенных нагрузок на окружающую среду [66-68].

Реализацию требований природоохранного законодательства РФ и проведение экологического сопровождения ракетно-космической деятельности проводят на протяжении всего технологического цикла от проектирования новых образцов ракетно-космической техники, ее испытаний и эксплуатации, до утилизации отделяющихся частей ракет (первая и вторая ступени, головной обтекатель, хвостовой отсек) [68].

В качестве основных видов воздействия на экосистемы при эксплуатации космической техники принято выделять:

- тепловое и акустическое воздействие. Кратковременный эффект при запуске двигательной установки;
- механическое воздействие. Заключается в повреждении почвенного и растительного покрова в результате удара приземляющихся фрагментов о поверхность;

– химическое загрязнение. Выброс в атмосферу продуктов сгорания ракетного топлива при старте, пролив компонентов топлива при хранении, транспортировке и заправке ракет, а также в результате падения отработавшей ступени на отведенную для этого территорию [60, 69, 70].

Химическое загрязнение при использовании в качестве топлива 1,1-диметилгидразина является определяющим при оценке воздействия на окружающую среду, при этом наибольшую нагрузку несут районы, отведенные для приема отработанных частей ракет-носителей.

В целях предотвращения или снижения негативного воздействия на окружающую среду используется нормирование в области охраны окружающей среды, которое заключается в установлении нормативов качества окружающей среды, нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при осуществлении хозяйственной и иной деятельности [71, 72]. Нормирование позволяет регламентировать антропогенные воздействия до обоснованных и приемлемых уровней (с экологической, экономической и социальной точек зрения), при которых не происходят существенные изменения в окружающей среде.

Для своевременного выявления негативных изменений состояния окружающей среды, позволяющего принять экстренные меры по предотвращению её деградации, получения объективной информации об уровне техногенного воздействия (в соответствии с установленными нормами) и выявления наиболее значимых факторов воздействия, а также для минимизации последствий при возникновении аварий проводится экологический мониторинг всех объектов наземной космической инфраструктуры [73].

В случае космодрома «Плесецк», данная функция отведена химико-аналитическому центру (ХАЦ), входящего в структуру космодрома [63]. ХАЦ состоит из стационарной и передвижной лаборатории, где, в первом случае, выполняется проведение количественного химического анализа по аттестованным методикам выполнения измерений, а в случае передвижной – обеспечивается отбор, консервация и транспортирование образцов к стационарной лаборатории ХАЦ для анализа [74].

Экологический мониторинг на территории космодрома «Плесецк» включает отбор проб контролируемых объектов окружающей среды (в соответствии с аттестованными методиками отбора) после проведения пуска ракеты-носителя, транспортировку их в стационарную лабораторию ХАЦ и в дальнейшем проведения химического анализа на наличие определяемых загрязняющих веществ.

Следует отметить, что весь химический анализ, проводимый космодромом, заключается в контроле оксидов углерода (CO), азота (NO и NO₂), серы (SO₂) в

атмосферном воздухе после старта ракеты, а также ионного состава (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и NH_4^+) в воде и почвах [75]. В этом случае применяются портативные газоанализаторы и ионный хроматограф. Определение НДМГ в воздухе рабочей зоны осуществляется спектрофотометрическим методом с предварительной дериватизацией *n*-нитробензальдегидом [76]. В районах падения ОЧРН, помимо самого НДМГ, осуществляется мониторинг содержания в почвах, поверхностных водах и растениях важнейших продуктов трансформации – тетраметилтетразена и нитрозодиметиламина. Проводимая таким образом оценка, несмотря на использование аттестованных методик химического анализа, не позволяет получать объективную и достоверную информацию о реальном уровне загрязнения. Она не подразумевает использование современных высокочувствительных и информативных методов, например, масс-спектрометрических, обеспечивающих проведение скрининга широкого круга продуктов трансформации НДМГ, концентрации которых могут на порядки превышать содержание исходного ракетного топлива.

По итогам данных работ составляются акты отбора проб и протоколы исследований, которые включают в себя информацию о дате и месте проведения работ, тип РН, погодные условия, контролируемые поллютанты и их обнаруженные концентрации [74, 77].

Помимо территории космодрома экологическое обследование проводится и в районах падения отработанных частей ракет-носителей. Данные мероприятия можно разделить на 2 группы.

1 – выявление последствий конкретного запуска РН. Обследования проводятся непосредственно в период проведения пусков, выявляется наличие осуществления хозяйственной деятельности, осуществляется информирование местного населения. Создается комиссия, включающая представителей космодрома, органов местного самоуправления, Росприроднадзора, МГС и др. Комиссия выявляет место падения отработанной ступени и производит его осмотр;

2 – организация экспедиционных работ в РП ОЧРН для получения подробной информации о состоянии объектов окружающей среды. В данном случае крайне важным является правильный выбор контролируемой территории, на основании исследований которой будет дана оценка экологического состояния района падения в целом. В экспедиционных работах участвуют представители различных заинтересованных ведомств, включая представителей органов местного самоуправления. Производится поиск фрагментов ракет с фиксацией их координат (для дальнейшей утилизации). В выявленных местах падения отбираются пробы почвы, воды и растительности (рис. 1.5), помимо этого производится отбор фоновых незагрязненных образцов. Для выявления возможной

миграции компонентов ракетного топлива образцы также отбираются в населенных пунктах, граничащих с районами падения. При невозможности проведения анализа в день отбора, образцы консервируются. Химический анализ проб воды, почвы и растительности на содержание компонентов ракетного топлива и других поллютантов при осуществлении мониторинга проводится в аккредитованной лаборатории. По результатам описанного комплекса работ создается экологический паспорт района падения ОЧРН, который описывает текущее экологическое состояние в районе падения [65].



Рисунок 1.5. Фотография с места падения ОЧРН, сделанная во время экспедиционных работ в РП «Койда» для отбора проб объектов окружающей среды

Несмотря на то, что экологический мониторинг позволяет получать важную информацию об экологическом состоянии РП ОЧРН, он не лишен недостатков, которые в первую очередь заключаются в том, что при оценке химического воздействия проводят определение непосредственно исходного 1,1-диметилгидразина, а также крайне ограниченного круга продуктов его трансформации: гидразин, метилгидразин, тетраметилтетразен и нитрозодиметиламин. Наличие других продуктов трансформации, например, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола и/или диметилгидразида муравьиной кислоты, не контролируется, что может существенно исказить реальную картину негативного воздействия на экосистему. Помимо этого, исследования мест падения ОЧРН зачастую

производится с использованием ограниченного количества проб, что обусловлено труднодоступностью районов падения.

Недостаточное количество отбираемых образцов, а также ограниченный круг поллютантов, контролируемых малоинформативными методами с использованием устаревших методик, не позволяют получать полную и объективную картину загрязнения, исследовать процессы превращения 1,1-диметилгидразина, его миграцию и миграцию продуктов его трансформации с подземными водами. Совершенствование существующей системы экологического мониторинга космодрома «Плесецк» должно быть непосредственно связано с разработкой целого комплекса современных аналитических методик.

Несколько иная ситуация наблюдается при проведении экологического мониторинга РП ОЧРН, стартующих с космодрома «Байконур». Этим вопросом занимаются как представители Российской Федерации, так и экологических службы Республики Казахстан в соответствии с соглашениями между странами. Многие мероприятия по оценке уровня воздействия на объекты окружающей среды проводятся совместно [68]. Они включают определение на стартовой площадке ряда поллютантов, образующихся в момент заправки и старта ракеты-носителя. За пределами стартовой площадки также контролируется уровень загрязнения компонентами ракетного топлива. Всего на территории космодрома «Байконур» проводится более 2000 таких анализов ежегодно [68].

После запуска ракеты-носителя проводятся мероприятия по выявлению мест падения фрагментов конструкции ступени, оценке повреждения почвенных покровов, отбору образцов (в том числе на фоновых участках) почвы, поверхностных вод и растительности, и их дальнейшему химическому анализу.

Важной отличительной особенностью экологического мониторинга деятельности космодрома «Байконур» заключается в привлечении специалистов МГУ имени М.В. Ломоносова, Казахского Национального Университета имени Аль-Фараби и др. для обеспечения научного и методического сопровождения [60, 68].

Силами научных групп выполняются исследования, связанные с: поиском новых продуктов трансформации НДМГ; изучением распространения компонентов ракетного топлива и важнейших продуктов деградации в различных объектах окружающей среды; разработкой и внедрением эколого-гигиенических нормативов (предельно-допустимых концентраций) важнейших поллютантов.

Так, в недавней работе [78], коллектив специалистов исследовал загрязнение снежного покрова, происходящее при эксплуатации районов падения в период 2011-2018

гг. С использованием метода ионной хроматографии был проведен анализ нескольких сотен образцов снега, отобранных на 1-2 день после запуска РН, на содержание НДМГ, НДМА, NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- . Показано отсутствие загрязнения азотсодержащими компонентами территорий для приема вторых ступеней ракет-носителей. В случае РП для первых ступеней показана зависимость степеней загрязнения снежного покрова, который может выступать источником вторичного загрязнения атмосферы (интенсивное испарение) и почв (с талыми водами) в весенний период [78].

Группой сотрудников кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством чл. -кор. РАН, проф. О.А. Шпигуна был разработан и аттестован целый комплекс хроматографических методик определения НДМГ, ДМГМК, ТМТ и НДМА в различных объектах окружающей среды, которые успешно применялись для проведения мониторинга РП ОЧРН, расположенных в Казахстане [60].

Значительный объем работ по экологическому сопровождению РКД проведен казахстанскими учеными под руководством проф. Б. Кенесова. С использованием современных методов газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием коллективу удалось обнаружить несколько десятков новых продуктов трансформации НДМГ [36, 72], которые ранее не учитывались при оценке экологического ущерба, а также изучить распределение 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола (специфический маркер загрязнения высокотоксичным ракетным топливом) в почвенном профиле. Была установлена высокая миграционная способность продуктов трансформации в песчаных почвах, при этом максимальная концентрация загрязняющих веществ наблюдается на глубине 20-60 см. В поверхностном слое были обнаружены только полувolatile компоненты, что может быть обусловлено интенсивными процессами испарения [72]. Такое загрязнение может сохраняться в течение длительного времени, являться источником вторичного загрязнения.

На основе полученных в ходе экспедиционных работ данных о присутствии тех или иных продуктов трансформации в местах падения ракетной техники были разработаны нормативы ПДК для таких наиболее опасных, как гидразин, метилгидразин, *N*-нитрозодиметиламин, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, диметиламин, триметиламин, *N,N*-диметилформамид и 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол. Нормирование включает в себя анализ литературных данных о влиянии данных соединений на состояние объектов окружающей среды, здоровье населения, а также их токсичности и физико-химические свойства. На следующем этапе были проведены модельные эксперименты по определению способности к миграции (испарение, с поверхностными водами), переходу в растения и фитотоксичности, влиянию на микробиологический состав и активности ферментов.

Величины ПДК для каждого компонента устанавливались с учетом полученных результатов и на основании наименьшего показателя вредности [72].

1.1.5 Методы ликвидации несимметричного диметилгидразина в сточных водах и почвах

Традиционными методами для удаления НДМГ из сточных вод являются сорбция активированным углем, ионный обмен, а также сжигание. Их применение ограничивается сложностью регенерации и утилизации сорбентов и ионных смол, а также загрязнением объектов окружающей среды при сжигании [79].

Поскольку 1,1-диметилгидразин является сильным восстановителем, основным методом очистки загрязненных ракетным топливом сточных вод и почв является обработка различными окисляющими реагентами.

В случае сточных вод широко распространено применение таких окислителей как пероксид водорода, перманганат калия, озон, реагент Фентона, хлорсодержащие окислители и другие [80]. Тем не менее каждый из них не лишен недостатков: низкая эффективность окисления, высокая стоимость, возможность образования ряда побочных токсичных продуктов и т.д. В табл. 1.7 приведены важнейшие продукты трансформации, образующихся при окислении НДМГ в водных растворах.

Таблица 1.7. Известные продукты трансформации, образующиеся при взаимодействии НДМГ с различными окислителями в водных растворах

Продукт	Окислитель	Метод анализа	Источник
N-Нитрозодиметиламин	H ₂ O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , реагенты с активным Cl	ГХ-МС, ГХ-МС/МС	[81-88]
1,1,4,4-Тетраметилтетразен	H ₂ O ₂ , KMnO ₄ , реагенты с активным Cl	ГХ-МС, ГХ-МС/МС	[81-84, 88]
Диметиламин	H ₂ O ₂ , реагенты с активным Cl	ГХ-МС, ГХ-МС/МС	[81, 82, 84]
N,N-Диметилформамид	KMnO ₄ , реагенты с активным Cl	ГХ-МС, ГХ-МС/МС	[83, 84]
ДМГФ	H ₂ O ₂ , реагенты с активным Cl	ГХ-МС	[81, 84]
ДМГА	Реагенты с активным Cl	ГХ-МС	[84]
Пиридин	Реагенты с активным Cl	ГХ-МС	[84]
Тетразин	H ₂ O ₂	ГХ-МС	[81]
1,1,5-триметилформазан	H ₂ O ₂	ГХ-МС	[81]
Муравьиная кислота	Реагент Фентона	ГХ-МС, UV-Vis спектроскопия,	[89, 90]
Уксусная кислота	Реагент Фентона	ГХ-МС, UV-Vis спектроскопия,	[89, 90]
Нитрометан	Реагент Фентона	ГХ-МС, UV-Vis спектроскопия,	[89, 90]
Неидентифицированные компоненты	KMnO ₄	ГХ-МС	[83]

С целью снижения количества образующихся продуктов, особенно нитрозодиметиламина, применяется окисление НДМГ в присутствии различных катализаторов. В качестве таких катализаторов выступают чаще всего ионы меди, известны по литературным данным высокой разрушающей способностью применительно к НДМГ [81]. Наиболее популярно в последние годы направление по созданию гибридных материалов, где, ионы (Cu^{2+}) иммобилизованы на различных поверхностях, например на комплексе хитозана с диоксидом кремния [91]. Благодаря развитой поверхности и высокой сорбционной емкости, такой материал позволяет, по словам авторов, эффективно разрушать, адсорбировать и отделять загрязители.

Группой авторов предложен другой подход [79], основанный на одновременном использовании различных ионов металлов (мульти компонентные катализаторы) в присутствии пероксида водорода. В таком случае, помимо меди, в состав катализатора входят также ионы цинка и никеля, которые способствуют восстановлению амидов до неорганических аминов и разложению НДМА за счет гидрирования, соответственно. Эффективность такого подхода была значительно увеличена путем включения в систему УФ обработки, благодаря которой полная конверсия НДМГ достигается за 20, а НДМА за 30 минут [92].

Фотокатализ при ликвидации НДМГ может быть реализован и в присутствии «классического» фотокатализатора – оксида титана. Так в работе [93] описано применение пористых материалов из активированных углеродных нанотрубок, обогащённых допированным серебром TiO_2 , которые позволяют за 60 минут УФ облучения или 180 минут облучения видимым светом достичь степеней конверсии НДМГ 95 и 90%, соответственно.

Современной альтернативой существующим подходам к устранению токсичного ракетного топлива в сточных водах является окисление в сверхкритической (СК) воде в более жестких условиях. Важнейшими достоинствами этого метода являются его высокая экономичность, экологичность и относительная простота используемого оборудования [94-96]. В единственной доступной в настоящее время в литературе работе [97] по этой теме применение СК воды обеспечило конверсию НДМГ выше 99,999% при температуре 600°C и давлении 340 бар в течение 11 с в проточном реакторе с добавкой диоксидом азота и азотная кислота в качестве окислителей. Среди образующихся продуктов реакции определяли простейшие соединения, такие как оксиды азота и углерода, аммиак, ионы аммония, нитрат и нитрит-ионы. Составленный на этой основе материальный баланс существенно отличался от 100%, что может быть связано как с ошибками анализа, так и с образованием неконтролируемых продуктов. Для развития исследований в этом

направлении необходима информация о стабильности НДМГ в среде СК воды при различных температурах. Имеющиеся в литературе данные [98] показывают возможность практически полной пиролитической газификации НДМГ уже через 5 мин обработки при температуре 450°C. Тем не менее, исследование проводилось в довольно узком температурном диапазоне (<500°C), а при характеристике образующихся продуктов проводился поиск лишь доминирующих в реакционной смеси компонентов.

Особую сложность представляет детоксикация почв. Ранее для этой цели использовались гипохлориты натрия и кальция. Отказ от них был связан с их токсичностью и способностью образовывать чрезвычайно опасный побочный продукт, обладающий канцерогенными свойствами - *N*-нитрозодиметиламин [99]. Позднее в качестве эффективных окислителей гидразинов были предложены пероксид водорода, перманганат калия, соли переходных металлов и их различные комбинации [72]. Использование $KMnO_4$ ограничено его недостаточной растворимостью в воде и высокой стоимостью. В щелочной среде, характерной для некоторых типов почв (особенно в Казахстане), он действует как одноэлектронный окислитель, что значительно снижает эффективность детоксикации [72]. Наиболее доступный и широко используемый в настоящее время окислитель — это перекись водорода. Использование водных растворов H_2O_2 для обработки почвы характеризуется довольно низкой эффективностью: через 500 ч после воздействия на загрязненные образцы был обнаружен непрореагировавший гидразин [99]. Катализаторы на основе переходных металлов (Cu, Fe, Mn) используются для увеличения скорости окисления гидразинов перекисью водорода [99]. Например, под действием реактива Фентона (Fe^{2+} и H_2O_2) концентрация 1,1-диметилгидразина быстро снижалась до уровней ниже пределов обнаружения, достигнутых ионной хроматографией с амперометрическим обнаружением (ИХ-АД) [72]. В результате 93% исходного НДМГ подвергается минерализации с образованием муравьиной и уксусной кислот, а также нитрометана [89; 90]. Среди побочных продуктов реакции, НДМА, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен (ТМТ), 1-формил-2,2-диметилгидразин (ДМГМК) и 1-метил-1*H*-1,2, 4-триазол (МТ) также может быть обнаружен благодаря их устойчивости к действию реактива Фентона [72]. Недавно новый реагент, состоящий из H_2O_2 и комплексоната железа (натриевая соль EDTA Iron (III)), был использован в Казахстане для очистки почв, загрязненных ракетным топливом [100]. Через 10 суток концентрация НДМГ в почве снизилась на 2–3 порядка [72]. Несмотря на это, как и в случае с реактивом Фентона, после обработки почвы обнаруживаются остаточные количества ТМТ и МТ, а также диметил-1*H*-1,2,4-триазола.

Преобладающие подходы к борьбе с последствиями загрязнения вод и почв несимметричным диметилгидразином обычно основываются на постулируемых простых

схемах превращений НДМГ, включая некоторые из основных продуктов, упомянутых выше. В то же время давно известно, что окисление алкилгидразинов в значительной степени протекает по радикальным механизмам с образованием ряда интермедиатов, несущих неспаренные электроны [101, 102]. Тот факт, что при окислении могут образовываться не только азотсодержащие, но и алкильные радикалы, представляется чрезвычайно важным. Таким образом [103], с помощью спектроскопии ЭПР обнаружили, что окисление 1,2-диметилгидразина может давать до 8% метильных радикалов по сравнению с количеством поглощенного кислорода. Радикалы могут играть ключевую роль в образовании очень сложных азотсодержащих органических молекул и давать практически неограниченный диапазон продуктов. Многие из них могут быть термически лабильными или нелетучими, и их трудно обнаружить с помощью газовой хроматографии. Кроме того, информация о большом количестве потенциальных аналитов может не содержаться в коммерческих библиотеках масс-спектров, что объясняет довольно узкий круг известных продуктов трансформации НДМГ. Эти предположения были косвенно подтверждены недавней публикацией о каталитическом окислении несимметричного диметилгидразина в водных средах на поверхности твердого катализатора [79], в которой масс-спектр раствора продуктов реакции образовался за 5 мин. после начала реакции и включая не менее 50 пиков индивидуальных соединений в диапазоне m/z от 50 до 200, получали с помощью ВЭЖХ-МС низкого разрешения. Основываясь на записанных МС/МС спектрах, авторы доказали присутствие в смеси четырех широко известных продуктов (НДМА, ДМГу, ТМТ и ДМГМК), но большинство компонентов смеси осталось неидентифицированным.

1.2 Методы идентификации и определения НДМГ и продуктов его трансформации

В связи с широким промышленным применением гидразина и его производных, аналитическая химия таких соединений активно развивалась на протяжении многих десятилетий. Наиболее ранние работы, относящиеся к тридцатым и сороковым годам прошлого века, посвящены применению титриметрических методов, которые позже сменились спектрофотометрическими. Данные подходы характеризуются относительно низкой селективностью, большой трудоемкостью и продолжительностью пробоподготовительных операций.

Современной альтернативой является хроматография, позволяющая разделять компоненты анализируемой пробы. В настоящее время определение гидразинов и продуктов их трансформации проводится с помощью газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

1.2.1 Спектрофотометрия

Ввиду отсутствия в структуре гидразинов хромофорных групп, данные соединения не поглощают в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра, что делает невозможным их прямое определение. Спектрофотометрическое определение НДМГ сводится к получению окрашенных продуктов с измерением оптической плотности последних. В работе А.Д. Смоленкова [104] подробно представлены существующие методы спектрофотометрического определения гидразина и его метилированных аналогов. Следует отметить, что для дериватизации гидразинов в пригодную для измерения форму используются такие группы реакций, как реакции нуклеофильного замещения, окислительно-восстановительные реакции, образование комплексов с переносом заряда. Наиболее широко используются подходы, основанные на получении окрашенных гидразонов.

Для получения данных продуктов используются альдегиды, как алифатические, так и ароматические. Наличие в структуре гидразонов большого числа сопряженных связей сдвигает максимум поглощения в длинноволновую область спектра. На скорость образования гидразонов максимальное влияние оказывают температура реакции, pH среды и продолжительность взаимодействия.

В качестве простейшего дериватирующего агента может рассматриваться формальдегид, образующий гидразон с максимумом поглощения в области 220-240 нм [105]. Абсорбция коротковолнового УФ-излучения характерна для многих соединений, что может приводить к интерференциям со стороны матрицы [104].

Чаще для определения гидразинов используются ароматические альдегиды. В качестве примера можно привести *para*-диметиламинобензальдегид (*p*-ДМАБ), взаимодействие которого с гидразинами протекает за 30 минут в водно-этанольной среде в кислой среде. Добавка додецилсульфата натрия или щавелевой кислоты сокращает время реакции до 5 минут. Достижимый предел определения гидразина при детектировании на длине волны 445 нм составляет 1,5 мкг/л [104, 106]. В качестве альтернативы *p*-ДМАБ применяются 3,4-диметоксибензальдегид и ванилин, отличающиеся большей стабильностью раствора [107, 108].

В Российской Федерации для определения НДМГ в качестве стандартной используется методика спектрофотометрического определения после дериватизации 4-нитробензальдегидом [60]. Данный метод основан на фотометрировании окрашенного раствора диметилгидразона 4-нитробензальдегида после газовой экстракции НДМГ из щелочного кипящего раствора. Взаимодействие 1,1-диметилгидразина с альдегидом

протекает в кислой среде на кипящей водяной бане в течение 5 минут. Детектирование осуществляется при длине волны 400 нм. Предел обнаружения методики составляет 0,005 мг/л при использовании кювет с длиной оптического пути 20 мм. Определению не мешают гидразин, ТМТ, диметиламин с концентрацией не более 1, 0,2, 0,6 мг/л соответственно [109].

В дополнение к спектрофотометрии, используется и флуориметрия. В современных методиках описывается флуориметрическое определение НДМГ в водных объектах с предварительной экстракцией получаемых гидразонов. Проведено сравнение *орто*-, *пара*- и *мета*-нитробензальдегидов и коричневого альдегида как реагента для дериватизации [110]. Показано, что минимальные пределы обнаружения НДМГ (0,001 мг/л) достигаются при использовании коричневого альдегида. Этой же группой авторов [111] предложено использование 5-фенилпентандиен-2,4-аля, что позволяет достичь предела обнаружения НДМГ на уровне 0,0004 мг/л.

Несмотря на представленную выше возможность определения гидразинов, при использовании фотометрии имеется высокая вероятность завышения результатов при анализе сложных объектов. Это возникает вследствие неспецифичности реакции альдегидов с гидразинами. Вклад в результат определения могут вносить соединения, имеющие $-NH_2$ группу, например, амины, также вступающие в реакцию с карбонильной группой. Кроме того, данные методы не позволяют одновременно определять широкий круг соединений.

1.2.2 Газовая хроматография

Газовая хроматография широко используется не только для определения экотоксикантов, но и для идентификации продуктов деградации данных соединений в объектах окружающей среды [112].

В случае гидразинов и алкиламинов, использование газовой хроматографии сталкивается с рядом трудностей, обусловленных их высокой реакционной способностью и склонностью к взаимодействиям с поверхностью капиллярной колонки, ведущим к искажению формы хроматографических пиков [113]. Напротив, компоненты, не содержащие свободных аминогрупп (гидразоны, триазолы, ДМФА, НДМА и др.), более эффективно могут быть разделены в варианте газовой хроматографии при использовании полярных неподвижных фаз [114, 115].

Для детектирования НДМГ и продуктов его трансформации применялись термоэнергетический, детектор теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный

(ПИД), электроно-захватный (ЭЗД), азотно-фосфорный (АФД) и масс-спектрометрический детекторы (МС) [116].

Наиболее эффективным для детектирования гидразинов следует признать применение масс-спектрометрии, открывающей ряд новых перспектив, связанных с высокой чувствительностью и селективностью, а также возможностью идентификации неизвестных компонентов.

Так, в работе [117] представлен подробный обзор, посвященный применению масс-спектрометрии в сопровождении ракетно-космической деятельности. Авторами показано, что газовая хромато-масс-спектрометрия применяется не только для определения гидразинов, но и для идентификации продуктов деградации высокотоксичных компонентов ракетного топлива. На рис. 1.6 приведена хроматограмма экстракта модельного водного раствора НДМГ, хранившегося в течение 1 года.

Газовая хроматомасс-спектрометрия также использовалась в работах [51, 52] для идентификации продуктов трансформации в модельных сорбентах. Образующиеся соединения смывались с твердой фазы водой или органическими растворителями. Полученные экстракты анализировались методом ГХ-МС.

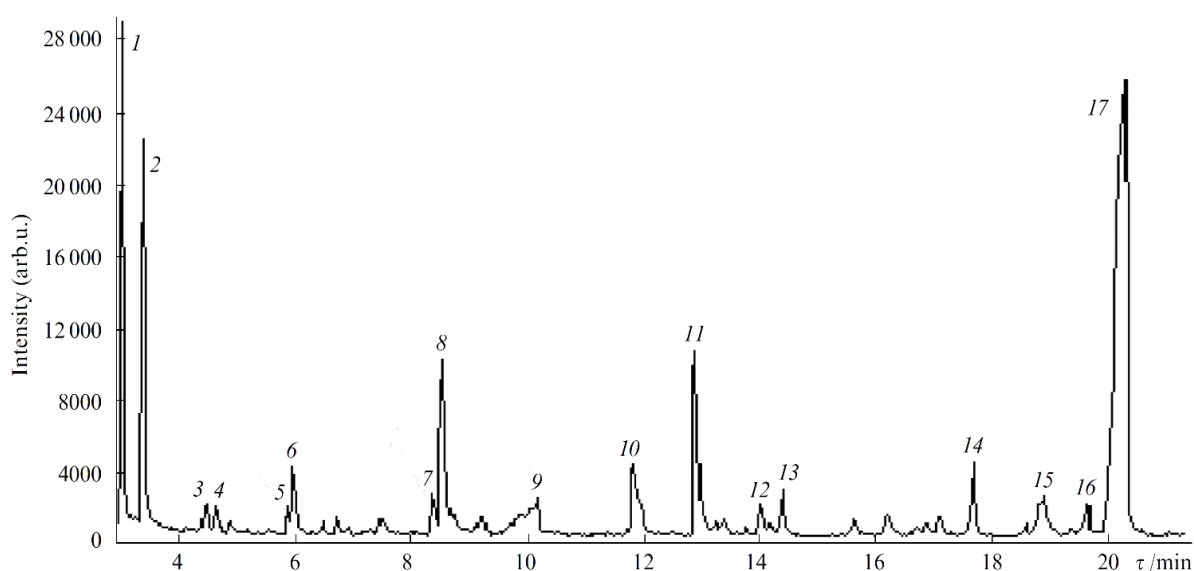


Рисунок 1.6. Хроматограмма модельного водного раствора НДМГ, где 1 - диметилгидразон ацетальдегида, 2 - диметилгидразон ацетона, 3 - *N*-нитрозодиметиламин, 4 - диметиламиноацетонитрил, 5 - 1-метил-*1H*-пиразол, 6 - *N,N*-диметилформамид, 7 - ацетон азин, 8 - 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол, 9 - гуанидин, 10 - диметилтриазол, 11-16 - не идентифицированы, 17 - бис(диметилгидразон) глиоксаля [117]

Группой исследователей из Казахстана предложен интересный подход к изучению круга веществ, образующихся при попадании ракетного топлива на основе НДМГ в песчаные почвы [36, 118]. Авторами предложено использование предварительного концентрирования образца с помощью твердофазной микроэкстракции из паровой фазы (HS-SPME) для последующего анализа методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Показано, что наилучшие результаты по извлечению достигаются на биполярном волокне с привитой карбоксен/полидиметилсилоксановой фазой. Для перевода аналитов из почвы в газовую фазу, образец нагревался до 50°C. Путем сравнения полученных масс-спектрометрических данных с библиотечными, с высокой степенью совпадения (более 85%) идентифицировано более 30 соединений, отнесенных к продуктам деградации 1,1-диметилгидразина.

В последующем данный подход был использован для определения ряда продуктов трансформации как в водных объектах, так и в почвах [119, 120], при этом достигается чувствительность на уровне нескольких единиц мкг/л (мкг/кг). Повышение селективности такого определения возможно за счет применения тандемного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций [119], в снижение пределов обнаружения – использование вакуумирования образца при ТФМЭ [121].

Тем не менее, использование экстракционных методов и низких температур, как в случае с технологией HS-SPME, не позволяет извлекать все образующиеся вещества, особенно это касается компонентов, связанных с матрицей почвы. Проблема извлечения НДМГ, как и продуктов его деградации, заключается в возможности окисления на воздухе в процессе экстракции, что может приводить к получению ошибочных данных по компонентному составу.

Помимо возможности идентификации неизвестных компонентов, газовая хроматография широко применяется для определения компонентов высокотоксичного ракетного топлива и некоторых продуктов их трансформации. В табл. 1.8 приведены газохроматографические методы определения НДМГ и продуктов его трансформации.

Из представленных данных видно, что масс-спектрометрия имеет большие перспективы в определении экотоксикантов различного класса. Тем не менее, высокая чувствительность анализа при использовании масс-спектрометров с одноквадрупольными масс-анализаторами достигается лишь за счет использования дополнительных этапов предварительного концентрирования образцов, таких как твердофазная экстракция (как в случае с НДМА [122, 123]) или твердофазная микроэкстракция [119, 121].

Таблица 1.8. Методы определения НДМГ и продуктов его трансформации с использованием техники газовой хроматографии

Компонент	Дериватизирующий агент	Детектор	Предел обнаружения	Объект	Источник
Гидразин	<i>орто</i> -фталевый альдегид	МС	0,01 мкг/л	вода	[124]
Гидразин	Ацетон	Термо	2 мкг/л	воздух	[125]
МГ		энергетический	2 мкг/л		
НДМГ		МС	2 мкг/л		
НДМГ	Ацетон	МС	-	воздух	[126]
НДМГ	4-нитро-бензальдегид	АФД	0,03 мкг/л	вода	[127]
НДМГ	4-нитро-бензальдегид	МС	4 мкг/л	почва	[128]
НДМГ	4-нитро-бензальдегид	АФД	3 мкг/кг	почва	[129]
		ПВД	10 мкг/кг		
НДМГ	пентафторбензоилхлорид	МС	8 мкг/кг	почва, вода	[130]
		МС	5 мкг/л		
ДМФА	Не требуется	МС	0,02 – 7,1 мкг/л	Вода	[119, 121, 131, 132]
1-метил-1,2,4-триазол	Не требуется	МС	0,02 – 0,1 мг/кг	почва	[133, 134]
1-метил-1,2,4-триазол	Не требуется	МС	0,05 – 0,4 мкг/л	вода	[119, 121]
ДМГМк	Не требуется	МС	0,02 мг/кг	почва	[134]
ДМГМк	Не требуется	МС	0,9 – 70 мкг/л	вода	[119, 121]
НДМА	Не требуется	МС и МС/МС	≤ 0,002 – 20 мкг/л	вода	[119, 121-123, 135, 136]
1-Метил- <i>НН</i> -имидазол	Не требуется	МС и МС/МС	0,09 – 3 мкг/л	вода	[119, 121]
<i>НН</i> -пиразол	Не требуется	МС и МС/МС	0,01 – 1,2 мкг/л	вода	[119, 121]
Пиразин	Не требуется	МС и МС/МС	0,0004 – 0,09 мкг/л	вода	[119, 121, 137]
1-Метил- <i>НН</i> -пиразол	Не требуется	МС и МС/МС	0,0005 – 0,005 мкг/л	вода	[119, 121]
Пиридин	Не требуется	МС и МС/МС	0,001 – 16 мкг/л	вода	[119, 137-139]

Повышение чувствительности и селективности анализа таких сложных матриц, как экстракты почв с высоким содержанием органического вещества, возможно за счет применения тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В литературе только начинают появляться данные по определению продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методом ГХ-МС/МС. Например, показана возможность определения *N*-нитрозодиметиламина в водных объектах в режиме мониторинга заданных реакций при содержаниях от 0,28 нг/л с применением предварительного концентрирования в 550 раз на углеродном сорбенте [140].

Низкие пределы обнаружения достигаются и при детектировании целевых компонентов в режиме высокого разрешения, позволяющего эффективно устранять фоновый шум, при этом достигается чувствительность для *N*-нитрозодиметиламина, составляющая 2,8 нг/л [141].

1.2.3 Жидкостная хроматография

Широко распространенным методом определения гидразинов и некоторых продуктов их окислительной трансформации является жидкостная хроматография. Наиболее часто применяются такие варианты, как ионная (ИХ), ион-парная (ИПХ), нормально-фазовая (НФ), обращенно-фазовая (ОФ) хроматография.

Таблица 1.9. ВЭЖХ методы определения гидразинов в объектах окружающей среды с предколоночной дериватизацией

Компонент	Реагент, параметры	Исследуемый объект	Параметры ВЭЖХ анализа	Предел обнаружения	Источник
Гидразин	Бензальдегид, сорбция на Amberlite XAD-2, экстракция ДМФА в течение 30 минут.	Воздух	ОФ ВЭЖХ-СФД, Waters Radial-ПАК А С18. ПФ: Метанол (90%) – вода (10%). Длина волны – 313 нм.	5 мкг /м ³	[143]
Гидразин НДМГ	4-хлоро-5,7-динитробензофуразан, сорбция, экстракция метанолом и ацетонитрилом	Воздух	ОФ ВЭЖХ-СФД, Hypersil ODS. Градиентный режим, компоненты ПФ: 0,02 М фосфатный буферный раствор рН 2,5 и ацетонитрил. Длина волны – 420-630 нм.	0,01 мг/м ³ 0,015 мг/м ³	[144]
Гидразин	4-хлоро-5,7-динитробензофуразан, 20 мин при комнатной температуре, рН = 2, экстракция	Вода	ОФ ВЭЖХ-СФД, Hypersil ODS. ПФ: ацетонитрил (85%) – 0,02 М фосфатный буферный раствор рН 3,5-4,0 (15%). Длина волны – 530 нм.	0,05 мкг/л	[145]
Гидразин НДМГ	Салициловый альдегид, 20 мин, 60°С.	Вода	ОФ ВЭЖХ-СФД, μBondapak С18 ПФ: 52% ацетонитрила – 48% КН ₂ РО ₄ . Длина волны – 254 нм.	2 мг/л 5 мг/л	[146]
НДМГ	4-хлоро-5,7-динитробензофуразан, 15 мин при комнатной температуре	Вода	ОФ ВЭЖХ-СФД, Hypersil ODS. Градиентный режим, компоненты ПФ: фосфатный буферный раствор рН 4,05 и метанол. Длина волны – 420 нм.	3 мкг/л	[147]

Компонент	Реагент, параметры	Исследуемый объект	Параметры ВЭЖХ анализа	Предел обнаружения	Источник
НДМГ	4-нитробензальгид, 20 мин при 75°C, pH 5,4	Вода	ОФ ВЭЖХ-СФД, Zorbax Eclipse XDB-C18. ПФ: 50% 50 мМ ААБР – 50% ацетонитрил. Длина волны – 390 нм.	0,5 мкг/л	[148]
ММГ НДМГ	Глиоксаль, 20 мин при комнатной температуре, pH 3,5	Вода	ОФ ВЭЖХ-СФД, Zorbax SB-C18. ПФ: 95% 20 мМ фосфатный буферный раствор pH 3,5 – 5% ацетонитрила. Длина волны – 305 нм	0,50 мкг/л 0,25 мкг/л	[149]
Гидразин ММГ НДМГ	Нафталин-2,3-диальдегид, 10 мин при комнатной температуре, pH 9,0	Вода	ОФ ВЭЖХ-ФЛД, Zorbax Eclipse AAA. Градиентный режим, компоненты ПФ: 0.1% H ₃ PO ₄ pH 2,5 и ацетонитрил. Длина волны возбуждения – 273 нм, испускания – 500 нм.	0,05 мкг/л 0,05 мкг/л 1 мкг/л	[150]
НДМГ	4-нитробензальдегид, 15 мин при 70°C, pH 5,4, ТФЭ со сменой растворителя	Почва	НФ ВЭЖХ-СФД. Silasorb 300. ПФ: 92,5% гексан – 7,5% этилацетат. Добавка в ПФ бензойной кислоты - 1000 мг/л. Длина волны – 353 нм.	3 мкг/л	[151]

Ввиду высокой полярности гидразинов и некоторых продуктов их трансформации прямое определение исследуемых соединений возможно при использовании таких хроматографических режимов как ионная и ион-парная хроматография.

Нормально-фазовая хроматография для определения гидразинов практически не используется. Данный факт может обуславливаться сложностью воспроизводимого проведения анализа за счет динамической модификации неподвижной фазы водой, содержащейся в элюенте как примесь [142]. Для определения в данном режиме также требуется смена водного растворителя образца на органический. Таким образом, НФ ВЭЖХ не может конкурировать с другими вариантами хроматографического разделения.

Для применения самого распространенного и доступного вида хроматографии – обращенно-фазовой, необходима предварительная дериватизация, которая позволяет не только получать слабополярные производные, удерживаемые сорбентами с фазой C18, но и придавать специфические свойства анализам, с помощью которых их можно детектировать различными методами (спектрофотометрия, флуориметрия и др.). В табл. 1.9 приведены примеры применения ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией для определения гидразинов в объектах окружающей среды.

Несмотря на высокую чувствительность, достигаемую с применением реакционной хроматографии, данный подход имеет ряд трудностей, в первую очередь связанных с появлением дополнительных операций пробоподготовки, что ведет к усложнению и увеличению продолжительности эксперимента.

Во-вторых, усложнение анализа повышает вероятность потери целевых компонентов. Еще одной сложностью в дериватизации гидразинов может являться выпадение в осадок слабополярного продукта реакции при высоких концентрациях анализа в водных средах, что требует предварительной смены растворителя.

Наиболее перспективные результаты получены с использованием дериватизации глиоксалем, позволяющей достичь пределов обнаружения на уровне десятых долей мкг/л. Однако, применение глиоксаля в качестве дериватирующего агента [149] является не совсем оправданным для мониторинга ракетно-космической деятельности ввиду того, что получаемый *моно*-диметилгидразон глиоксаля сам может выступать продуктом трансформации НДМГ в окружающей среде. При образовании данного гидразона возможно наличие побочного продукта – *бис*-диметилгидразона глиоксаля, обнаруженного авторами среди продуктов деградации в работе [117] в водном растворе (рис. 1.6). Данные компоненты могут вносить определенную ошибку при анализе объектов, загрязненных ракетным топливом, за счет возможности совместного извлечения гидразинов и гидразонов. Наличие двух реакционных центров как у глиоксаля,

так и у гидразина может приводить к реакции полимеризации с получением соответствующего продукта. Остановка реакции полимеризации возможна за счет присоединения на концевые альдегидные группы полимера НДМГ или МГ, что может привести к получению заниженных результатов анализа.

Как было сказано выше, прямое определение НДМГ возможно с использованием разделения в режиме ионной и ион-парной хроматографии. Следует отметить, что в литературе встречаются данные по анализу гидразинов без дериватизации на обращено-фазовых сорбентах. Так, в работе [152] показана возможность одновременного определения НДМГ, МГ, СДМГ и Г. В качестве элюента авторы использовали водный раствор KNO_3 (0,1M)/ Na_2HPO_4 (0,01M) с pH 7, детектирование осуществляли на стеклоуглеродном рабочем электроде. Несмотря на недостаточное разделение и низкие факторы удерживания исследуемых компонентов, авторами достигнут предел обнаружения для НДМГ равный 0,03 мг/л. Удерживание гидразинов в данном режиме может быть обусловлено взаимодействием данных компонентов с неэндкеппированными силанольными группами сорбента.

Применение ионной хроматографии для разделения гидразинов началось в 80-х годах XX века. Авторами [153] предложено использование для этой цели колонки Aminex A-5, заполненной полимерным сульфокатионообменным сорбентом. В качестве подвижной фазы выступал 0,05M боратный буферный раствор с pH 8,9. Амперометрическое детектирование проводилось на стеклоуглеродном рабочем электроде с Ag/AgCl электродом сравнения при потенциале +1,0 В. С использованием данного подхода авторам удалось достичь предела определения 0,8, 0,17 и 0,08 мг/л для Г, МГ и НДМГ соответственно.

В 1996 году опубликована методика, используемая вооруженными силами США для определения гидразина, метилгидразина и несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды [154]. В работе применялась колонка Hamilton PRP-X200, наполненная сульфированной полимерной фазой. Элюирование проводили 0,005M водным раствором KH_2PO_4 с добавкой 6% ацетонитрила. Авторами использовался постколоночный перевод катионной формы гидразинов в нейтральную путем добавки щелочи в элюент. Детектирование осуществляли на золотом рабочем электроде с Ag/AgCl электродом сравнения в импульсном режиме, положительно влияющем, по утверждению авторов, на воспроизводимость каждого определения. Диапазон определяемых концентраций гидразинов составил 0,15-50 мг/л для водных объектов и 0,15-50 мг/кг для почв.

Наибольших успехов в данной области удалось добиться специалистам Аналитического центра Московского государственного университета, занимающимся проблемами определения компонентов ракетного топлива более 15 лет. Коллективом под руководством чл. -кор. РАН, проф. О.А. Шпигуна проведено изучение поведения 1,1-диметилгидразина и некоторых продуктов его трансформации на обращено-фазовых сорбентах в режиме ион-парной хроматографии [155]. Авторами показано, что разделение возможно при использовании алкилсульфонатов в качестве ион-парных агентов, при этом отмечено, что чем больше алкильная цепочка, тем большие времена удерживания достигаются. На факторы удерживания также оказывают влияние такие параметры, как природа неподвижной фазы, добавка органического модификатора, концентрация буферного раствора, рН среды и другие. В другой работе проведена оценка метрологических характеристик определения НДМГ, ММГ, Г, НДМА и ТМТ в режиме ион-парного разделения [156]. Использование амперометрического детектирования позволило достичь пределов обнаружения для гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина и 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена равных 0,3, 0,7, 0,8 и 1,2 мкг/л соответственно, а также 7 мкг/л для *N*-нитрозодиметиламина, при использовании спектрофотометрического детектирования и вводе 100 мкл образца в хроматографическую систему.

Несмотря на достигнутые результаты разделения и низкие пределы обнаружения, применение ион-парной хроматографии имеет ряд недостатков, к которым, в первую очередь, относятся необходимость длительного уравнивания хроматографической системы, сложность удаления ион-парного реагента с сорбента, отсутствие возможности градиентного элюирования [157, 158].

В данном аспекте, учитывая перечисленные недостатки ион-парного режима, доминирующее положение при определении гидразинов занимает ионная хроматография. Специалистами Аналитического центра МГУ проведен широкий круг исследований по применению ионной хроматографии при анализе компонентов высокотоксичных компонентов ракетного топлива. Так, в работе [159] изучено влияние состава элюента на удерживание гидразинов при использовании сульфокатионообменного сорбента Nucleosil SA. При этом максимальная эффективность разделения и площадь пиков достигается при использовании 50 мМ раствора ацетата аммония с рН 5,3-5,9. Оптимальное значение потенциала рабочего стеклоглеродного электрода находится в диапазоне 1,0-1,4 В. Использование ионной хроматографии с амперометрическим детектированием позволяет достичь пределов обнаружения в водных объектах 0,2, 0,5 и 1 мкг/л для гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина соответственно [159]. Применение

предварительного on-line динамического сорбционного концентрирования по механизму ионного обмена на картриджах с сорбентом Nucleosil SA с последующим ионохроматографическим анализом позволяет достичь предела обнаружения 1,1-диметилгидразина на уровне 0,02 мкг/л при обработке 100 мл образца [160].

Новейшей альтернативой имеющимся методам ВЭЖХ разделения является гидрофильная хроматография, применяемая для разделения сильнополярных компонентов [161]. Использование в режимах HILIC элюентов, содержащих большое количество органического растворителя (до 97%), благоприятно сказывается на возможности стыковки хроматографии и масс-спектрометрии. К настоящему времени в литературе имеется лишь две публикации, посвященных применению гидрофильной хроматографии для определения гидразинов и родственных соединений [162, 163], в которых показана возможность разделения таких аналитов в режиме HILIC. Проведено сравнение сорбентов для HILIC хроматографии различных производителей и установлено, что эффективного разделения позволяет добиться цвиттерионная неподвижная фаза (ZIC HILIC), представляющая из себя сочетание внутреннего четвертичного аммониевого катиона и наружной отрицательно заряженной сульфогруппы, разделенных тремя метиленовыми группировками. Из-за применения азотчувствительного детектора авторы [162] ограничивались использованием спиртов (метанол, этанол, изопропанол) в качестве органического компонента элюента, что не характерно для режимов HILIC [164], а использование трифторуксусной кислоты как добавки для создания низких pH, может приводить к ион-парным взаимодействиям и уменьшать времена удерживания на гидрофильном сорбенте.

Развитие хроматографических методов определения гидразинов и родственных соединений связано не только с совершенствованием процессов разделения аналитов, но также внедрением в аналитическую практику методов высокочувствительного и высокоселективного детектирования. Как показано выше, минимальные пределы детектирования достигаются использованием электрохимического детектирования, который в свою очередь имеет ряд трудностей, заключающихся в низкой селективности, в невозможности определения веществ, которые не окисляются на электроде, а также в возможности перегрузки детектора при анализе сложных матриц. В связи с этим особое внимание следует уделить применению масс-спектрометрического детектирования, характеризующегося как высокой чувствительностью, так и высокой селективностью по отношению к определяемым компонентам.

В литературе имеется ряд работ, посвященных применению метода ВЭЖХ-МС для определения гидразинов в объектах окружающей среды. Изучению возможности

применения данного подхода с целью идентификации продуктов трансформации НДМГ в сложных матрицах, к которым относятся почвы, посвящена диссертация И.А. Родина [165]. Помимо идентификации, специалистами Московского государственного университета разработан ряд подходов к хроматомасс-спектрометрическому определению 1,1-диметилгидразина и родственных ему соединений (табл. 1.10).

Ввиду низких молекулярных масс (менее 200 Да) как компонентов ракетного топлива, так и продуктов их деградации, а также использования буферов для ионохроматографического разделения компонентов применение одноквадрупольных масс-анализаторов для масс-спектрометрического детектирования имеет ряд трудностей, таких как подавление ионизации аналитов в источнике ионов масс-спектрометра, высокий уровень шума за счет мешающего влияния не только матрицы, но и компонентов подвижной фазы и др.

Весьма необычный и оригинальный подход предложен А.К. Буряком с соавторами [166], применившими сочетание жидкостной хроматографии с МАЛДИ-масс-спектрометрией для определения 1,1-диметилгидразина в воде в виде производных с изотиоцианатами.

Таблица 1.10. Методы ВЭЖХ-МС определения гидразинов и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды

Соединение	Параметры анализа	Объект	ПО	Источник
Гидразин Метилгидразин НДМГ ТМТ НДМА ДМА	Катионо-обменная колонка Nucleosil 5 SA, 2 × 150 мм, 5 мкм. Изократический режим. Элюент: 40 мМ ацетата аммония (pH = 5,5) с 20% ацетонитрила. Ввод 100 мкл.	Вода	0,07 мг/л 0,03 мг/л 0,012 мг/л 0,02 мг/л 0,02 мг/л 0,02 мг/л	[167]
ДМГМК МТ Метилгидразин НДМГ ДМА Триметилгидразин Диметилгуанидин	Ион-парный режим. Колонка Synergi Hydro RP. Градиентное элюирование. Компоненты подвижной фазы: вода, ацетонитрил, 2 мМ перфлюорооктаноат, 400 мМ ацетатного буфера (pH = 5,7).	Вода	0,12 мг/л 0,05 мг/л 1,2 мг/л 2 мг/л 0,2 мг/л 0,8 мг/л 0,2 мг/л	[167]
ДМГМК МТ ДМГу ДМА	Колонка Nucleosil 5 SA, 2 × 150 мм, 5 мкм. Градиентное элюирование. Компоненты подвижной фазы: 50 мМ ацетатного буфера (pH = 5,4) и ацетонитрил. Ввод 50 мкл.	Почва	0,004 мг/кг 0,15 мг /кг 0,02 мг/кг 0,1 мг/кг	[168]

Применение данного подхода позволяет надежно идентифицировать НДМГ в исследуемых образцах (пределы обнаружения находятся в диапазоне 3-5 мкг/л, в зависимости от дериватирующего агента), но существенно усложняет процесс пробоподготовки, продолжительность и стоимость анализа.

Повышение чувствительности и селективности анализа таких сложных матриц, как экстракты почв с высоким содержанием органического вещества, возможно за счет применения тандемной масс-спектрометрии.

В литературе имеется лишь одна работа, посвященная определению гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с использованием техники жидкостной тандемной хроматомасс-спектрометрии [169], при этом объектом исследования являлась кровь крыс. Авторы применяли известный подход получения производных с 2-нитробензальдегидом с целью снижения полярности гидразинов и получения возможности разделения на октацецильном сорбенте. Повышение молекулярной массы аналитов открывает возможность детектирования с использованием тандемного масс-спектрометра. Достижимые пределы обнаружения составляют 1, 10 и 10 мкг/л для гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина соответственно.

Помимо работы [169], тандемная масс-спектрометрия применяется для определения таких продуктов трансформации НДМГ, как нитрозодиметиламин, 1,2,3-триазол и тетраметилтетразен. При этом для НДМА достигается предел обнаружения на уровне 3 мкг/л [170, 171], а для триазола - 5 мкг/л [172, 173] в водных образцах. Разделение в режиме хроматографии гидрофильных взаимодействий на силикагелевой неподвижной фазе с тандемным масс-спектрометрическим детектированием позволило достичь ПО на уровне 1 мкг/л в плазме крови [174].

Еще один оригинальный подход к идентификации новых продуктов трансформации НДМГ в емкостях для хранения сточных вод, содержащих ракетное топливо, был предложен группой исследователей под руководством чл. -кор. РАН А.К. Бурыка [175]. Он основан на предварительном хроматографическом разделении компонентов на октацецильной неподвижной фазе с последующим детектированием с использованием квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения. Данные об элементном составе обнаруженных продуктов, а также их спектры диссоциации, активированной соударениями, позволили предварительно идентифицировать соединения как производные 1,2,4-триазола. Предложенные структуры (рис. 1.7) подтверждались методом ЯМР после препаративного хроматографического выделения.

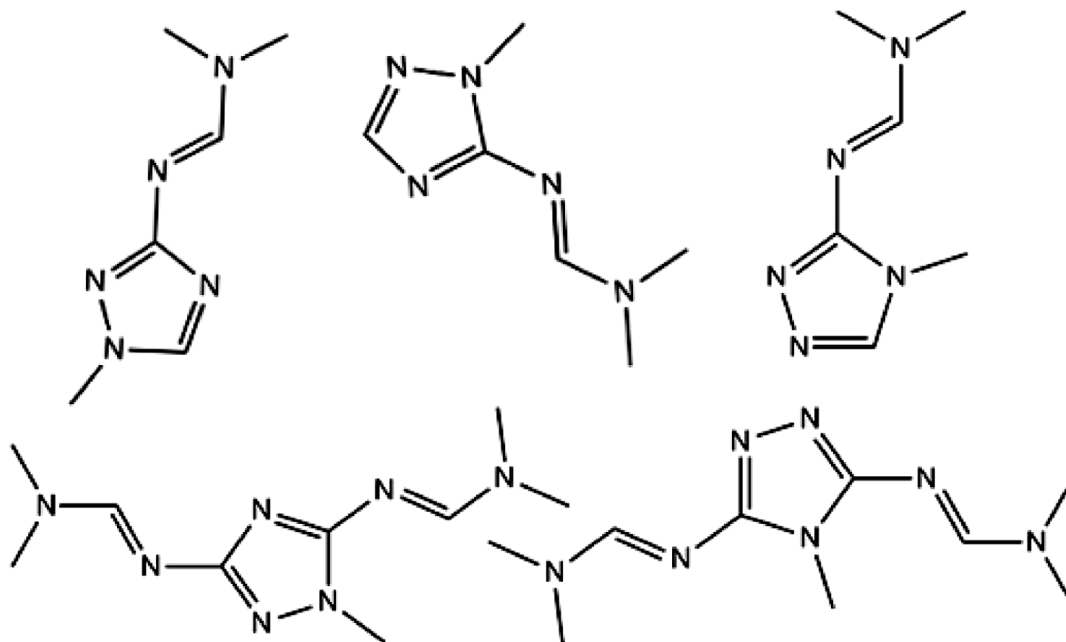


Рисунок 1.7. Структурные формулы продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, обнаруженных методом ВЭЖХ-МСВР и ЯМР [175]

Помимо этого, была изучена цитотоксичность идентифицированных изомеров. Полученные результаты демонстрируют схожую с НДМГ токсичность, а в некоторых случаях превышающую ее [175].

1.2.4 Методы извлечения из почв НДМГ и продуктов его трансформации

Ключевым моментом при определении НДМГ и его производных в почвах является пробоподготовка, которая должна обеспечивать максимально полное и селективное извлечение аналитов из твердой фазы, а также совместимость с последующим хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим анализом. На территории Российской Федерации действует три нормативных документа, регулирующие определение подвижных форм 1,1-диметилгидразина в почвах: методические указания Минздрава [176], предусматривающие получение кислотной вытяжки из почвы с последующим ее подщелачиванием и отгонкой НДМГ с водяным паром; руководящий документ Росгидромета [177], в соответствии с которым отгонка производится непосредственно из почвы в слабощелочной среде и в присутствии сульфида натрия в качестве восстановителя, предотвращающего окислительную деградацию аналита; методика выполнения измерений, разработанная специалистами Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова [178], включающая разложение минеральной

составляющей почвы 40% раствором гидроксида натрия и перегонку в присутствии Na_2S . Применение концентрированной щелочи позволяет проводить разложение минеральной составляющей почв, что позволяет извлекать и химически сорбированный НДМГ почвой [179].

В работе [180] проведено сравнение эффективности указанных подходов для извлечения 1,1-диметилгидразина из почв с содержанием органических веществ менее 5% (песчаные и дерново-подзолистые почвы, характерные для районов падения космодрома «Байконур»), при этом показано, что наиболее полное извлечение (до 97%) демонстрирует методика, основанная на отгоне НДМГ в присутствии 40% щелочи. Следует отметить отсутствие данных о применимости описанных подходов для почв с высоким содержанием органического вещества.

Для определения продуктов трансформации НДМГ также применяются экстракционные методы. Так, для извлечения ДМФА из донных отложений используется очищенная вода, с последующим концентрированием экстракта на патронах для ТФЭ с октадецильной фазой и активированным углем (соединены последовательно) в качестве сорбента. Применение твердофазной экстракции позволяет не только повысить чувствительность определения, но и провести смену растворителя (с воды на метанол), что положительно сказывается на разделении в режиме газовой хроматографии. При этом степень извлечения диметилформамида составляет 95%. [131].

В работе Б. Кенесова [133] предложен подход для определения 1-метил-1,2,4-триазола в песчаных почвах. Методика заключается в предварительной экстракции целевого компонента из 20 г. образца 70 мл ацетона в аппарате Сокслета в течение 1 часа при температуре 75°C . Полученный экстракт упаривается до объема 1,0-1,5 мл после чего проводят газохроматографический анализ. Степень извлечения МТ составляет 80 – 95%.

Аналогичный подход предложен А.Д. Смоленковым при определении диметилгидразида муравьиной кислоты и 1-метил-1,2,4-триазола методом ГХ-МС [134]. Образец почвы экстрагировался метанолом в аппарате Сокслета 8 часов, полученный экстракт высушивался под вакуумом. Сухой остаток растворялся в 2 мл метанола. Степень извлечения при использовании данного подхода составляет более 95%. Помимо экстракции по Сокслету, авторами проведена оценка возможности применения экстракции органическими растворителями при обработке ультразвуком в течении 20 минут. Среди органических растворителей исследовались метанол, ацетонитрил, дихлорметан и ацетон. Показано, что максимальное извлечение достигается экстракцией метанолом, но степени извлечения не превышают 60 - 70%, а увеличение времени обработки не приводит к повышению эффективности.

Этим же коллективом авторов изучено извлечение из почв таких продуктов трансформации НДМГ как 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, диметилгуанидин и диметиламин при ультразвуковом воздействии [168]. Показано, что применение органических растворителей не позволяет добиться приемлемой эффективности экстракции, особенно это касается ДМГУ и диметиламина, максимальное извлечение которых не превышает 15 и 5% соответственно при экстракции метанолом. С целью интенсификации процесса, предложено использование буферных растворов в качестве экстрагентов. Установлено, что применение 1М аммонийно-ацетатного буферного раствора, содержащего 1 М KCl, с pH 10 позволяет достичь извлечения для МТ, ДМГУ и ДМА равного 91, 102 и 85% соответственно.

Помимо перечисленных выше гидразинов и продуктов их трансформации, в литературе уделяется внимание и извлечению наиболее токсичного их представителя – *N*-нитрозодиметиламина. Для этого используется отгонка с паром, при этом минимальная определяемая концентрация составляет 50 мкг/кг почвы [181]. Помимо дистилляции, применение находит метод жидкостной экстракции [182]. Для этого образец почвы экстрагируется в течении 30 мин 0,5М соляной кислотой, содержащей сульфат аммония. Экстракт разбавляют равным объемом дихлорметана, тщательно перемешивают и после расслаивания жидкостей отбирают органический слой. После упаривания под вакуумом в 200 раз экстракт вводится в хроматографическую систему. Степень извлечения НДМА находится в диапазоне 45 – 83%.

Следует отметить, что в литературе не встречается универсального подхода, позволяющего получать вытяжки из почв для последующего хроматографического или хроматомасс-спектрометрического определения широкого круга продуктов трансформации НДМГ. В качестве альтернативного имеющимся подходам можно рассматривать ускоренную экстракцию субкритическими растворителями (экстракцию под давлением, ASE), характеризующуюся экспрессностью процедуры экстракции, автоматизацией процесса, возможностью сочетания с широким кругом растворителей, использованием инертной атмосферы при проведении процесса, что предотвращает протекание возможных процессов окисления [183]. Данный метод успешно использовался группами авторов для извлечения таких приоритетных органических поллютантов из почв, как полициклические ароматические углеводороды, пестициды, хлорфенолы, фталаты и других [184-186]. В литературе имеется лишь одна работа, посвященная ASE экстракции соединений, относящихся к продуктам трансформации несимметричного диметилгидразина. Авторами [187] изучено извлечение нитрозодиметиламина из глинистых почв, при этом в качестве экстрагента использовалась смесь дихлорметана с

ацетоном в соотношении 75:25 соответственно при 120°C. При этом эффективность экстракции варьируется в диапазоне 20 – 76%. Концентрирование полученных почвенных вытяжек под вакуумом позволяет достичь пределов обнаружения для НДМА ниже 1 мкг/кг образца.

Несмотря на перспективность данного метода для извлечения из почв гидразинов и продуктов их трансформации, в литературе не встречаются работы, посвященные применению экстракции под давлением для подготовки проб, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности.

1.3 Выводы

1,1-диметилгидразин является высокотоксичным и крайне реакционноспособным соединением, при деградации которого может образовываться широкий круг не менее токсичных соединений. Наиболее острой является проблема загрязнения такими поллютантами почв территорий, используемых для приема отработанных частей ракетной техники, и, в первую очередь, почв с высоким содержанием органического вещества. Существующая система экологического мониторинга ракетно-космической деятельности российских космодромов несовершенна и основывается на использовании устаревших методик, ориентированных на определение узкого круга экотоксикантов. Предлагаемые методы ликвидации несимметричного диметилгидразина опираются на постулирование простых схем его окислительных превращений, а эффективность детоксикации оценивается лишь по остаточному количеству НДМГ и ограниченного круга других азотсодержащих соединений. Учитывая сложность процессов превращения 1,1-диметилгидразина, их дальнейшие исследования должны основываться на высокоэффективных методах нецелевого скрининга большого количества низкомолекулярных азотсодержащих соединений, присутствующих в широком диапазоне концентраций. Совершенствование системы мониторинга экологических последствий РКД, способов ликвидации токсичных компонентов ракетного топлива, а также понимание механизмов и путей трансформации невозможно без создания новых аналитических подходов к определению НДМГ и широкого круга его деградации в различных объектах окружающей среды.

Современный уровень исследований в области аналитической химии гидразинов подразумевает активное внедрение методов, основанных на сочетании хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием. Анализ литературы показал, что для решения всего комплекса задач, связанных с характеристикой поведения высокотоксичных компонентов ракетного топлива в объектах

окружающей среды и определением максимально широкого круга продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина необходимо использование сочетание методов жидкостной и газовой хроматомасс-спектрометрии. Первая позволяет определять гидразины и некоторые другие соединения без предварительной дериватизации. Второй метод открывает широкие возможности для определения широкого круга летучих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, а также идентификации неизвестных компонентов за счет применения стандартных условий ионизации и наличия обширных библиотек масс-спектров. Наилучшие результаты демонстрирует тандемная масс-спектрометрия с применением масс-спектрометров с тройным квадруполом, позволяющая эффективно элиминировать матричные эффекты и достигать чрезвычайно низких пределов обнаружения. Это убедительно продемонстрировано в литературе для некоторых соединений, относящихся к компонентам ракетного топлива и продуктам их трансформации. В то же время имеются лишь единичные публикации, посвященные применению методов ГХ-МС/МС и ВЭЖХ-МС/МС с предварительной дериватизацией для определения гидразинов, а работ по прямому определению таких соединений нет.

Существенными перспективами для характеристики образующихся продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина обладает масс-спектрометрия высокого разрешения, позволяющая проводить одновременный целевой и нецелевой скрининг большого количества азотсодержащих соединений в широком диапазоне концентраций. Получаемая с помощью таких методов информация (точные массы, элементные составы, изотопные распределения родительских ионов и ионов-продуктов) позволяют устанавливать структуры неизвестных ранее продуктов трансформации НДМГ, в том числе тех, для которых отсутствуют данные в различных масс-спектрометрических библиотеках.

Наряду с разработкой методов определения и идентификации, остро стоит проблема извлечения широкого круга целевых компонентов из почв с получением экстрактов, пригодных непосредственно для масс-спектрометрического анализа. Описанные в литературе классические подходы, основанные на применении ультразвуковой экстракции, а также экстракции по Сокслету являются крайне длительными и трудоемкими, а в ряде случаев и малоэффективными. В данном направлении наиболее перспективным является использование технологии ускоренной экстракции различными растворителями при повышенном давлении, позволяющей интенсифицировать процессы массообмена, сокращая время пробоподготовки на порядки. Сочетание такого метода с быстрым хроматомасс-спектрометрическим анализом

открывает возможности для создания комплекса методик экспрессного определения экотоксикантов, связанных с ракетно-космической деятельностью.

Помимо разработки методик определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации, большое значение имеет разработка эффективных методов ликвидации непригодного к использованию ракетного топлива, а также детоксикации загрязненных несимметричным диметилгидразином сточных вод и почв. Существующие методы, основанные на использовании окислителей, постулируют простые схемы превращения НДМГ, а оценка эффективности применяемых реагентов учитывает контроль крайне ограниченного перечня продуктов. В данном аспекте важной является задача характеристики круга образующихся соединений в зависимости от используемого окислителя с использованием наиболее информативных методов масс-спектрометрии. Помимо этого, необходима разработка новых методов ликвидации 1,1-диметилгидразина, обеспечивающих высокую эффективность, экологичность проведения процесса и исключая образование побочных токсичных соединений.

ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ

Торф – уникальный композит природных высокомолекулярных соединений, представленных фульво- и гуминовыми кислотами, лигнинными веществами, а также полисахаридами [188]. За счет наличия большого количества карбонильных и карбоксильных групп лигногуминовые вещества торфа обладают способностью эффективно связывать НДМГ с образованием широкого круга соединений.

В литературных данных имеется отрывочная информация о высокой сорбционной емкости торфяных болотных почв по отношению к 1,1-диметилгидразину [56, 189], что свидетельствует об эффективном связывании гидразинов лигногуминовыми веществами. Тем не менее масштабных исследований поведения НДМГ при контакте с такими почвами не проводилось. Имеется ряд гипотез, что механизмами связывания служат как физическая сорбция, так и различные химические взаимодействия, например, с карбонильными группами биополимеров, содержащихся в почвах, приводящие к образованию гидразонов. Последние способны как к разрушению в определенных условиях с высвобождением гидразинов, так и к превращению в другие, более устойчивые продукты. Следствием всего комплекса взаимодействий является отмеченная в работе [53] возможность существования НДМГ, связанного почвой, в четырех формах: свободной, извлекаемой в мягких условиях, извлекаемой в жестких условиях и необратимо связанной. Тем не менее, адекватная оценка экологической ситуации в районах падения отработанных частей ракет-носителей и разработка методов контроля загрязненности торфяных почв компонентами ракетного топлива должны основываться на понимании процессов, протекающих в системе НДМГ-торф и, прежде всего, динамики химических превращений 1,1-диметилгидразина при контакте с почвой, влияния внешних условий на скорость сорбции и трансформации гидразинов.

2.1 Экспериментальная часть

2.1.1 Реагенты и материалы

Во всех экспериментах по изучению взаимодействия ракетного топлива с торфяными болотными почвами и калибровки ВЭЖХ систем применяли 1,1-диметилгидразин (Sigma-Aldrich, США) с содержанием основного вещества > 98% без дополнительной очистки и *N*-нитрозодиметиламин (ГСО с концентрацией 1 мг/мл, ЭАА

«Экоаналитика», Россия). Помимо этого, использовали дигидрохлорид гидразина (>98%) и метилгидразин (>98%) производства компании Sigma-Aldrich, (США).

Для приготовления подвижной фазы использовали ацетонитрил (сорт 0, Криохром, Россия), уксусную кислоту (хч, Компонент-Реактив, Россия), ацетат аммония (ACS reagent) и хлорид калия (ACS reagent), приобретенные у компании Sigma-Aldrich, (США). Во всех экспериментах применяли ультрачистую воду типа I, полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция).

Для извлечения аналитов из образцов почв использовали ацетон (осч), гидроксид натрия (осч), соляную кислоту (хч), серную кислоту (хч), аскорбиновую кислоту (хч) производства компании Компонент-Реактив (Россия), натрий сернистый 9-водный (ACS Reagent) и метанол (для ВЭЖХ) производства компании J.T.Baker (США), карбонат кальция (ACS Reagent) и гидроксид тетрабутиламмония (1М раствор в метаноле), приобретенные у компании Sigma-Aldrich (США).

2.1.2 Аналитические процедуры

Определение гидразинов проводили методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием с использованием ВЭЖХ системы LC-20 «Prominence» (Shimadzu, Япония) с электрохимическим детектором “DECADE II” (Antec Leyden, Нидерланды). Разделение осуществляли в катионной форме на колонке с сульфокатионообменным сорбентом высокой емкости Nucleosil 100-5 SA, 125 x 4,6 мм (Macherey-Nagel, Германия). В качестве элюента использовали водный буферный раствор с pH 5,4, содержащий 2 мМоль/л KCl для корректной работы хлорсеребряного электрода сравнения электрохимической ячейки детектора. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Колонку термостатировали при 35°C. Детектирование проводили в постоянноточковом режиме на стеклоглеродном рабочем электроде при потенциале + 0,800 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, имеющего потенциал + 0,400 В). Пример полученной хроматограммы представлен на рис. 2.1.

Определение НДМА проводили методом обращено-фазовой хроматографии с использованием ВЭЖХ системы «Agilent 1220 Infinity LC» (Agilent, США), оснащенной спектрофотометрическим детектором. Разделение проводили на колонке Zorbax SB-Aq, 150 x 3,0 мм, размер частиц 3,5 мкм (Agilent, США). В качестве подвижной фазы использовали водный буферный раствор, содержащий 20 мМоль/л ацетата аммония и 0,5% ацетонитрила. Скорость потока элюента 0,6 мл/мин. Колонку термостатировали при 35°C. Детектирование проводили при длине волны 240 нм.

Содержание влаги в исследуемых образцах почв и растений для пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество определяли с использованием анализатора влажности HG63 (Mettler Toledo, Швейцария).

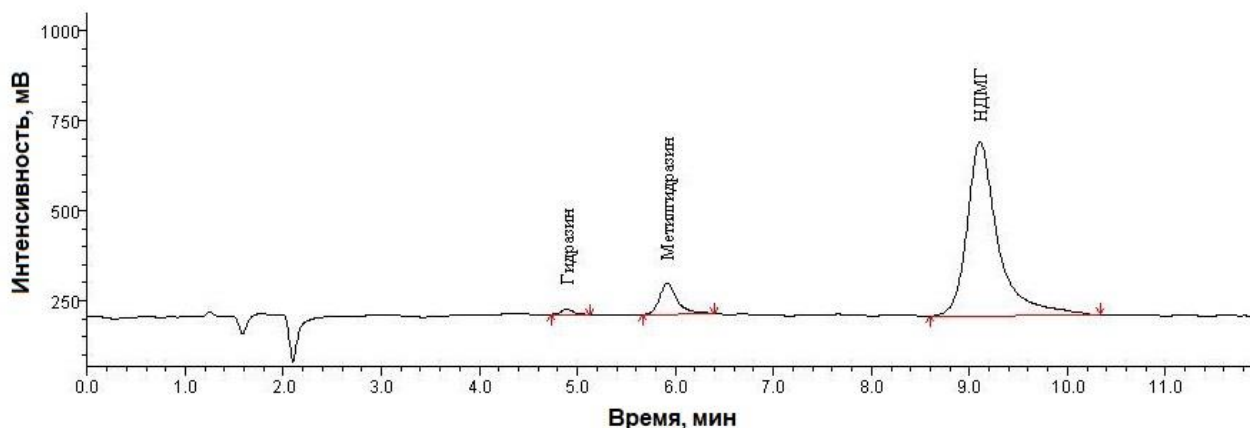


Рисунок 2.1. Пример хроматограммы при определении гидразинов в режиме ИХ-АД.

Хроматографическая колонка Nucleosil 100-5 SA, подвижная фаза 50 мМ водный ацетатный буферный раствор с рН 5,4, расход элюента 1 мл/мин

Для оценки применимости имеющихся способов пробоподготовки в навеску негагрязненного образца торфа массой около 500 г вносили заданное количество 1,1-диметилгидразина или *N*-нитрозодиметиламина (в виде свежеприготовленных растворов известной концентрации), смесь тщательно перемешивали и немедленно подвергали анализу на содержание токсикантов. Для определения НДМГ использовали три методики подготовки образцов почв к хроматографическому анализу [176–178]:

- I. К навеске образца почвы массой 50 г приливали 100 мл 1М HCl и перемешивали в течение суток. Экстракт фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». К фильтрату объемом 50 мл добавляли 6 мл 40%-го раствора NaOH и перегоняли в приемный сосуд, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.
- II. К навеске образца почвы массой 20 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), приливали 100 мл 0,04 М раствора NaOH, добавляли 10 г Na₂S•9H₂O и отгоняли 90 мл в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.
- III. К навеске образца почвы массой 5 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), приливали 50 мл 40%-го раствора NaOH, добавляли 2 г Na₂S•9H₂O и перегоняли досуха в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.

Для определения *N*-нитрозодиметиламина к навеске образца почвы массой 20 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), добавляли 40 мл раствора для отгонки, содержащего 0,02 моль/л NaOH и 4 г/л Na₂S•9H₂O. Перегоняли досуха жидкость в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄ [190].

Для проведения экспериментов по сверхкритической флюидной экстракции использовали лабораторный комплекс оборудования, состоящий из шприцевого насоса высокого давления СФЭ-400 (ИАНП РАН, Россия), блока управления, термостатируемой экстракционной стальной ячейки объемом 10 мл и системы сбора экстракта с капиллярным рестриктором (кварцевый капилляр диаметром 50 мкм), представленный на рис. 2.2 [191].

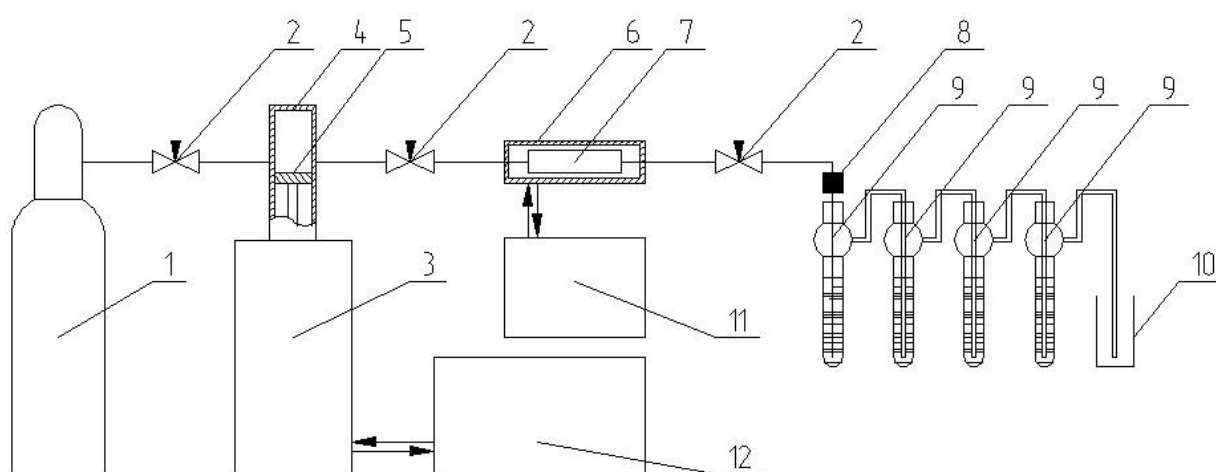


Рисунок 2.2. Экстракционная установка: 1 – стандартный баллон с двуокисью углерода; 2 – игольчатый кран высокого давления; 3 – насос высокого давления СФЭ-400; 4 – цилиндр насоса; 5 – поршень насоса; 6 – термостат; 7 – экстракционная ячейка; 8 – капиллярный рестриктор; 9 – поглотитель; 10 – предохранительная емкость; 11 – терморегулятор; 12 – блок управления насосом [191]

Учитывая высокую летучесть 1,1-диметилгидразина и основываясь на результатах предварительных экспериментов с введением НДМГ в пустую экстракционную ячейку, для достижения гарантированного полного улавливания несимметричного диметилгидразина на выходе из рестриктора использовали четырехступенчатую систему поглощения, состоящую из последовательно соединенных поглотителей Полежаева, заполненных 0,02 М раствором серной кислоты. При этом первый поглотитель подогревали до температуры 50-60°C во избежание замерзания жидкости при расширении углекислого газа, а остальные помещали в смесь воды и льда при температуре около 0°C.

В качестве объекта исследования использовали образец незагрязненной торфяной болотной почвы. Для обеспечения хорошей воспроизводимости работы проводили с фракцией частиц размером около 1 мм.

В экстракционную ячейку вносили 1,0-1,2 г воздушно-сухого торфа, 100 мкл водного раствора 1,1-диметилгидразина концентрацией 1,0-1,5 г/л и, при необходимости, 4 мл соразтворителя, после тщательного перемешивания выдерживали в течение 15 минут при заданном давлении и температуре в среде сверхкритического диоксида углерода и проводили экстракцию. В экспериментах с известкованным торфом, субстрат предварительно растирали в ступке с мелкодисперсным карбонатом кальция до получения однородной смеси. Объемная скорость потока CO_2 составляла около 1,0 мл/мин. Эксперимент останавливали после прокачивания 50 мл экстрагента. Экстракт из поглотителей объединяли и доводили объём до 50 мл 0,02М раствором серной кислоты. Содержание 1,1-диметилгидразина в экстрактах определяли методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием [191].

2.1.3 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны образцы воды, почвы и растительности, отобранные в местах падения отработанных первых ступеней ракет в ходе экспедиционных работ в РП ОЧРН «Мосеево» Архангельской области в 2012 году.

Для отбора проб почвы использовали азимутальный метод, заключающийся в взятии проб в эпицентре и с мест, удаленных от эпицентра загрязнения на расстоянии 10 метров (рис. 2.3). Данный метод позволяет выявить распространение загрязнителя вокруг места падения ОЧРН. Для оценки распределения токсичных компонентов ракетного топлива по горизонтам почвы в каждой точке отбора проб производили послойное взятие образцов почв со следующих глубин: 0-20 см, 20-40 см, 40-60 см, 60-80 см, 80-100 см.

В этих же точках отбирали пробы растительности (метод конверта) и поверхностной воды (консервация 0,01 М серной кислотой). Одновременно проводили отбор незагрязненного образца торфяной почвы на удалении 100 метров от места падения отработанной ступени ракеты-носителя.

Анализы проб почвы и растительности на содержание НДМГ, гидразина и метилгидразина проводили по методикам, предусматривающим проведение кислотной экстракции гидразинов одномолярной соляной кислотой из образца в течении суток, фильтровании полученного экстракта, отгонки 40 мл фильтрата с избытком щелочи в раствор 0,1 М серной кислоты [176,192].

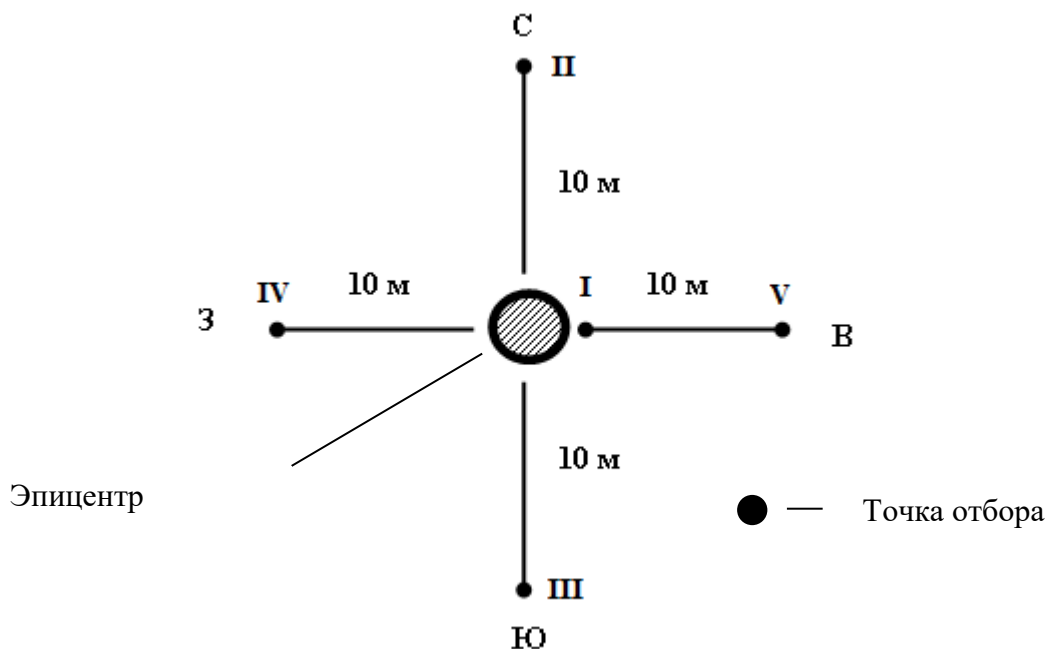


Рисунок 2.3. Схема отбора проб почвы азимутальным методом

Для определения НДМА навеску почвы подвергали непосредственной отгонке досуха в сильнощелочной среде в присутствии сульфида натрия для предотвращения протекания окислительных процессов. Отгон собирали в емкость, содержащую 0,1 М раствор серной кислоты [181]. Полученные отгоны доводили до определенного объема и наряду с образцами воды после фильтрования через нейлоновый фильтр с размером пор 0,2 мкм вводили в хроматограф.

Для изучения динамики связывания ракетного топлива к навескам абсолютно сухого торфа массой около 40 г. добавляли десятикратное (по массе) количество воды и 110, 220 или 330 мг/кг НДМГ в расчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.) почвы. Величина влагосодержания выбрана в соответствии с реальной влажностью торфа в природных условиях районов падения ОЧРН. Полученные смеси термостатировали в герметичных емкостях при температурах +5, + 15 и + 25°C в течение заданного периода времени при периодическом перемешивании содержимого.

2.2 Изучение динамики сорбции НДМГ торфом

Учитывая гетерогенность исследуемой системы (почва + почвенный раствор), на первом этапе работы представляется важным установить, в какой фазе протекают процессы превращения НДМГ. С этой целью непосредственно после введения несимметричного диметилгидразина в почву проводили эксперимент по изучению динамики изменения его концентрации в надосадочной жидкости (рис. 2.4).

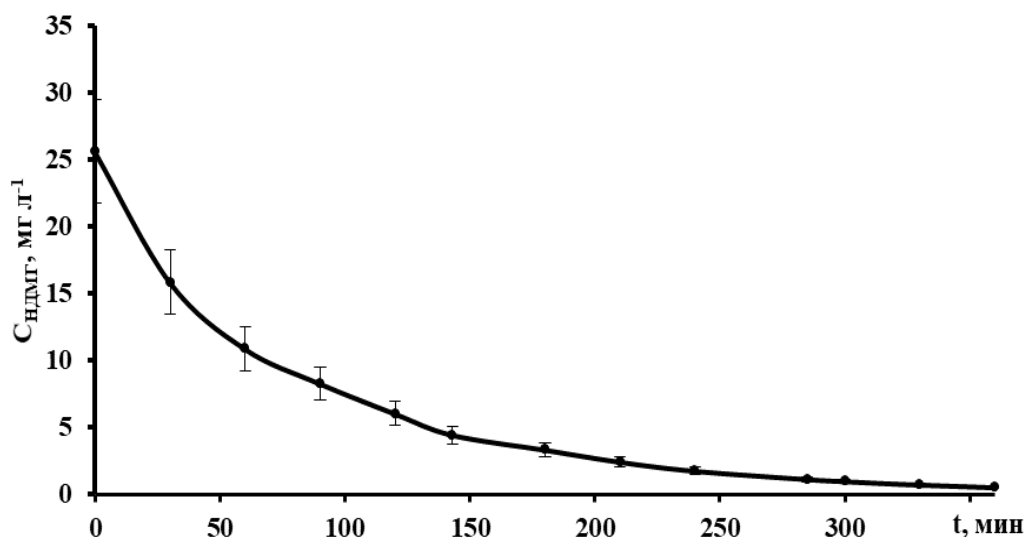


Рисунок 2.4. Динамика изменения концентрации НДМГ в почвенном растворе при 25°C

При этом обнаружено, что в первые часы после внесения экотоксиканта его концентрация в равновесной жидкой фазе резко снижается, а через сутки достигает уровня 0,04-0,06 мг/л, уменьшаясь в 500-600 раз по сравнению с начальным значением. В то же время, результаты исследования жидкой фазы с внесенным 1,1-диметилгидразином, отделенной от твердых частиц фильтрованием, показывают отсутствие существенных изменений концентрации аналита за тот же период времени. Это свидетельствует о том, что имеет место интенсивная сорбция НДМГ из раствора частицами почвы и дальнейшие процессы происходят на поверхности твердой фазы [193].

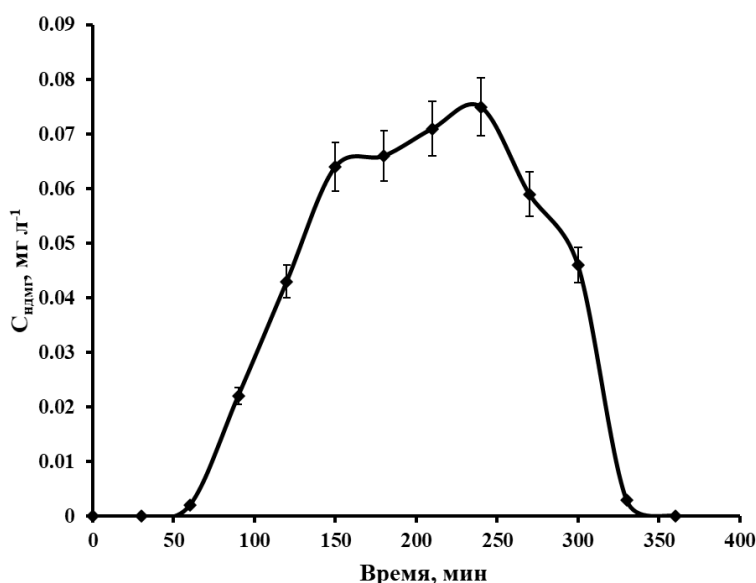


Рисунок 2.5. Динамика изменения концентрации НДМГ при взаимодействии метилгидразина с почвенным раствором (25°C)

Аналогичная картина наблюдается при замене НДМГ на метилгидразин, однако при этом было обнаружено появление в растворе 1,1-диметилгидразина уже через 60 минут после введения МГ в надосадочную жидкость (рис. 2.5). Это свидетельствует о протекании радикальных превращений, в ходе которых образующиеся метильные радикалы сочетаются с исходным метилгидразином, приводя к образованию НДМГ.

С учетом полученных результатов, дальнейшие эксперименты проводили непосредственно с торфяной почвой, в которую вносили определенное количество раствора несимметричного диметилгидразина. Принимая во внимание возможность длительного сохранения загрязнителей в грунте, в качестве временного интервала наблюдений выбран период продолжительностью около шести месяцев.

В ходе работы изучено изменение валового содержания НДМГ в течение заданного интервала времени, получены данные о влиянии температуры (рис. 2.6) и начальной концентрации (рис. 2.7) на процесс связывания ракетного топлива торфяной почвой.

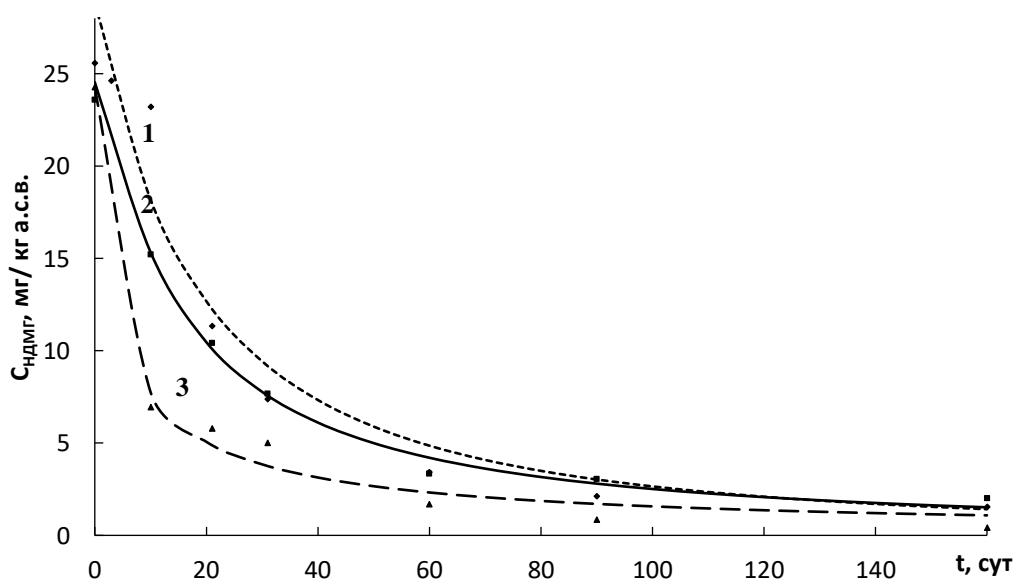


Рисунок 2.6. Динамика изменения валового содержания 1,1-диметилгидразина в торфяной почве при различных температурах (1 – 5°C, 2 – 15°C, 3 – 25°C, внесенное количество НДМГ – 220 мг/кг а.с.в.)

Результаты, представленные на рис. 2.6, показывают, что в течение 160 суток с момента внесения ракетного топлива в торфяную почву валовое содержание НДМГ снижается в 12-19 раз по сравнению с начальным значением и устанавливается на уровне 1,5-2,5 мг/кг а.с.в. вне зависимости от температуры. Интересным является также тот факт, что при всех исследованных температурах начальное (через несколько часов после

внесения поллютанта) валовое содержание НДМГ в образцах торфа находится на уровне 25 мг/кг а.с.в., что составляет около 10% от введенного количества. Это позволяет говорить о протекании быстрых процессов на начальном этапе и незначительной роли температуры в процессах сорбции и химических превращений гидразинов в почве. Тем не менее, влияние температуры на скорость снижения содержания извлекаемого НДМГ в почве прослеживается на отрезке времени до 20-30 сут., когда скорость расходования извлекаемых форм несимметричного диметилгидразина повышается с ростом температуры.

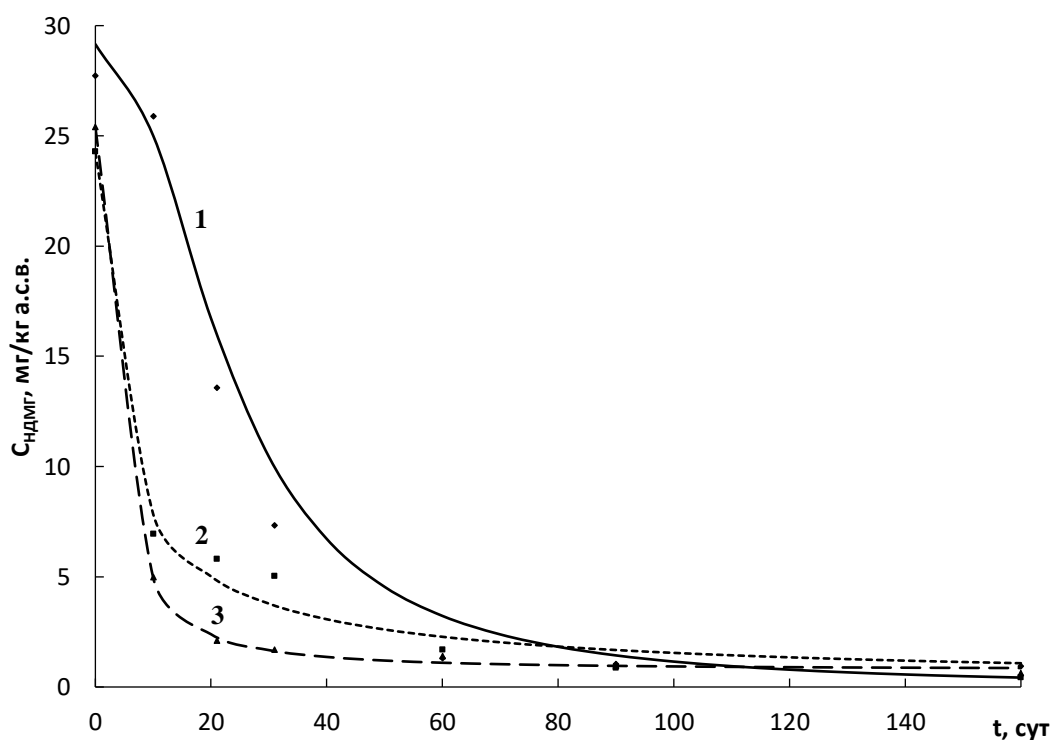


Рисунок 2.7. Динамика изменения валового содержания 1,1-диметилгидразина в торфяной почве при различном количестве внесенного НДМГ при температуре 25°C (1 – 330 мг/кг а.с.в., 2 – 220 мг/кг а.с.в., 3 – 110 мг/кг а.с.в.)

Данные, приведенные на рис. 2.7, демонстрируют влияние вносимого количества НДМГ на динамику связывания в процессе выдерживания образцов при температуре 25°C.

Очевидно, что независимо от начальной нагрузки, к моменту проведения первого измерения содержание НДМГ достигает уже отмеченного уровня в районе 25 мг/кг а.с.в., в конце эксперимента различие в остаточном содержании несимметричного диметилгидразина также незначительно. Это, по-видимому, обусловлено использованием в проведенных экспериментах избыточных по отношению к определенным видам

функциональных групп торфа количествам 1,1-диметилгидразина, превращающихся в конечные продукты связывания и трансформации по несколько иному пути.

Важной особенностью зависимостей, представленных на рис. 2.7 и 2.8, является относительное постоянство содержания извлекаемого НДМГ (1-3 мг/кг а.с.в.) после 60 суток с момента внесения загрязнителя в почву, что согласуется с данными экологического мониторинга районов падения, расположенных на Европейском Севере РФ [61]. Данный факт является серьезным аргументом в пользу представлений о наличии равновесия между различными формами гидразинов, связанными с органическим веществом почвы, и возможности, вследствие этого, постепенного высвобождения подвижных форм НДМГ.

Ключевую роль в химических превращениях НДМГ в почвах на начальном этапе играет метилгидразин. В ходе экспериментов отмечено значительное возрастание концентрации метилгидразина в первые часы в почвенном растворе с последующим исчезновением в течение суток за счет связывания с торфом. В почвенных образцах максимальное содержание метилгидразина также наблюдается в начале эксперимента и достигает уровня 30% от содержания несимметричного диметилгидразина. В течение 60 суток количество метилгидразина также быстро падает, достигая равновесного значения порядка 0,1-0,2 мг/кг а.с.в. (рис. 2.8) независимо от температуры.

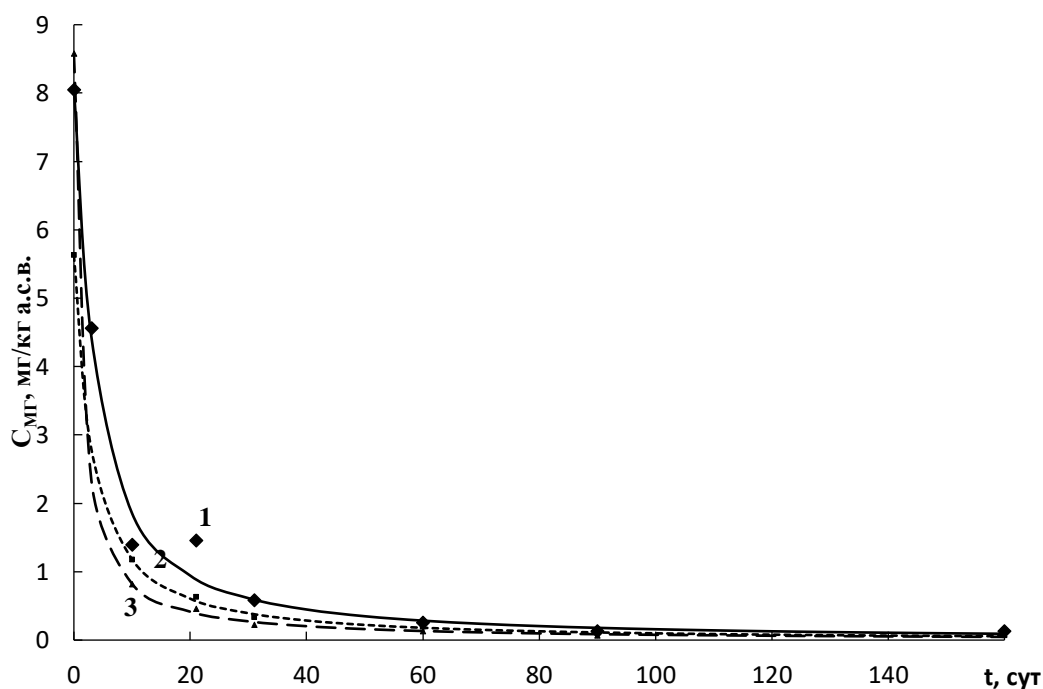


Рисунок 2.8. Динамика изменения содержания метилгидразина в торфяной почве при различных температурах (1 – 5°C, 2 – 15°C, 3 – 25°C, внесенное количество НДМГ – 220 мг/кг а.с.в.)

Таким образом очевидно, что процессы химических превращений несимметричного диметилгидразина в торфяных почвах происходят с участием твердой фазы, органические вещества почвенного раствора не играют существенной роли в трансформации НДМГ. Основная часть 1,1-диметилгидразина подвергается связыванию лигногуминовыми веществами торфа в неизвлекаемые формы и превращения в другие производные гидразина, и, прежде всего, в метилгидразин, в течение первых суток после попадания в почву. Динамика изменения содержания извлекаемых форм НДМГ в торфяной почве практически не зависит от температуры и количества введенного загрязнителя, после 60 сут. обнаруживаемое содержание 1,1-диметилгидразина остается практически постоянным и составляет 1-3 мг/кг.

2.3 Особенности пробоподготовки торфяных болотных почв при определении гидразинов и *N*-нитрозодиметиламина

Учитывая сложность компонентного состава торфяных болотных почв, можно предположить, что имеющиеся методики пробоподготовки при определении НДМГ и его производных в грунтах не могут быть автоматически перенесены на анализ торфяных почв. В связи с этим целью настоящего исследования является оценка возможности применения и оптимизация существующих методик извлечения 1,1-диметилгидразина и *N*-нитрозодиметиламина при их хроматографическом определении в торфяных болотных почвах.

В работе использовали следующие образцы торфяной почвы: незагрязненная ракетным топливом торфяная болотная почва, отобранная в ходе экспедиционных работ в РП ОЧРН «Мосеево» (Архангельская обл.) (образец А); загрязненная почва, отобранная непосредственно в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон» одновременно с образцом незагрязненного торфа (образец Б); искусственно приготовленная загрязненная почва, полученная внесением в верховой торф 1,1-диметилгидразина в количестве 330 мг/кг и выдерживания в герметичной таре в течение двух лет при температуре 25°C (образец В).

Проведенные исследования показали, что торфяная болотная почва по своему поведению в процессе отгонки НДМГ с водяным паром радикально отличается от других типов почв – из трех исследованных способов пробоподготовки лишь метод I продемонстрировал совместимость с последующим ионохроматографическим разделением и амперометрическим детектированием. При использовании методов II и III интенсивность сигнала детектора на протяжении большей части анализа превышает предельные допустимые значения (на хроматограммах наблюдается «зашкал») за счет присутствия в пробе больших количеств электроактивного компонента, подвергающегося окислению на

стеклоуглеродном электроде. Установлено, что таким соединением является сероводород и, возможно, летучие сероорганические соединения, выделяющиеся при взаимодействии сульфида натрия с сильнокислым субстратом в процессе отгонки с паром. Интенсивность выделения H_2S настолько велика, что даже при использовании концентрированного раствора $NaOH$ и сохранении сильнощелочной среды в перегонной колбе (методика III) избежать его попадания в приемный сосуд не удастся. Хроматографический анализ становится возможным лишь при разбавлении отгона не менее чем в 100 раз, что, в свою очередь, не позволяет достичь требуемой чувствительности определения несимметричного диметилгидразина. В связи с этим применение методов отгонки анализов непосредственно из твердой фазы при анализе торфяных почв возможно лишь при отказе от использования восстановителя или при замене сульфида натрия на другое соединение, предотвращающее побочные процессы окислительной дегградации гидразинов. Второй подход представляется более логичным, в связи с этим во всех последующих экспериментах при реализации методик II и III Na_2S заменялся добавкой 0,1 г аскорбиновой кислоты, являющейся сильным восстановителем. В модельных экспериментах по отгонке НДМГ из водного раствора предварительно показано, что в присутствии щелочи аскорбиновая кислота неспособна взаимодействовать с гидразинами, несмотря на наличие карбонильной группы, и данные, получаемые с ее использованием, идентичны получаемым при извлечении 1,1-диметилгидразина с применением в качестве восстановителя сульфида натрия [194].

Результаты определения НДМГ в образце А непосредственно после внесения загрязнителя, а также спустя 3 и 60 суток, представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Степень извлечения НДМГ из торфяной почвы (образец А) для различных методик извлечения в зависимости от времени выдержки ($n = 3$, $P = 0,95$)

Методика	Введено, мг/кг	Найдено через 0 сут.		Найдено через 3 сут.		Найдено через 60 сут.	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
I	60	12 ± 1	20	$0,59 \pm 0,04$	1	$0,41 \pm 0,04$	0,7
II	60	$0,44 \pm 0,05$	0,7	$0,16 \pm 0,05$	0,3	$0,07 \pm 0,01$	0,1
III	60	51 ± 1	85	$8,6 \pm 0,7$	14	$5,1 \pm 0,4$	8,5

Очевидно, что ни одна из использованных методик не дает полного извлечения экотоксиканта из торфяной болотной почвы. Кроме того, степень извлечения быстро падает со временем, прошедшим после попадания 1,1-диметилгидразина в почву, и через 60 суток снижается на порядок, что полностью согласуется с результатами проведенных ранее работ по динамике связывания и трансформации НДМГ торфом [193]. Данный факт можно

объяснить переходом несимметричного диметилгидразина в прочно связанные формы, такие как гидразоны, образованные с карбонильными группами лигногуминовых веществ [195], часть из которых не может быть разрушена даже в сильноокислых или сильнощелочных средах в ходе пробоподготовки.

Именно влиянием рН среды на стабильность гидразонов, по-видимому, объясняется существенное различие в результатах анализа, получаемых при использовании разных методик подготовки проб. Так, наибольшую степень извлечения демонстрирует методика **III**, основанная на применении концентрированной щелочи – она позволяет извлекать до 10% от исходного содержания загрязнителя спустя 60 суток с момента его попадания в торф, а при проведении отгонки немедленно после смешения НДМГ с почвой степень извлечения превышает 80%.

Большой интерес представляет тот факт, что экстракция почвы соляной кислотой с последующей отгонкой (методика **I**), дает степень извлечения 1,1-диметилгидразина, на порядок превосходящую данный показатель для непосредственной отгонки из почвы в слабощелочной среде, что отличается от результатов, полученных для почв с низким содержанием органического вещества [180]. Это может быть связано с различием механизмов связывания гидразинов минеральной и органической составляющими почв.

Найденные закономерности подтверждены результатами анализа образцов почвы (табл. 2.2), подвергшейся загрязнению ракетным топливом и длительное время находившихся в естественных или лабораторных условиях.

Для сильнозагрязненной реальной почвы, отобранной в месте падения ракеты-носителя (образец Б) соотношение между содержаниями НДМГ, полученными с использованием методик **I - III**, практически совпадает с результатами анализа образца А через 60 сут. после начала эксперимента, что свидетельствует о завершении к этому сроку процессов, приводящих к образованию тех или иных типов связанных форм поллютанта. В то же время, результаты экологического мониторинга районов падения, проведенные с использованием различных аттестованных методик, будут отличаться в пределах двух порядков, что приведет к абсолютно неверной оценке нанесенного экологического ущерба. Особенно хорошо это видно на примере образца В, для которого методики **I** и **II** показывают отсутствие загрязнения, в то время как применение отгонки в сильнощелочной среде позволяет говорить о серьезной загрязненности образца – предельно допустимая концентрация 1,1-диметилгидразина превышает более чем в 30 раз.

Определение НДМА в торфяных почвах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием [190] также сталкивается с проблемой выделения серосодержащих летучих соединений в ходе отгонки аналита с водяным паром

– пик анализируемого компонента перекрывается с зоной выхода неидентифицированного вещества (рис. 2.9а), что делает определение практически невозможным. В связи с этим, подход, использованный нами при совершенствовании методики извлечения НДМГ и заключающийся в использовании для создания восстановительной среды аскорбиновой кислоты, был распространен и на определение нитрозодиметиламина. Пример полученной при этом хроматограммы представлен на рис. 2.9б, который демонстрирует возможность определения НДМА при использовании аскорбиновой кислоты без интерференций со стороны других компонентов.

Таблица 2.2. Результаты определения 1,1-диметилгидразина в образцах загрязненных НДМГ почв (n = 3, P = 0,95)

Методика	Образец почвы, отобранный в месте падения первой ступени		Искусственно загрязненный образец торфа	
	С _{НДМГ} , мг/кг	С _{НДМГ} /ПДК	С _{НДМГ} , мг/кг	С _{НДМГ} /ПДК
I	6,7 ± 1,5	67	-*	-
II	0,52 ± 0,25	5,2	-	-
III	72 ± 10	720	3,2 ± 0,4	32

* - не обнаружено

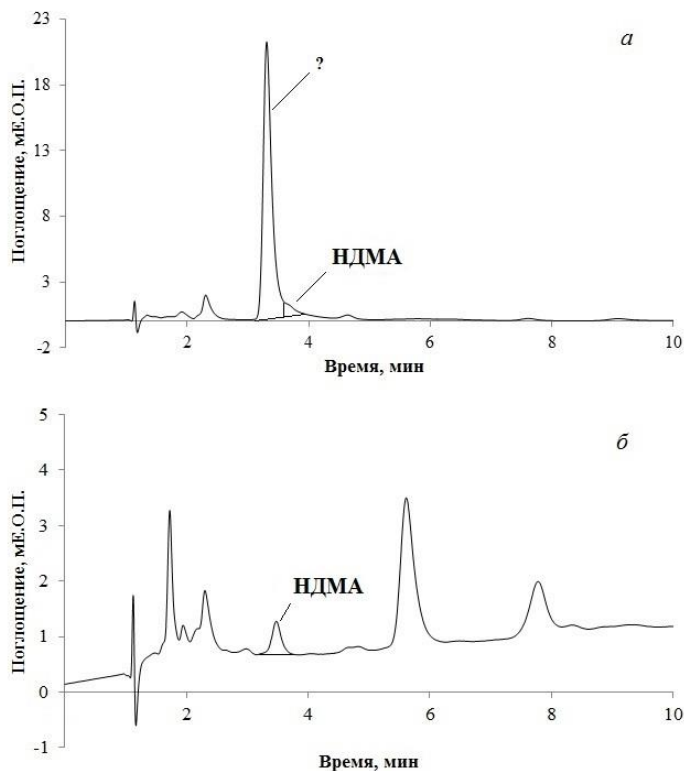


Рисунок 2.9. Хроматограммы отгонов образца А торфяной болотной почвы, полученных с использованием в качестве восстановителя сульфида натрия (а) и аскорбиновой кислоты (б). Колонка для определения НДМА [194]

В качестве альтернативы замене восстановителя при определении НДМА с пробоподготовкой по методике [190] можно рассматривать изменение селективности неподвижной фазы, используемой в хроматографическом разделении, что позволяет отделить пик нитрозодиметиламина от мешающих примесей. С этой целью использован обращенно-фазовый октадецильный сорбент «Zorbax SB-Aq» с внедренными функциональными группами, повышающими удерживание полярных соединений. Оптимизация условий хроматографического разделения позволила добиться приемлемой селективности по отношению к НДМА при продолжительности анализа, составляющей 7 минут (рис. 2.10). Недостатком такого подхода является увеличение коэффициентов емкости для большого числа фенольных соединений, отгоняющихся из торфяной почвы с водяным паром и, как следствие, появление на хроматограмме большого числа пиков, некоторые из которых характеризуются близкими к *N*-нитрозодиметиламину временами удерживания.

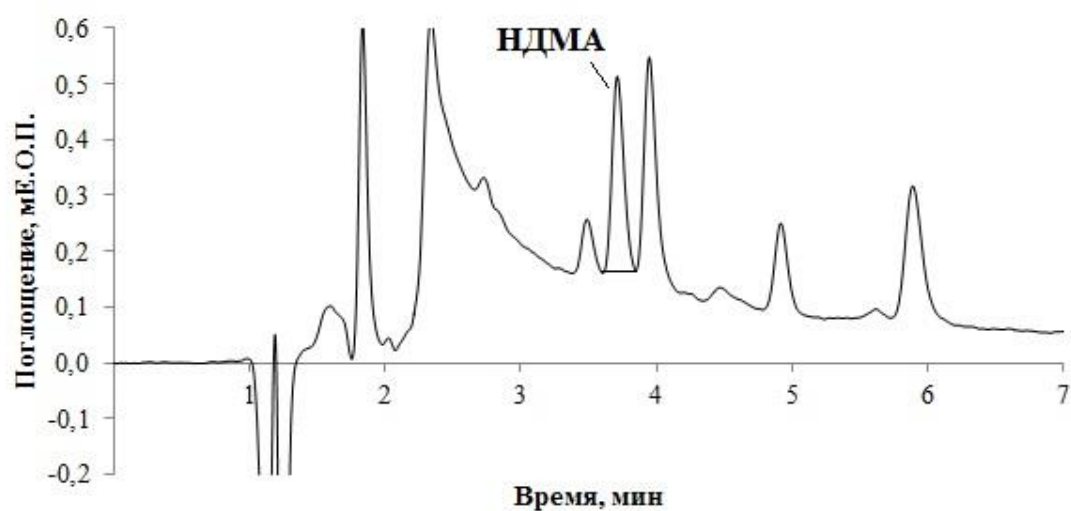


Рисунок 2.10. Хроматограмма отгона торфяной почвы с использованием сульфида натрия в качестве восстановителя. Колонка Zorbax SB-Aq, элюент: 10 мМ водный раствор ацетата аммония, содержащий 2% ацетонитрила

В принципе, торфяная болотная почва, содержащая большое количество органического вещества фенольной природы, способна сама создавать восстановительную среду, исключаящую возможность превращения гидразинов в *N*-нитрозодиметиламин также как и окислительной деструкции самого НДМА. Для проверки данного утверждения проведен эксперимент по анализу модельных водных растворов и проб почвы, полученных внесением известных количеств аналитов в образец А, в разных условиях (табл. 2.3).

При этом, независимо от присутствия восстановителя, не выявлено значимых различий в количествах нитрозодиметиламина, обнаруживаемых в отгоне. Все использованные варианты пробоподготовки позволяют достичь практически количественного извлечения загрязнителя и получить адекватные результаты его определения в торфяных почвах [194].

Следует отметить, что используемые традиционные методы пробоподготовки, основанные на кислотной экстракции почв, отгонке гидразинов в сильнощелочной среде с водяным паром, что, с одной стороны, крайне трудоемки и занимают много времени, а с другой стороны, часто не позволяют достичь высокой степени извлечения аналитов. Перспективы развития методов экспрессного извлечения НДМГ и родственных ему соединений связаны с использованием суперэкстрагентов, к которым относятся сверхкритические флюиды и, в первую очередь, сверхкритический диоксид углерода как наиболее доступный, дешевый и безопасный из них [196].

Таблица 2.3. Степень извлечения НДМА из модельных смесей на основе образца А (n = 3, P = 0,95)

Восстановитель	Матрица	Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено, %
Сульфид натрия	Вода + НДМА	40,0	39,4 ± 0,3	99
	Вода + НДМА + НДМГ	40,0	39,9 ± 0,4	99
	Торф + НДМА + НДМГ	40,0	37,2 ± 0,3	93
Аскорбиновая кислота	Вода + НДМА	40,0	38,6 ± 0,4	96
	Вода + НДМА + НДМГ	40,0	39,2 ± 0,5	98
	Торф + НДМА + НДМГ	40,0	39,7 ± 0,4	99
Без восстановителя	Вода + НДМА	40,0	37,5 ± 0,8	94
	Вода + НДМА + НДМГ	40,0	38,9 ± 0,7	97
	Торф + НДМА + НДМГ	40,0	38,6 ± 0,6	97

Ввиду высокой гидрофильности несимметричного диметилгидразина и способности к хемосорбции на лигногуминовых веществах торфа, применение чистого диоксида углерода в качестве экстрагента является крайне неэффективным и коэффициент извлечения целевого компонента не превышает 1%. В связи с этим, нами исследована возможность повышения растворяющей способности сверхкритического флюида за счет введения соразтворителей, в качестве которых использованы вещества, способные выступать в качестве акцепторов водородной связи: *N,N*-диметилформамид, ацетон, диэтиловый эфир, дибутиловый эфир, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, а также 2-пропанол. Полученные результаты показали, что введение простых эфиров, ограниченно

смешивающихся с водой, не приводит к увеличению степени извлечения НДМГ, остальные растворители могут быть расположены в следующий ряд по возрастанию эффективности процесса экстракции:



В связи с этим, дальнейшие эксперименты по оптимизации процесса извлечения несимметричного диметилгидразина проводили с использованием ацетона как модификатора свойств сверхкритического флюида [191]. Перспективность применения данного растворителя для извлечения и концентрирования НДМГ в процессе газохроматографического анализа отмечена также в работе [36], указывающей на возможность специфического взаимодействия с несимметричным диметилгидразином в достаточно мягких условиях с образованием гидразона.

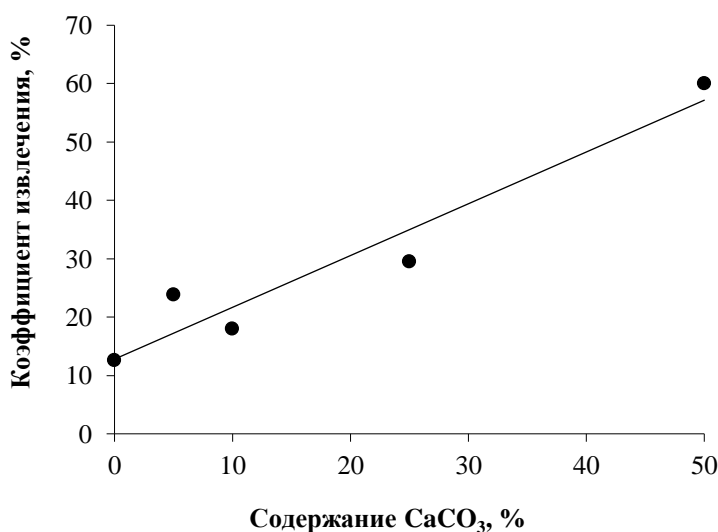


Рисунок 2.11. Зависимость степени извлечения НДМГ сверхкритическим диоксидом углерода от содержания CaCO₃ в торфе при 200 атм, 120 °С, модификатор – ацетон

Добавление ацетона в экстракционную ячейку позволяет достичь степени извлечения НДМГ на уровне 10-20%, что, по-видимому, соответствует содержанию несвязанной, подвижной формы 1,1-диметилгидразина. Учитывая кислотность природного торфа и константу ионизации НДМГ ($pK_b = 7,12$) [197], в почве данное вещество находится преимущественно в катионной форме, прочно удерживаясь полианионами гуминовых кислот. Таким образом, дальнейшее увеличение степени извлечения может быть достигнуто путем повышения pH среды и перевода НДМГ в молекулярную форму. С этой целью проводили эксперименты по предварительному известкованию торфа карбонатом кальция, а также введению в экстрагент сильного основания – гидроксида

тетрабутиламмония (ГТБА), который добавляли в экстракционную ячейку в виде 40% метанольного раствора [191].

Результаты, представленные на рис. 2.11, показывают, что при увеличении содержания карбоната кальция по отношению к торфу до 50% коэффициенты извлечения НДМГ значительно увеличиваются. Дальнейшее добавление CaCO_3 представляется нецелесообразным ввиду ограниченной емкости экстракционной ячейки и снижения скорости экстракции из-за образования в ячейке спрессованных участков с низкой проницаемостью для экстрагента.

Внесение небольших добавок щёлочи в соразтворитель до концентрации 0,01-0,05 моль/л приводит к увеличению коэффициентов извлечения НДМГ вплоть до 90% (в оптимальных условиях по температуре и давлению), что может быть вызвано высвобождением несимметричного диметилгидразина в процессе гидролиза соответствующих гидразонов, образованных с карбонильными группами лигногуминовых веществ в сильнощелочных средах ($\text{pH} > 10$), что согласуется с литературными данными [198]. Применение ГТБА с концентрацией выше 0,05 моль/л приводит к образованию более полярной среды и снижению коэффициентов извлечения НДМГ.

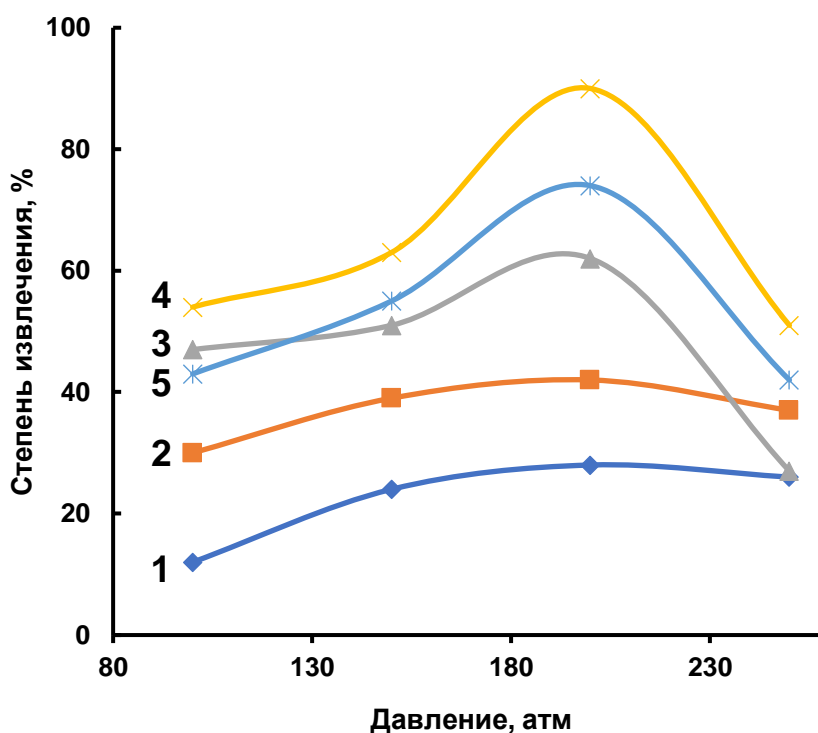


Рисунок 2.12. Зависимости степени извлечения НДМГ из известкованной почвы сверхкритическим диоксидом углерода (модификатор – ацетон, ГТБА) от давления при различных температурах экстракции: 1 - 30°C, 2 - 60°C, 3 - 100°C, 4 - 120°C, 5 – 140°C

Важнейшими факторами, влияющими на эффективность СКФ-экстракции, являются температура и давление. На рис. 2.12 представлены зависимости степени извлечения НДМГ из известкованного торфа от давления в системе при варьировании температуры в диапазоне от 30 до 140°C. Очевидно, что они имеют экстремальный характер, проходя через максимум при 200 атм и 120°C, при этом наблюдается практически количественное извлечение НДМГ (более 90%). Это объясняется, с одной стороны, повышением растворяющей способности с ростом плотности сверхкритического флюида и, с другой стороны, снижением проницаемости торфа для экстрагента при высоких давлениях. Снижение эффективности экстракции при высоких температурах может быть обусловлено процессами термической деградации гидразинов в торфяной матрице. Достижимая в оптимальных условиях степень извлечения 1,1-диметилгидразина не уступает показателям используемых в настоящее время методик пробоподготовки [180], при этом использованный метод СКФ экстракции отличается значительно большей экспрессностью.

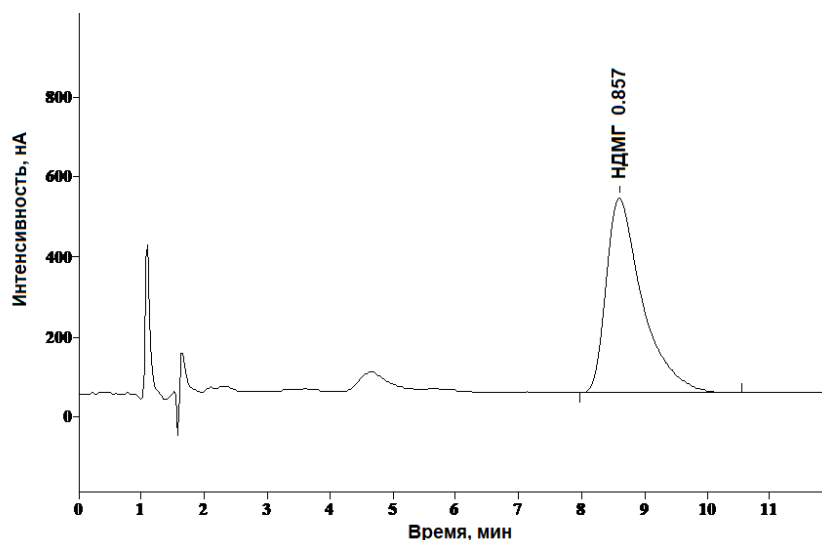


Рисунок 2.13. Хроматограмма СКФ экстракта торфяной почвы, загрязненной НДМГ. Хроматографическая колонка Nucleosil 100-5 SA, подвижная фаза водный ацетатный буферный раствор с рН 5,4, расход элюента 1 мл/мин

При разработке методик количественного определения НДМГ большое значение имеет совместимость использованного метода пробоподготовки с последующим хроматографическим анализом, т.е. наличие или отсутствие интерференций со стороны извлекаемых экстрагентом побочных компонентов. Получаемые хроматограммы СКФ экстрактов торфяной почвы (рис. 2.13) характеризуются отсутствием пиков мешающих легкоокисляемых органических компонентов в диапазоне времен удерживания, соответствующих гидразинам – незаряженные органические соединения элюируются с

фронтом растворителя и детектируются на начальном участке хроматограммы. Количественное содержание примесей не создает проблем для нормального функционирования стеклоуглеродного рабочего электрода детектора, что подтверждается хорошей воспроизводимостью аналитического сигнала при параллельных определениях.

Наличие на хроматограммах пиков гидразина и метилгидразина свидетельствует о незначительном разложении несимметричного диметилгидразина, которое протекает в результате взаимодействия с лигногуминовыми веществами почвы [193] и не оказывает существенного влияния на результат количественного анализа.

Таким образом показано, что экстракция сверхкритическим диоксидом углерода является эффективным и экспрессным методом извлечения несимметричного диметилгидразина из почв с целью последующего хроматографического определения, при этом высокая эффективность экстракции НДМГ достигается при использовании ацетона в качестве модификатора свойств сверхкритического флюида. Установлены оптимальные условия проведения экстракции (давление, температура, кислотность почвы), позволяющие достичь практически количественного извлечения 1,1-диметилгидразина.

2.4 Исследование образцов торфяной почвы, загрязненной несимметричным диметилгидразином

Проведенные ранее экспедиционные исследования показали, что загрязнение в обоих районах носит локальный характер и на расстоянии 50 метров от эпицентра НДМГ и продукты его трансформации не обнаруживаются [61]. Было показано длительное сохранение предельно высоких концентраций экотоксиканта в окружающей среде, что характеризует хорошую аккумуляционную способность торфа по отношению к гидразинам. Этот факт также был подтвержден ранее (раздел 2.2), демонстрирующий, что спустя сутки после внесения 1,1-диметилгидразина в систему торф – почвенный раствор почти весь экотоксикант связывается с твердой фазой.

Большой интерес представляет распространение несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации по почвенному профилю в эпицентре места падения ОЧРН. В работе [56] при обследовании РП «Мосеево» показано, что основное количество НДМГ сконцентрировано в почвенном покрове на глубине 40-70 см. Также продемонстрировано, что НДМГ обнаруживается в образцах почвы при удалении на 10 метров от эпицентра.

До настоящего времени в литературе не сообщалось о распространении НДМГ и продуктов его трансформации в растительном покрове мест падения на Европейском

Севере РФ, также отсутствуют данные о распространении в почвенном покрове нитрозодиметиламина.

При анализе образцов воды, отобранных в месте падения отработанной ступени, несимметричного диметилгидразина, метилгидразина, гидразина и нитрозодиметиламина не было обнаружено. Результаты анализа почв представлены в табл. 2.4 [199].

Таблица 2.4. Результаты анализа образцов почвы, отобранной в эпицентре падения ОЧРН (n = 3, P = 0,95)

Содержание НДМГ, мг/кг а.с.в.					
Глубина, см	I	II	III	IV	V
0-20	2,2 ± 0,2	0,050 ± 0,008	3,4 ± 0,04	-	0,16 ± 0,01
20-40	16 ± 1	*	2,0 ± 0,02	-	0,080 ± 0,010
40-60	30 ± 4	-	2,7 ± 0,03	-	0,070 ± 0,010
60-80	19 ± 2	-	1,2 ± 0,01	-	0,080 ± 0,010
80-100	18 ± 1	0,070 ± 0,01	0,60 ± 0,05	-	-
Содержание метилгидразина, мг/кг а.с.в.					
0-20	7,2 ± 0,6	0,020 ± 0,003	1,2 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,02
20-40	3,7 ± 0,3	-	0,33 ± 0,04	-	0,050 ± 0,010
40-60	1,7 ± 0,1	0,020 ± 0,003	0,29 ± 0,03	-	0,050 ± 0,007
60-80	2,6 ± 0,2	-	0,16 ± 0,02	-	0,030 ± 0,004
80-100	1,2 ± 0,1	0,020 ± 0,003	0,030 ± 0,005	-	0,020 ± 0,002
Содержание гидразина, мг/кг а.с.в.					
0-20	1,0 ± 0,1	-	0,13 ± 0,01	-	-
20-40	0,39 ± 0,04	-	0,050 ± 0,007	-	-
40-60	0,24 ± 0,03	-	0,060 ± 0,010	-	-
60-80	0,31 ± 0,03	-	0,030 ± 0,004	-	0,030 ± 0,005
80-100	0,21 ± 0,02	-	-	-	-
Содержание N-нитрозодиметиламина, мг/кг а.с.в.					
0-20	-	-	-	-	-
20-40	0,69 ± 0,05	-	-	-	-
40-60	2,2 ± 0,2	-	-	-	-
60-80	1,8 ± 0,1	-	-	-	-
80-100	2,2 ± 0,2	-	-	-	-

* - содержание ниже нижней границы определяемых концентраций методики анализа

Как видно из таблицы, максимальная концентрация НДМГ наблюдается на краю воронки и на удалении 10 метров на юг. Горизонтальное распределение НДМГ в почве на краю воронки показано на рис. 2.14.

Максимальное содержание НДМГ достигается на глубине 40-60 см и составляет 300 ПДК. В поверхностном слое концентрация минимальна, не более 20 ПДК. В тоже время, такое различие может быть вызвано протеканием процессов трансформации с участием кислорода воздуха [168]. Об этом факте так же говорит повышенное содержание метилгидразина и гидразина в верхнем слое ($7,2 \pm 0,6$ и $1,0 \pm 0,1$ мг/кг а.с.в. соответственно) и резкое снижение (2-5 раз) концентрации при переходе на большие глубины, характеризующиеся анаэробными условиями [199].

Похожая картина наблюдается и при удалении на 10 метров в южном направлении. В остальных точках отбора концентрация 1,1-диметилгидразина не превышает уровня ПДК.

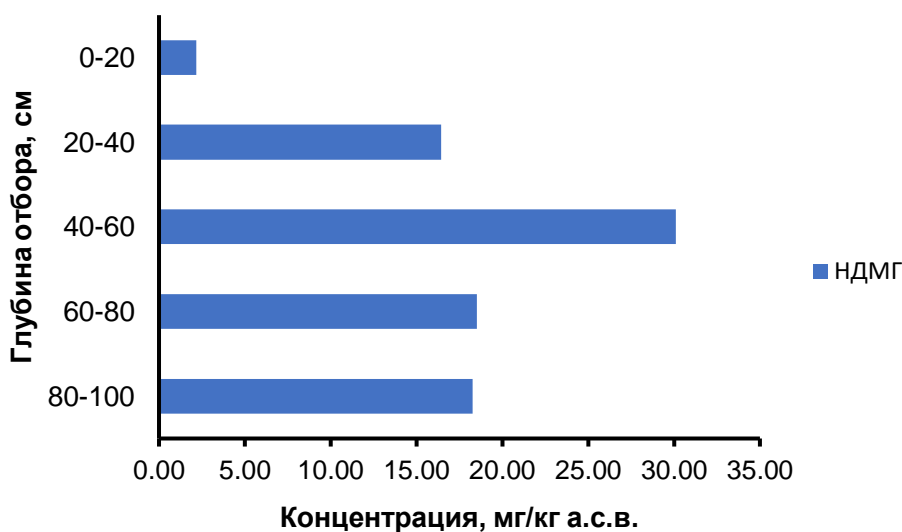


Рисунок 2.14. Горизонтальное распределение 1,1-диметилгидразина в почве в эпицентре ОЧРН

Таблица 2.5. Результаты анализа образцов растительности, отобранных в эпицентре падения ОЧРН (n = 3, P = 0,95)

Экотоксикант	Концентрация, мг/кг а.с.в.				
	I	II	III	IV	V
НДМГ	$1,0 \pm 0,1$	-*	$0,010 \pm 0,002$	$0,30 \pm 0,02$	$0,030 \pm 0,004$
Метилгидразин	$0,83 \pm 0,07$	-	$0,030 \pm 0,005$	$0,020 \pm 0,003$	$0,010 \pm 0,002$
Гидразин	$0,10 \pm 0,01$	-	-	-	-

* - содержание ниже нижней границы определяемых концентраций методики анализа

НДМА обнаруживается только в эпицентре места падения ОЧРН, при этом его содержание на глубинах более 40 см практически не меняется и составляет около 2 мг/кг.

Отсутствие нитрозодиметиламина в верхнем слое почвы объясняется его светочувствительностью, подтвержденной литературными источниками [200, 201].

В образцах растительности так же обнаружены компоненты высокотоксичного ракетного топлива, результаты анализов представлены в табл. 2.5.

Как видно из приведенных данных, растения способны извлекать из почвенного покрова высокие концентрации несимметричного диметилгидразина (0,996 мг/кг а.с.в. в растениях на краю воронки первой степени). Обращает на себя внимание отсутствие четкой корреляции между содержанием экотоксиканта в почве и биомассе растений. Это свидетельствует о способности растений аккумулировать и долгое время сохранять в связанных формах компоненты ракетного топлива. В большинстве исследуемых образцов наряду с НДМГ обнаруживается метилгидразин, гидразин найден только в одной пробе, отобранной на краю воронки, где достигаются максимальные концентрации НДМГ и метилгидразина, что объясняется протеканием цепочки химических превращений несимметричного диметилгидразина при попадании в окружающую среду:



Полученные результаты демонстрируют высокую сорбционную емкость лигногуминовых веществ торфа по отношению к 1,1-диметилгидразину. Существенное количество ракетного топлива необратимо связывается торфом, который в свою очередь также способствует протеканию процессов трансформации НДМГ, например, образованию метилгидразина. На основании полученных данных были исследованы особенности подготовки образцов торфа для последующего хроматографического анализа с применением известных методик. Установлено, что ни одна из них не позволяет извлекать более 10% от исходного количества экотоксиканта. С применением усовершенствованных методик пробоподготовки проведено определение гидразинов и нитрозодиметиламина в природной воде, образцах почвы и растительности на месте падения отработанной первой ступени ракеты-носителя. Важным результатом следует отметить локальный характер загрязнения, при этом 1,1-диметилгидразин обнаруживается в значимых количествах (порядка 300 ПДК) даже спустя много лет с момента запуска ракеты-носителя. Учитывая, что торф эффективно связывает гидразины и является крайне сложной для анализа матрицей, необходимо, помимо контроля самого НДМГ, также разрабатывать новые методики определения продуктов трансформации в различных объектах окружающей среды с применением наиболее чувствительных и селективных методов.

ГЛАВА 3. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СЕЛЕКТИВНОМУ И ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Как было отмечено в разделе 1.2.2, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием широко используется для определения различных азотсодержащих соединений, являющихся продуктами окислительной трансформации НДМГ. Тем не менее, несмотря на высокую эффективность разделения на капиллярных хроматографических колонках, применение ГХ-МС для анализа таких сложных объектов, как загрязненные ракетным топливом природные воды с высоким содержанием растворенного органического вещества и торфяные почвы, сталкивается с серьезными трудностями, связанными с недостаточной селективностью метода. Преодоление данной проблемы и существенное повышение чувствительности определения целевых аналитов в сложных матрицах может быть достигнуто с использованием тандемного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций. Еще одним исключительно важным аспектом при разработке методик определения продуктов трансформации НДМГ в природных объектах является создание эффективных способов пробоподготовки, обеспечивающих экспрессное и максимально полное извлечение аналитов, а также максимальную совместимость с газохроматографическим анализом. На решении указанных вопросов сфокусировано настоящее исследование, посвященное созданию комплекса методик и подходов к определению важнейших продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС/МС в объектах окружающей среды со сложной матрицей.

3.1 Экспериментальная часть

3.1.1 Реагенты и материалы

В экспериментах по установлению круга продуктов трансформации применяли 1,1-диметилгидразин (Sigma-Aldrich, США) с содержанием основного вещества > 98% без дополнительной очистки.

При разработке методики определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина качестве исследуемых аналитов были выбраны восемь соединений, наиболее часто обнаруживаемых среди продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах (рис. 3.1). Коммерчески доступные препараты 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола (МТ, 98%, Fluorochem, Великобритания), *N*-нитрозодиметиламина (НДМА,

аналитический стандарт, Sigma-Aldrich, США), диметилгидразона 2-фуральдегида (ДМГФур, 97%, Sigma-Aldrich, США), *N,N*-диметилформамида (ДМФА, 99,8%, Lab-Scan, Польша), а также 1,1,4,4-тетраметилтетразена (ТМТ, ЭАА Экоаналитика, Россия) использовали без дополнительной очистки.

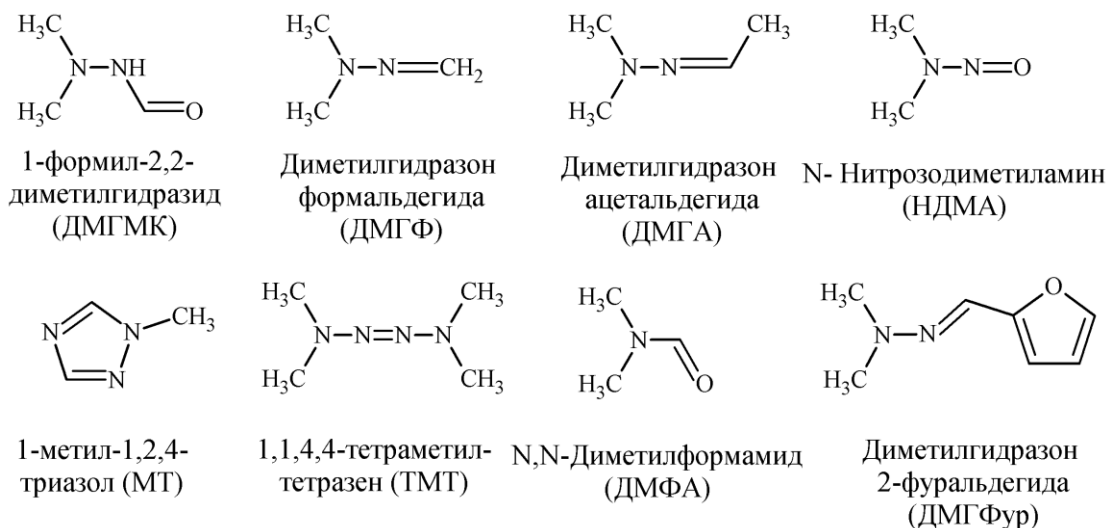


Рисунок 3.1. Структурные формулы исследуемых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

Для синтеза продуктов трансформации использовали 1,1-диметилгидразин (98%), формальдегид (37%), ацетальдегид ($\geq 99,5$) и этилформиат (97%), гидроксид натрия (ACS reagent) и хлорид кальция (безводный, $>97\%$), приобретенные у компании Sigma-Aldrich (США).

В качестве растворителей использовали ацетонитрил (для ВЭЖХ, J.T. Baker, США), изопропанол (для ВЭЖХ-МС, Sigma-Aldrich, США), а также метанол (для ВЭЖХ), гексан (для ВЭЖХ), ацетон (для ВЭЖХ), хлороформ (для ВЭЖХ) и дихлорметан (для ВЭЖХ), приобретенные у компании Merck (Германия). Во всех экспериментах применяли ультрачистую воду типа I, полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция). При проведении жидкость-жидкостной экстракции использовали хлорид натрия ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). В ходе жидкостной экстракции под давлением (ЖЭД) применяли гидроксид бария 8-водный (98%, Panreac, Испания), серную (осч) и уксусную (хч) кислоты, приобретенные у компании Компонент-Реактив (Россия).

1,1-Диметилгидразон формальдегида (ДМГФ) синтезировали из НДМГ и формальдегида по методике [202]. В круглодонную колбу объемом 50 мл помещали 20 мл (0,26 моль) 1,1-диметилгидразина. При непрерывном перемешивании и охлаждении к НДМГ приливали 25 мл 37% раствора формальдегида (0,31 моль). Реакционную смесь

перемешивали в течении 1 часа, после этого добавляли 1 г гидроксида натрия. После расслоения жидкости отбирали органический слой, который сушили добавкой хлорида кальция. Полученный продукт отгоняли при этом собирали фракцию в диапазоне температур кипения 70-72°C. Выход продукта составил 72%.

ИК-спектр полученного препарата представлен на рис. 3.2.

Масс-спектр электронного удара, m/z (относительная интенсивность, %): 72 (100), 71 (53), 57 (28), 43 (17), 42 (93), 41 (7), 30 (35), 29 (6), 27 (11).

ЯМР спектры на ядрах 1H и 13C представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. ЯМР спектры диметилгидразона формальдегида

1H		13C	
Хим. сдвиг, δ, м.д.	Заместитель	Хим. сдвиг, δ, м.д.	Заместитель
3,238	-CH3	42,413	-CH3
6,597	= CH2	123,035	= CH2

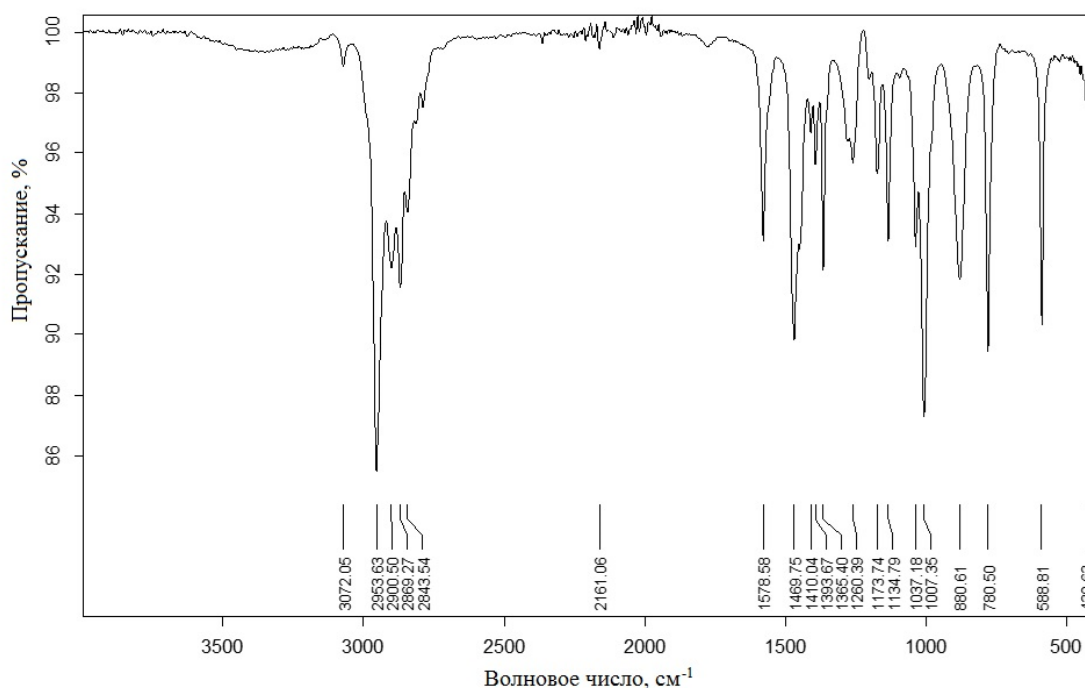


Рисунок 3.2. ИК-спектр диметилгидразона формальдегида

1,1-Диметилгидразон ацетальдегида (ДМГА) синтезировали из НДМГ и ацетальдегида по методике [202]. В круглодонную колбу объемом 50 мл добавляли 20 мл (0,26 моль) 1,1-диметилгидразина. При непрерывном перемешивании и охлаждении к НДМГ приливали 15 мл 98% раствора ацетальдегида (0,34 моль). Реакционную смесь перемешивали в течении 1 часа, после этого добавляли 1 г гидроксида натрия. После

расслоения жидкости отбирали органический слой, который сушили добавкой хлорида кальция. Полученный продукт отгоняли при этом собирали фракцию при температуре кипения 70-72°C. Выход продукта составил 79%.

ИК-спектр полученного препарата представлен на рис. 3.3.

Масс-спектр электронного удара, m/z (относительная интенсивность, %): 87 (6), 86 (100), 85 (34), 71 (23), 56 (8), 45 (22), 44 (89), 43 (39), 42 (75), 41 (12), 40 (8), 30 (35), 28 (30), 27 (15).

ЯМР спектры на атомах ¹H и ¹³C представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. ЯМР спектры диметилгидразона ацетальдегида

¹ H		¹³ C	
Хим. сдвиг, δ, м.д.	Заместитель	Хим. сдвиг, δ, м.д.	Заместитель
2,050	-CH ₃	18,522	-CH ₃
2,825	-N-CH ₃	43,412	-N-CH ₃
6,970	=CH-	137,622	=CH-

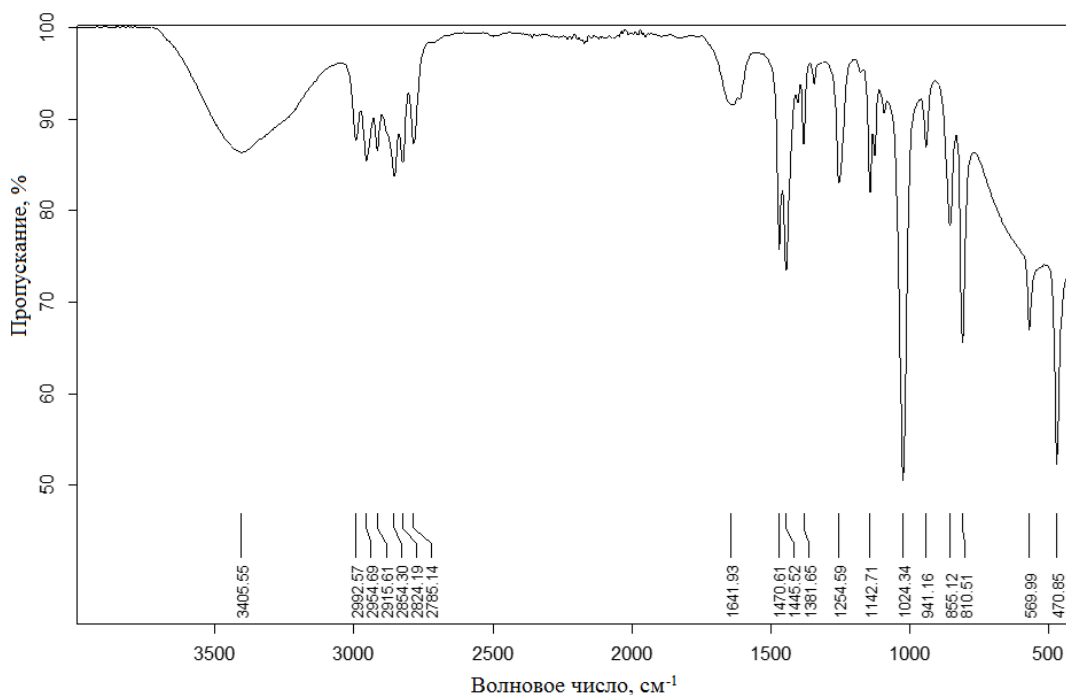


Рисунок 3.3. ИК-спектр диметилгидразона ацетальдегида

1-формил-2,2-диметилгидразид (ДМГМК) синтезировали из НДМГ и этилформиата по методике [203]. В круглодонную колбу объемом 100 мл добавляли 40 мл 1,1-диметилгидразина (0,53 моля) и 45 мл этилформиата (0,54 моля). Смесь выдерживали 2 суток при периодическом перемешивании. Смесь охлаждали в холодильнике до 6°C, после

чего остатки растворителя удаляли на роторном испарителе. Полученный образец подвергали трехкратной перекристаллизации из гексана. Выход продукта составил 84%.

ИК-спектр полученного препарата представлен на рис. 3.4.

Масс-спектр электронного удара, m/z (относительная интенсивность, %): 88 (11), 60 (6), 59 (100), 46 (19), 45 (5), 44 (20), 43 (67), 42 (26).

ЯМР спектры на атомах ^1H и ^{13}C представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. ЯМР спектры 1-формил-2,2-диметилгидразина

^1H		^{13}C	
Хим. сдвиг, δ , м.д.	Заместитель	Хим. сдвиг, δ , м.д.	Заместитель
2,559	-N-CH ₃	47,683	-N-CH ₃
7,781	-NH	167,341	-COH
8,229	-COH	-	-

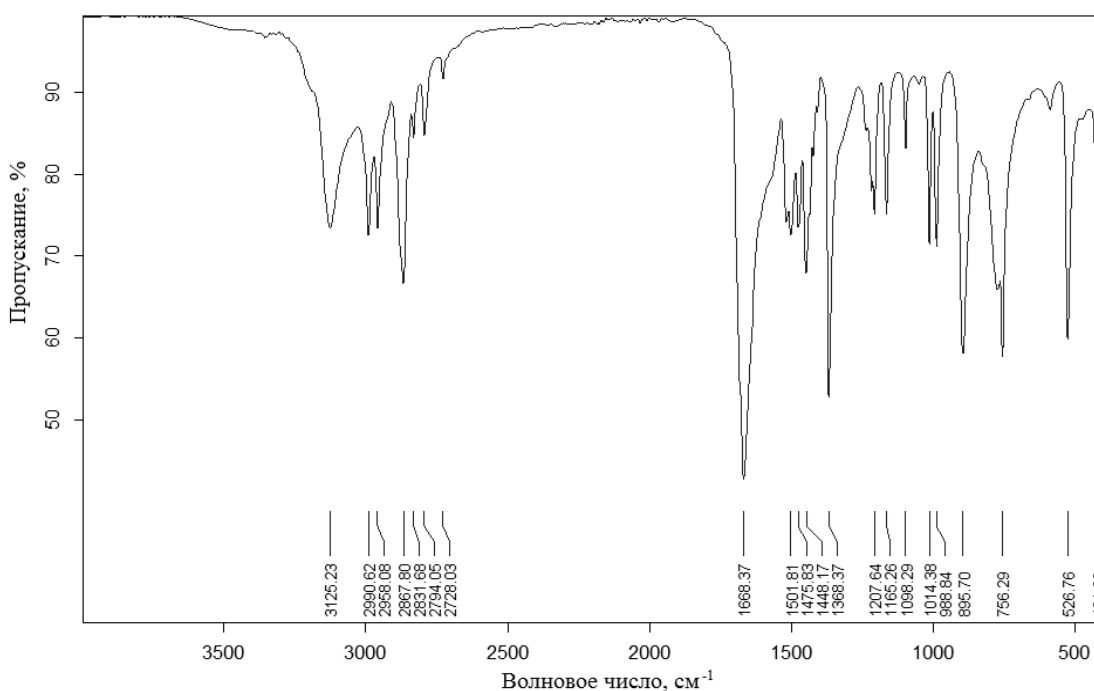


Рисунок 3.4. ИК-спектр 1-формил-2,2-диметилгидразина

Для калибровки ГХ-МС/МС системы индивидуальные исходные растворы продуктов трансформации и стандартный раствор всех исследуемых соединений с содержанием каждого компонента 20 мг/л готовили в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили путем разбавления стандартного раствора в диапазоне концентраций 20 – 0,01 мг/л и хранили при 4°C не более суток.

3.1.2 Объекты исследований

В исследованиях по установлению круга продуктов трансформации в торфяных почвах использовали образец верхового торфа, характерного для Европейского Севера РФ [204], отобранный в Архангельской области. Основное растение-торфообразователь – сфагнум. Зольность образца $2,6 \pm 0,2\%$. В воздушно-сухой почве (влажность $9,1 \pm 0,1\%$) определяли элементный, функциональный и компонентный состав, результаты приведены в табл. 3.4.

Кроме торфа в качестве объектов исследования использовали гуминовые кислоты, технические (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, США), с $M_w = 13,6$ кДа; сульфатный лигнин, выделенный из черного щелока Архангельского ЦБК; речной песок, свободный от органических примесей (прокаливание при 650°C). Функциональный состав сульфатного хвойного лигнина приведена в таблице 3.5.

Таблица 3.4. Характеристика образца торфа ($n = 3, P = 0,95$)

Характеристика	Показатель	Значение	Погрешность
Элементный состав, % а.с.в.	С	41	2
	Н	7,0	0,4
	О+S+N	52	3
Функциональный состав, мэкв/г	COOH	2,2	0,1
	ОН	0,84	0,04
	COOH+ОН	3,1	0,1
Компонентный состав [205], %:	Гуминовые кислоты	38	1
	Лигнин (по Классону)	25	1

В навески торфяной почвы, гуминовых кислот, сульфатного лигнина и песка вносили пятикратное количество по массе водного раствора 1,1-диметилгидразина с концентрацией 50 г/л. После этого образцы выдерживались в течение суток в герметичных емкостях для образования достаточного количества продуктов трансформации НДМГ.

Таблица 3.5. Функциональный состав сульфатного хвойного лигнина ($n = 3, P = 0,95$)

Группа	Содержание, %	Погрешность
ОСН ₃	10,8	0,3
ОН _{общ}	5,3	0,4
ОН _{фен}	3,8	0,5
СО	4,2	0,2
COOH	1,5	0,2

В качестве реальных объектов исследования для отработки и апробации разрабатываемой ГХ-МС/МС методики использовали: I – ракетное топливо (1,1-

диметилгидразин). Емкость с топливом в течение года периодически открывали для контакта с воздухом и тщательно встряхивали с целью интенсификации процессов окислительной трансформации НДМГ; II – водный раствор НДМГ с концентрацией 9 г/л, выдержанный 120 суток при комнатной температуре и доступе воздуха; III и IV – образцы поверхностных вод торфяного болота (рН 4,9), отобранные в районе падения отработанных первых ступеней ракет-носителей в ходе экспедиционных работ в Архангельской области в 2012 году на незагрязненном (фоновом) участке (III) и в эпицентре (IV) загрязнения (воронка в месте столкновения фрагментов ракеты, содержащих невыгоревшее топливо, с землей). Образцы сохраняли в замороженном состоянии в герметичных контейнерах при температуре -18°C и размораживали непосредственно перед исследованием. Экспериментально подтверждено, что образец III не содержал определяемых продуктов трансформации НДМГ либо естественное содержание таких соединений в нем ниже пределов обнаружения, достигнутых в разработанной методике.

Образцы I и II разбавляли в 100 раз ацетонитрилом и вводили в хроматографическую систему. Образцы III и IV предварительно экстрагировали ацетонитрилом из насыщенного солевого раствора хлорида натрия [206]. Для этого к 1 мл природной воды добавляли избыток соли, 2 мл органического растворителя и тщательно перемешивали в течение 2 мин при помощи вортекса. После расслоения жидкости отбирали верхний слой и анализировали.

При разработке способа экстракции продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв методом жидкостной экстракции под давлением в качестве реальных образцов использовали три образца:

Образец V. Речной песок, свободный от органических примесей (прокаленный при 650°C), размер частиц 0,1–0,5 мм.

Образец VI. Торфяная почва, не загрязненная ракетным топливом, отобранная в 2014 году во время экспедиционных работ в районе падения отработанных частей ракет-носителей (Архангельская область, Россия) на удалении от эпицентра. Отбор проб почвы проводили в нескольких точках с глубины 0–30 см. После усреднения образец высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней, содержание влаги в воздушно-сухом препарате составляло 9,1% (содержание влаги в исходном сырье – 93%). Для получения образцов с различным содержанием влаги, использовали рассчитанные добавки воды к высушенному торфу с последующим выдерживанием почв в воздухо непроницаемых контейнерах в течение 3 дней при периодическом перемешивании шпателем.

Образец VII. Торфяная почва, загрязненная ракетным топливом, отобранная в эпицентре падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон» одновременно с образцом VI. Масса отобранной почвы составляла не менее 5 кг. В день отбора проб после доставки в лабораторию Образец VII тщательно перемешивали шпателем для обеспечения однородности, замораживали в воздухонепроницаемом полиэтиленовом контейнере и хранили при температуре -18°C без доступа воздуха. Непосредственно перед анализом содержимое контейнера размораживали и повторно перемешивали для достижения однородности.

Величина pH водных экстрактов образцов VI и VII составляла 3,7, солевого – 2,8. Зольность образцов – 2,6%. В пересчете на абсолютно сухое вещество концентрации азота, углерода и водорода составляли 1,6, 48,8 и 6,1% соответственно. По данным рентгенофлуоресцентного анализа в качестве минеральной составляющей торфяных почв выступает оксид кремния с примесью оксида железа.

3.1.3 Аналитические процедуры

Для изучения состава образующихся продуктов использовали метод газовой хромато-масс-спектрометрии с термодесорбционной системой ввода пробы. Навески образцов массой 5 мг подвергали ступенчатому нагреву до соответствующих температур (50, 100, 150, 200, 250 $^{\circ}\text{C}$) в термодесорбере TD-20 газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония). После криофокусирования (при -30°C) газообразных продуктов разложения на каждой температурной ступени десорбции осуществляли ввод в газовый хроматограф. Условия хроматографического разделения: газ-носитель – гелий (99,999%), скорость потока 1,05 мл/мин, деление потока 500:1. Температурная программа термостата колонок: 5 мин при 40 $^{\circ}\text{C}$, подъем до 120 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), подъем до 170 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), подъем до 250 $^{\circ}\text{C}$ (15 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), выдерживание при 250 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин. Для разделения использовали капиллярную колонку HP-5MS 60 м, 0,32 мм (Agilent, США). Общее время анализа 41 мин [195].

Детектирование осуществляли с помощью квадрупольного масс-детектора в режиме сканирования в диапазоне масс от 20 до 300 m/z. Тип ионизации – электронный удар (70 эВ). Температура ионного источника и интерфейса – 230 $^{\circ}\text{C}$, напряжение на детекторе – 0,7 кВ. Идентификацию компонентов проводили с использованием библиотек масс-спектров NIST-08 и Wiley-9.

Верхний предел температуры десорбции (250 $^{\circ}\text{C}$) ограничен возможностью интенсивного термического разложения природных полимеров с образованием большого

количества летучих продуктов, мешающих хромато-масс-спектрометрическому определению целевых компонентов.

ГХ-МС/МС анализ проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7000B (Agilent, США), состоящем из газового хроматографа Agilent 7890A и tandemного масс-спектрометрического детектора с тройным квадруполем. Разделение осуществляли на капиллярной колонке HP-INNOWax (Agilent, США), 30 м, 0,25 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. Использовали следующие параметры работы хромато-масс-спектрометра: газ-носитель – гелий (марка 6.0), управление потоком газа – постоянное давление (103 кПа), режим ионизации – ионизация электронами (ИЭ) с энергией 70 эВ, температура устройства сопряжения – 230 °С, температура ионного источника – 230 °С, напряжение на детекторе – 0,8 кВ. В качестве газа в ячейке соударений масс-спектрометра использовался азот. С целью увеличения частоты сбора данных применяли временную программу регистрации ионных переходов, при этом для всех исследуемых соединений время детектирования каждой заданной реакции составляло 50 мс. Для управления хромато-масс-спектрометром, сбора и обработки данных применяли программное обеспечение MassHunter (Agilent, США) [207].

Спектры ядерного магнитного резонанса ^1H и ^{13}C синтезированных соединений записывали на ЯМР спектрометре Avance III 600 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 600 МГц.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Экстракцию под давлением проводили с использованием системы ASE 350 (Dionex, США) с рабочим давлением 100 бар. Экстракция по Сокслету осуществляли с использованием автоматизированной системы В-811 (Buchi, Швейцария) в атмосфере азота. Ультразвуковая экстракция проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic S 15 H (Elma, Германия). Содержание влаги в образцах почвы измеряли с помощью анализатора влажности HG-43 (Mettler Toledo, Швейцария). Экстракты выпаривали на роторном испарителе RV 10 (IKA, Германия).

Принимая во внимание возможное разнообразие механизмов взаимодействия азотсодержащих соединений с компонентами почвы, а также возможность их существования в связанном виде [53] эксперименты по оптимизации условий извлечения выбранных аналитов проводили с использованием свежеприготовленных образцов загрязненных почв, которые получали путем введения определенного объема (100 мкл) раствора смеси восьми аналитов с известными концентрациями непосредственно в экстракционный сосуд с образцом V или VI и тщательного перемешивания. Экстракцию

начинали спустя 30 минут после внесения продуктов трансформации, что обеспечивало почти полное присутствие аналитов в виде подвижных, экстрагируемых форм.

Для обеспечения прямой инъекции экстракта в ГХ-МС/МС систему без дополнительных операций подготовки, в качестве экстрагента был выбран ацетонитрил, а в качестве подщелачивающего агента для повышения эффективности экстракции и нейтрализации кислых групп торфяной почвы использовали гидроксид бария, обладающего рядом преимуществ, заключающихся в способности образовывать сильнощелочные среды, умеренной растворимости, нелетучести, а также в образовании нерастворимых солей с гуминовыми кислотами [208], которые могут оказывать интерференции со стороны матрицы при проведении анализа. Из-за крайне низкой растворимости гидроксида бария в чистом ацетонитриле его применение не позволяет добиться эффективной нейтрализации гуминовых кислот. Данное ограничение преодолевается добавлением 10% воды в ацетонитрил, что не оказывает заметного влияния на последующее газохроматографическое разделение аналитов, стабильность отклика МС-детектора и время жизни колонки. В случае использования щелочи, гидроксид бария предварительно измельчали в фарфоровой ступке, после добавления к почве образец тщательно перемешивали.

Степень извлечения определяли как отношение площадей пиков соответствующих компонентов на хроматограммах экстрактов и раствора сравнения, полученного путем добавления 100 мкл стандартного раствора аналитов к чистому экстрагенту в объеме, равном объему экстракта.

Для проведения экстракции под давлением 5 г образца почвы помещали в стальную ячейку объемом 10 мл. Экстракцию проводили при давлении 100 бар в атмосфере азота (99,99%) в течение заданного времени. На финальном этапе ячейку промывали чистым экстрагентом (60% объема ячейки).

Для предотвращения загрязнения системы после экстракции образцов, содержащих гидроксид бария, коммуникации дополнительно промывали 3% водным раствором уксусной кислоты.

При ультразвуковой экстракции 1 г образца почвы (в пересчете на абсолютно сухое вещество) помещали в стеклянную пробирку объемом 20 мл с притертой пробкой, добавляли экстрагент (10% воды в ацетонитриле) объемом 10 мл. Полученную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение 30 мин [134].

При экстракции по Сокслету образец почвы массой 5 г (в пересчете на абсолютно сухое вещество) помещали в целлюлозный картридж и экстрагировали 70 мл метанола в

течение 8 ч [134]. Полученные экстракты упаривали досуха в вакууме. Полученный остаток растворяли в 10 мл ацетонитрила.

Все процедуры экстракции повторяли не менее трех раз. Полученные экстракты перед анализом фильтровали через мембранный нейлоновый фильтр с порами 0,22 мкм.

3.2 Установление круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяных почвах

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о крайне слабой изученности вопросов, связанных с установлением компонентного состава продуктов, образующихся при деградации несимметричного диметилгидразина в почвах, основу которых представляет органическая матрица. Учитывая многообразие путей деградации, связывания и трансформации НДМГ при контакте с различными компонентами почв, возможно образование большого количества соединений, в том числе неизвестных ранее. Исходя из этого, для разработки высокочувствительных и селективных хромато-масс-спектрометрических методик определения экотоксикантов в почвах с высоким содержанием органических веществ, на первом этапе необходимо ограничить круг основных продуктов трансформации НДМГ. Принимая во внимание тот факт, что применение экстракционных методов для предварительного извлечения целевых компонентов может приводить к нежелательным побочным процессам, сопровождающимся распадом исходных и образованием других компонентов, нами предложен подход для установления компонентного состава, заключающийся в десорбции аналитов из твердой фазы при повышенной температуре в инертной атмосфере с последующим ГХ-МС анализом. Для оценки вклада каждой составляющей органической матрицы в процессах превращения и связывания НДМГ эксперименты проводились с торфяной почвой, лигнином и гуминовыми кислотами. В качестве образца сравнения использовался прокаленный речной песок.

Верхний предел температуры десорбции (250°C) ограничен возможностью интенсивного термического разложения природных полимеров с образованием большого количества летучих продуктов, мешающих хромато-масс-спектрометрическому определению целевых компонентов [195].

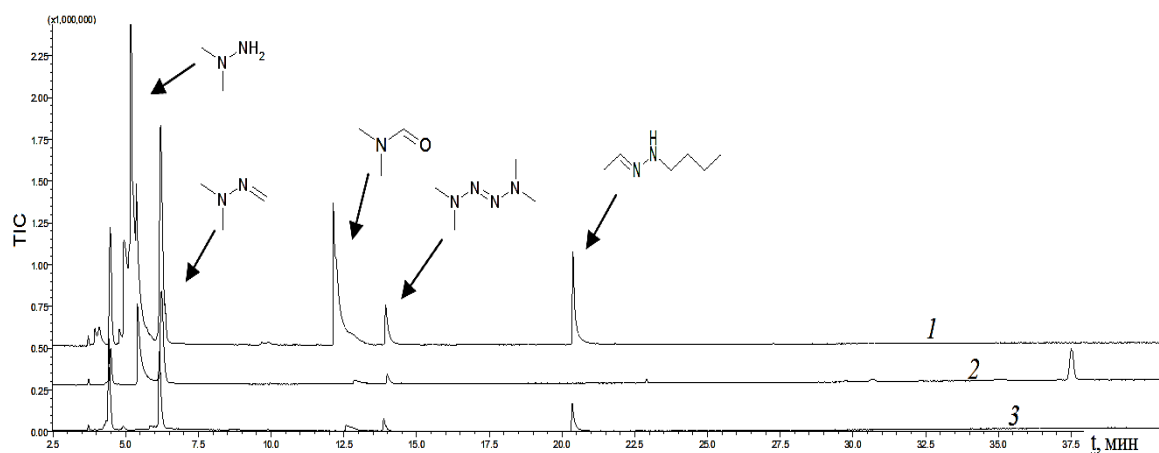


Рисунок 3.5. Хроматограммы по полному ионному току (ТIC) продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, извлекаемых при 50°C из торфа (1), лигнина (2) и гуминовых кислот (3).

Таблица 3.6. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при взаимодействии с торфяной почвой

№	tR, мин	Соединение	Степень соответствия библиотечному масс-спектру, %	Относительная площадь пика (%) при температуре десорбции				
				50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
1	4,09	метанол	99	1,66	-*	-	-	-
2	4,47	гидразин	87	5,30	0,98	0,57	0,43	0,64
3	4,78	алкиламин	90	0,42	0,32	1,29	2,45	2,13
4	5,18	1,1-диметилгидразин	96	37,85	-	0,43	0,12	-
5	6,20	диметилгидразон формальдегида	89	14,52	1,39	2,91	0,74	0,08
6	8,90	диметилгидразон ацетальдегида	86	0,11	-	-	-	-
7	9,63	1-метил-1H-пирол	81	-	-	-	-	0,03
8	9,88	нитрозодиметиламин	89	0,43	-	-	-	-
9	10,54	ацетонитрил	85	-	-	-	0,13	0,03
10	11,50	1-метил-1H-пиразол	80	-	-	-	0,03	0,14
11	12,14	диметилформамид	86	15,08	-	-	0,12	0,68
12	13,94	тетрамилтетразен	92	2,56	-	-	-	-
13	16,80	1-метил-1H-1,2,4-триазол	90	-	0,04	-	0,21	0,23
14	20,04	1-метил-1H-имидазол	87	-	-	-	-	0,19
15	20,37	бутилгидразон ацетальдегида	82	5,56	-	-	-	-
16	25,24	диметилгидразон 2-фуральдегида	93	-	-	-	0,09	0,11
17	27,24	бис(диметилгидразон) этандиала	85	0,02	-	0,05	0,10	-
Итого				83,51	2,73	5,25	4,42	4,26

*- не обнаружено

На рис. 3.5 приведены примеры полученных хроматограмм разделения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в образцах торфа, лигнина и гуминовых кислот. В

ходе исследования контрольного образца речного песка продуктов трансформации НДМГ не обнаруживается, что говорит об участии в процессах химических превращений органической составляющей почв.

Результаты отнесения хроматографических пиков представлены в табл. 3.6-3.8. С целью сопоставления содержания компонентов, выделяемых при различных температурах площади пиков на хроматограммах подвергались нормализации, при этом за 100% принималась суммарная площадь всех пиков при всех исследуемых температурах для данного образца.

Таблица 3.7. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при взаимодействии с гуминовыми кислотами

№	tr, мин	Соединение	Степень соответствия библиотечному масс-спектру, %	Относительная площадь пика (%) при температуре термодесорбера				
				50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
1	4,42	гидразин	87	19,87	4,31	3,73	3,62	4,94
2	4,92	алкиламин	90	-*	-	-	2,65	8,41
3	6,09	1,1-диметилгидразин	96	1,82	-	-	-	-
4	6,16	диметилгидразон формальдегида	89	18,31	1,99	3,57	2,21	0,91
5	8,61	диметилгидразон ацетальдегида	86	0,39	-	-	-	-
6	9,70	1,3-диазин	80	-	-	-	-	0,13
7	9,87	нитрозодиметиламин	89	0,18	-	-	-	-
8	10,79	1-метил-1Н-пиразол	80	-	-	-	-	0,11
9	10,94	диметилцианомид	90	-	-	-	-	0,10
10	12,55	1,2,4-триазин	80	-	-	-	0,12	0,23
11	12,57	диметилформаид	86	4,23	-	-	0,10	0,56
12	13,87	тетраметилтетразен	92	2,73	-	-	-	-
13	15,78	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	90	0,25	-	0,62	1,77	3,28
14	18,73	1Н-1,2,4-триазол	87	-	-	-	-	0,13
15	19,63	1-метил-1Н-имидазол	94	-	-	-	-	0,34
16	20,35	бутилгидразон ацетальдегида	82	7,62	-	-	-	-
17	22,90	1,2,3,6-тетрагидро-1-метилпиридин	82	-	-	-	-	0,20
18	27,10	бис(диметилгидразон) этандиаля	85	-	-	0,08	0,33	0,06
Итого				55,40	6,30	8,00	10,80	19,40

*- не обнаружено

Анализ полученных данных показывает, что в течение 24 часов после внесения НДМГ в исследуемые органические субстраты образуется широкий спектр продуктов трансформации, включающий 23 соединения, обнаруживаемых с индексом соответствия библиотечному масс-спектру не менее 80. Только одиннадцать из них идентичны компонентам, обнаруженным при исследовании почв с низким содержанием органического

вещества, методом газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией в работе [36].

Все исследуемые образцы характеризуются относительным сходством в качественном составе обнаруженных соединений, различаясь, в основном, относительным содержанием тех или иных компонентов, что свидетельствует о близости механизмов трансформации сорбированного НДМГ торфяной почвой, а также лигнинными и гуминовыми веществами.

Таблица 3.8. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при взаимодействии с лигнином

№	t _R , мин	Соединение	Степень соответствия библиотечному масс-спектру, %	Относительная площадь пика (%) при температуре термодесорбера				
				50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
1	4,49	гидразин	85	3,24	4,43	1,78	1,31	1,63
2	4,79	алкиламин	90	-*	0,22	1,91	12,44	3,86
3	5,40	1,1-диметилгидразин	96	12,41	2,17	11,04	5,23	-
4	6,26	диметилгидразон формальдегида	89	11,72	1,08	6,65	9,91	1,12
5	8,73	диметилгидразон ацетальдегида	86	-	-	-	0,18	-
6	9,97	нитрозодиметиламин	89	0,13	0,04	0,12	0,14	-
7	10,94	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	80	-	-	-	0,09	-
8	12,39	диметилформамид	86	-	-	-	0,62	0,58
9	13,99	тетраметилтетразен	92	1,02	-	-	-	-
10	15,89	1-метил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол	90	-	-	0,05	0,27	-
11	20,65	<i>N,N</i> -диметилметантиоамид	84	-	-	-	0,13	0,10
12	25,21	диметилгидразон 2-фураальдегида	93	-	-	-	0,08	-
13	27,03	бис(диметилгидразон) этандиала	85	-	-	-	2,69	0,39
14	28,84	1-метил-5-метилтио-1,2,4-триазол	86	-	-	-	0,21	0,12
Итого				28,52	7,94	21,55	33,30	7,80

*- не обнаружено

В качестве основного продукта превращений несимметричного диметилгидразина выступает диметилгидразон формальдегида, на долю которого приходится до 27% от общей площади всех пиков на хроматограммах образца, что хорошо согласуется с литературными данными по механизму разложения НДМГ в почвах [36]. В случае торфа к основным продуктам можно отнести также алкиламины, *N,N*-диметилформамид, бутилгидразон ацетальдегида. Присутствие последнего в почвах, загрязненных НДМГ, в литературе ранее не отмечалось. Следует обратить внимание, что источником образования бутилгидразона ацетальдегида в торфяных почвах являются гуминовые кислоты, в образце

которых данный продукт трансформации также обнаруживается в значительных количествах, в то время как при контакте НДМГ с лигнином это соединение не наблюдается. Среди неизвестных ранее продуктов можно отметить и другие гидразоны: диметилгидразон 2-фуральдегида, а также бис(диметилгидразон)этандиаля, упоминающийся в более ранних работах, основанных на экспериментах с модельными образцами минеральных почв и водными растворами [32, 51, 52].

В случае торфа одним из основных компонентов является также *N,N*-диметилформамид, на долю которого приходится более 15% от общего содержания всех продуктов. В гуминовых кислотах и лигнине содержание ДМФА незначительно (менее 5% и 2% соответственно).

Значительный интерес представляет различие в остаточном содержании НДМГ в образце гуминовых кислот (1,8%) в сравнении с лигнином (30,9%) и торфом (38,4%), что свидетельствует о более высокой реакционной способности гуминовых веществ по отношению к 1,1-диметилгидразину, обусловленной, возможно, высоким содержанием карбонильных и карбоксильных групп, участвующих в образовании гидразонов, а также связывающих НДМГ в ходе кислотно-основных взаимодействий с протеканием последующих реакций в твердой фазе.

Сопоставление результатов, полученных при различных температурах термодесорбции в исследуемом диапазоне, показывает преобладание в торфе слабосвязанных компонентов, переходящих в газовую фазу в основном уже при 50°C (83,51%). Лигнин характеризуется наиболее прочным удерживанием образовавшихся продуктов, максимальное количество выделяющихся компонентов наблюдается при 200°C (33,3%). Гуминовые кислоты по степени связывания азотистых соединений занимают промежуточное положение между торфом и лигнином (55,4% при 50°C) [195].

3.3 Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии

Исходя из результатов, полученных методом термодесорбционной ГХ-МС, а также данных, имеющихся в литературе, был выбран круг продуктов трансформации, являющихся либо доминирующими, либо крайне токсичными, как в случае *N*-нитрозодиметиламина. К ним относятся: *N,N*-диметилформамид, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, НДМА, диметилгидразон формальдегида, диметилгидразон ацетальдегида, диметилгидразон 2-фуральдегида, диметилгидразид муравьиной кислоты, 1-метил-1,2,4-триазол. Данные соединения характеризуются достаточно высокой летучестью и отсутствием реакционноспособной аминогруппы, что позволяет определять их газовой

хроматомасс-спектрометрией, ранее хорошо зарекомендовавшей себя для отдельных компонентов. При этом при анализе сложных матриц, к которым следует отнести поверхностные воды болота, а также сами торфяные почвы, особые перспективы связаны с применением тандемного масс-спектрометрического детектирования, быстро внедряющегося в современную аналитическую практику.

Учитывая вышесказанное, были поставлены задачи поиска оптимальных условий газохроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций выбранных аналитов.

На первом этапе работ проведена оптимизация параметров масс-спектрометрического детектирования. Путем ввода индивидуальных стандартных образцов (20 мг/л) в хроматографическую колонку с последующим масс-спектрометрическим детектированием в режиме сканирования на первом квадруполе (Q1 Scan) получены спектры ионизации электронами для каждого компонента (табл. 3.9). Исследуемые соединения характеризуются максимальной интенсивностью молекулярного иона (M^+), исключение составляет 1-формил-2,2-диметилгидразид, в спектре которого наиболее интенсивный пик дает фрагмент, полученный отщеплением альдегидной группы от M^+ . Ионы, дающие наиболее интенсивные сигналы в масс-спектре, использовались в качестве ионов-предшественников при определении аналитов в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР).

Таблица 3.9. Масс спектры ионизации электронами исследуемых соединений

Соединение	Молекулярная масса, Да	m/z основных ионов в масс-спектре ИЭ, Да (относительная интенсивность)						
ДМГФ	72	72 (100)	71 (53)	57 (28)	43 (17)	42 (93)	30 (35)	27 (11)
ДМГА	86	86 (100)	85 (34)	44 (89)	43 (39)	42 (75)	30 (35)	28 (30)
ТМТ	116	116 (100)	72 (21)	45 (5)	44 (28)	43 (32)	42 (21)	40 (5)
НДМА	74	74 (100)	75 (3)	44 (11)	43 (28)	42 (51)	41 (2)	40 (13)
ДМФА	73	73 (100)	72 (7)	58 (5)	44 (45)	43 (5)	42 (20)	41 (3)
МТ	83	83 (100)	56 (24)	55 (3)	53 (2)	43 (2)	41 (1)	40 (2)
ДМГМК	88	88 (11)	60 (6)	59 (100)	46 (19)	44 (20)	43 (67)	42 (26)
ДМГФур	138	138 (100)	95 (26)	94 (10)	81 (13)	80 (11)	43 (12)	42 (10)

Зарегистрированы спектры диссоциации, активированной соударениями (ДАС), выбранных ионов-предшественников на трех уровнях энергии соударений (10, 20 и 30 эВ). Установлено, что образующиеся в ходе ДАС фрагментные ионы идентичны наблюдаемым в спектрах ИЭ продуктов трансформации НДМГ и отличаются соотношением интенсивностей соответствующих им пиков, зависящим от приложенной энергии соударений (рис. 3.6, 3.7).

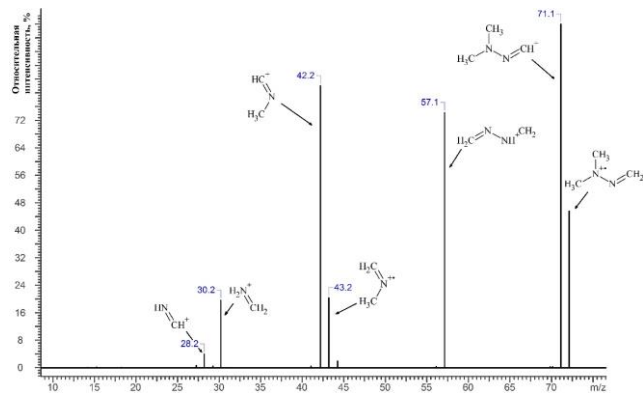
Из масс-спектров второго поколения ионов для каждого соединения выбраны по два иона-продукта, характеризующихся максимально интенсивными сигналами, при этом один из полученных ионных переходов использовался в качестве аналитического (с более интенсивным сигналом), а второй – подтверждающего. Путем записи хроматограмм смеси аналитов в режиме МЗР проводилась тонкая настройка энергии соударения с шагом 5 эВ, а в случае ТМТ, интенсивность пиков которого существенно зависит от энергии соударений в области ее низких значений, использовался шаг 1 эВ. Полученные результаты оптимизации масс-спектрометрического детектирования представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Параметры масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме мониторинга заданных реакций

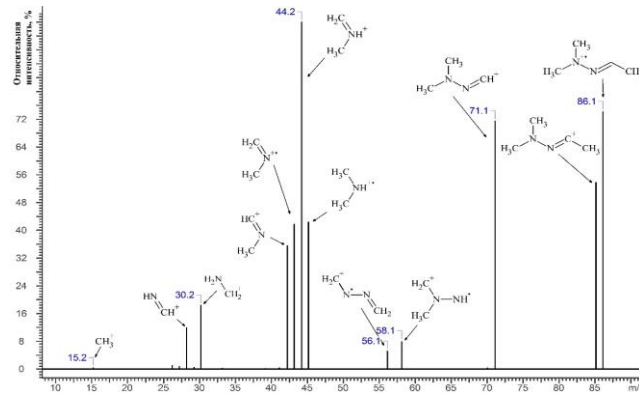
Соединение	Ион-предшественник, m/z	Ион - продукт, m/z	Энергия соударений, эВ	Отщепляемый фрагмент
ДМГФ	72	71*	10	-H
		57	10	-CH ₃
ДМГА	86	71*	10	-CH ₃
		44	10	-N=CH-CH ₃
ТМТ	116	44*	7	-N=N-N-(CH ₃) ₂
		72	3	-(CH ₃) ₂ -N-
НДМА	74	44*	5	-NO
		42	20	-CH ₃ OH
ДМФА	73	44*	5	-N-CH ₃
		58	5	-CH ₃
МТ	83	56*	5	-CH=N
		28	20	-C=N-N-CH ₃
ДМГМК	59	44*	10	-CH ₃
		29	20	-(CH ₃) ₂
ДМГФур	138	95*	10	-CH ₂ -N-CH ₃
		81	10	-(CH ₃) ₂ -N-N=

* - используется для регистрации аналитического ионного перехода

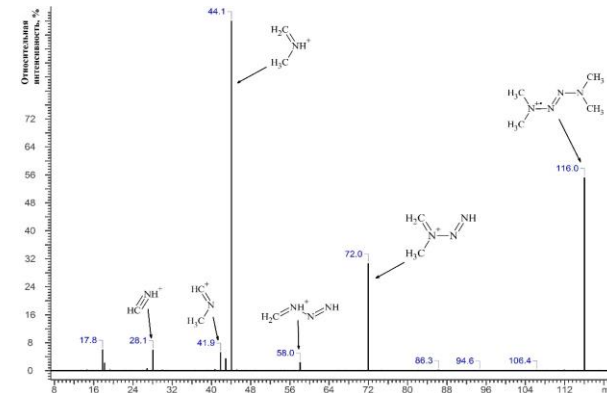
На следующем этапе работы были подобраны условия хроматографического разделения. Известно, что растворитель пробы оказывает существенное влияние на времена удерживания компонентов, интенсивность и форму хроматографических пиков, записанных в режиме мониторинга заданных реакций и, следовательно, на эффективность разделения аналитов [209]. В связи с этим, первоначально, проводился выбор растворителя образца, в качестве которого применялись вода, метанол, ацетон, ацетонитрил, изопропанол, хлороформ и дихлорметан.



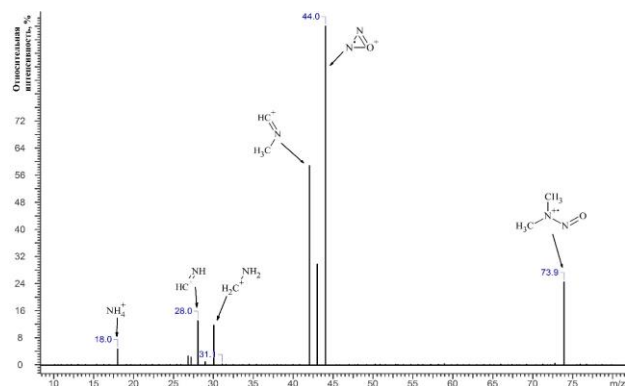
Диметилгидразон формальдегида (СЕ = 20 эВ)



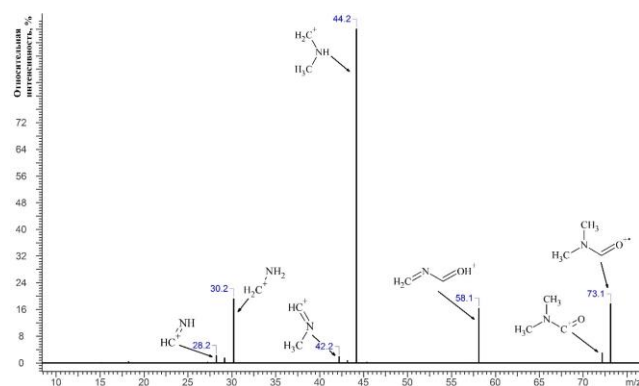
Диметилгидразон ацетальдегида (СЕ = 20 эВ)



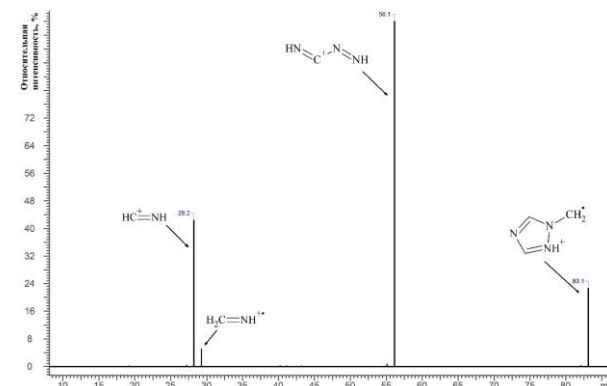
1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен (СЕ = 7 эВ)



Нитрозодиметиламин (СЕ = 15 эВ)



Диметилформамид (СЕ = 20 эВ)



1-метил-1Н-1,2,4-триазола (СЕ = 20 эВ)

Рисунок 3.6. MS² спектры и предположительная идентификация ионов-продуктов

воспроизводимости анализа при использовании спиртов, по-видимому, содержащих следовые количества соответствующих альдегидов и кетонов. Наилучшие результаты были достигнуты при применении ацетонитрила, обладающего оптимальной температурой кипения для хорошего отделения от аналитов и доступного в виде препарата высокой степени чистоты.

С целью исключения возможности разложения лабильных компонентов пробы оптимизировалась температура устройства ввода. Установлено, что при использовании температуры более 200°C происходит снижение площади пиков легколетучих компонентов, а при температуре ниже 150°C наблюдается уменьшение площади пиков тяжелокипящих компонентов, вызванное неполным испарением веществ. В качестве рабочей выбрана температура 170°C.

Учитывая лабильность и высокую реакционную способность продуктов трансформации НДМГ, а также необходимость исследовать матрицы с высоким содержанием посторонних веществ (почвенные экстракты), важную роль в получении достоверных результатов и достижении высокой чувствительности играет правильный выбор лайнера. В ходе работы опробованы лайнеры для деления потока со стекловатой, лайнер со стекловатой без деления потока и лайнер для деления потока, с чашечкой, без стекловаты. Применение последнего типа лайнера позволило добиться наибольшего соотношения сигнал/шум, сохраняя способность улавливать нелетучие компоненты пробы. Показано, что ввод пробы объемом до 2 мкл и с делением потока 5:1 не приводит к ухудшению формы хроматографических пиков, позволяя добиться минимальных пределов обнаружения целевых компонентов [207].

На завершающем этапе исследований оптимизировали температурную программу термостата. Начальная температура 100°C выбрана исходя из необходимости устранения влияния растворителя на разделение низкокипящих компонентов, а использование градиента температуры 10°C/мин с конечной температурой 190°C позволило полностью разделить аналиты. Для очистки хроматографической колонки после проведения анализа она выдерживалась при 230°C в течение 3 минут. Таким образом, полное время анализа составило 12 мин. С целью увеличения частоты сбора данных применялась временная программа регистрации ионных переходов, при этом для всех исследуемых соединений время детектирования каждой заданной реакции составляло 50 мс. Пример полученной хроматограммы представлен на рис. 3.8.

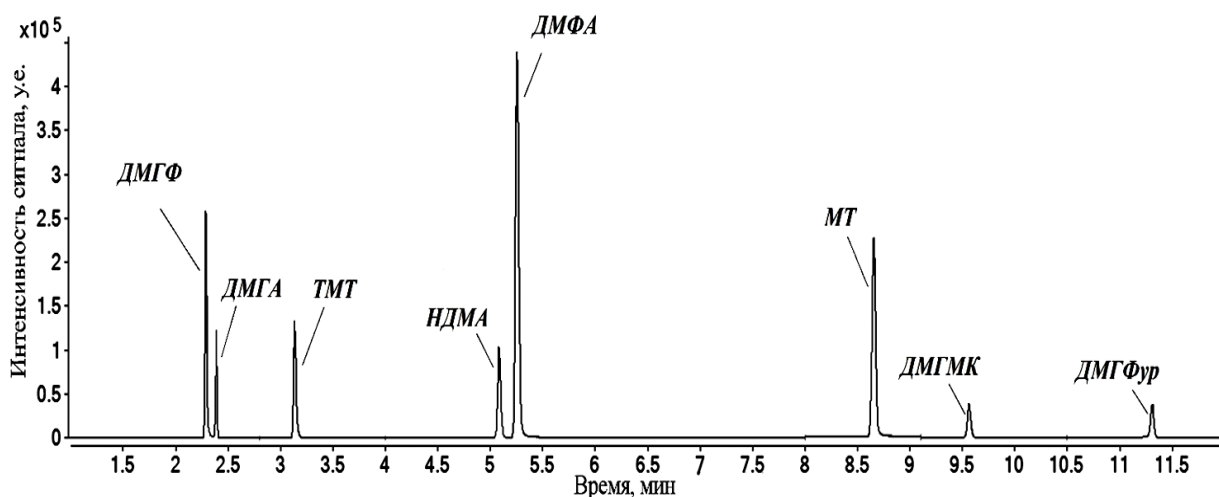


Рисунок 3.8. Хроматограмма модельного раствора исследуемых компонентов (20 мкг/мл) в режиме мониторинга заданных реакций

Исследование стандартных образцов показало, что градуировочные зависимости площади хроматографических пиков от концентрации линейны для всех исследуемых компонентов в диапазоне 0,01–20 мг/л и описываются уравнением вида $y=ax$ с коэффициентом корреляции (r^2) более 0,99. Установлены соотношения интенсивностей сигналов основного и подтверждающего ионных переходов, рассчитаны пределы обнаружения, а также минимальное определяемое содержание для изучаемых соединений на основе 3σ и 10σ критериев соответственно (табл. 3.11).

Таблица 3.11. Метрологические характеристики методики ГХ-МС/МС-определения продуктов трансформации НДМГ

Соединение	t_R , мин	Линейный диапазон, мг/л	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л	Соотношение интенсивностей ионных переходов	a	r^2
ДМГФ	2,3	0,01–20	0,3	1	1,47	137103	0,991
ДМГА	2,4	0,01–20	0,5	2	1,04	26749	0,993
ТМТ	3,2	0,01–20	0,5	2	2,47	160880	0,990
НДМА	5,1	0,01–20	0,3	1	2,57	154572	0,992
ДМФА	5,3	0,01–20	0,9	3	4,15	292737	0,993
МТ	8,7	0,01–20	0,4	1	3,55	363193	0,997
ДМГМК	9,6	0,01–20	2	7	1,58	52931	0,994
ДМГФур	11,3	0,01–20	2	7	1,34	18342	0,991

Из представленных результатов видно, что применение техники тандемной хроматомасс-спектрометрии позволяет не только повысить селективность анализа экотоксикантов, но также радикально увеличить чувствительность по сравнению с методом

ГХ-МС без использования предварительных стадий концентрирования образцов. Так, достигнутые пределы обнаружения практически для всех исследованных продуктов трансформации НДМГ и, в том числе для НДМА, оказались на 1–2 порядка ниже приводимых в литературе [122, 133, 134]. Особого внимания в этом плане заслуживает диметилгидразон формальдегида, для которого применение метода ГХ-МС/МС обеспечивает пятикратный рост чувствительности даже в сравнении с хроматомасс-спектрометрическим определением при использовании предварительной микротвердофазной экстракции [118]. Для апробации разработанного подхода были проанализированы образцы I и II, разбавленные в 100 раз в ацетонитриле. При этом установлено, что даже тысячекратный избыток 1,1-диметилгидразина в пробе не мешает определению целевых компонентов. Результаты определения продуктов трансформации НДМГ представлены в табл. 3.12.

Очевидно, что в анализируемых образцах обнаруживаются все исследуемые продукты окислительной трансформации НДМГ за исключением ДМГФур, образование которого может протекать лишь в почвах, при этом в качестве основного компонента выступает диметилгидразон формальдегида. Протекание процессов окисления НДМГ в чистом виде и в водном растворе различается соотношением количеств образующихся продуктов, особенно для МТ и ДМГМК, доля которых в образце II выше более чем на порядок.

Таблица 3.12. Содержание продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в образцах I и II (n = 3, P = 0,95)

Компонент	Образец I, мкг/мл	Образец II, мкг/мл
ДМГФ	11260 ± 410	727 ± 52
ДМГА	194 ± 34	10 ± 1,0
ТМТ	381 ± 12	2,7 ± 0,2
НДМА	413 ± 23	15 ± 2,0
ДМФА	145 ± 5	10 ± 1,5
МТ	7,9 ± 0,4	6,0 ± 1,0
ДМГМК	28 ± 2	22 ± 3
ДМГФур	-*	-*

* - не обнаружено

С целью оценки возможности применения предлагаемого метода для исследования объектов окружающей среды, анализировались образцы природной поверхностной воды торфяного болота, отобранной в районе падения отработанных частей ракет-носителей (образцы III и IV). Центральной проблемой при работе с такими объектами является водная матрица, разбавление которой ацетонитрилом нежелательно с точки зрения сохранения

чувствительности анализа, а прямой ввод недопустим из-за отрицательного влияния воды на разделение аналитов. Для решения данной проблемы нами предложен простой подход, основанный на смене растворителя путем экстракции определяемых соединений ацетонитрилом. Для обеспечения несмешиваемости экстрагента с водной фазой применялся прием, заключающийся во введении в водную фазу избытка хлорида натрия для образования его насыщенного раствора, что также способствует высаливанию аналитов в органический слой [206]. С использованием метода «введено-найдено» на двух уровнях концентраций при работе с образцом III установлено, что применение указанного подхода при объемном соотношении органического растворителя и воды, равном 2:1, позволяет достичь степени извлечения для всех исследуемых соединений более 60% (табл. 3.13), что может считаться вполне приемлемым, учитывая сложность объекта и низкий уровень концентраций экотоксикантов.

Существенно завышенная степень извлечения ДМГФур может объясняться присутствием в воде болота следовых количеств фурфурола, способного образовываться в процессе торфообразования и гумификации при деградации полисахаридов растений. Этим фактом могут также объясняться относительно невысокие доли экстрагируемых ДМГА (60–70%) и ДМГМК (65–75%). Следует отметить, что анализ экстракта образца III без добавок аналитов показывает отсутствие определяемых соединений.

Таблица 3.13. Проверка правильности методики (n = 3, P = 0,95)

Соединение	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Степень извлечения, %	Соотношение интенсивностей ионных переходов
ДМГФ	1,44	1,44 ± 0,13	100 ± 9	1,49
	0,144	0,131 ± 0,014	91 ± 10	1,54
ДМГА	1,85	1,26 ± 0,23	68 ± 12	1,03
	0,185	0,109 ± 0,021	59 ± 11	1,08
ТМТ	1,00	1,20 ± 0,10	120 ± 10	2,26
	0,100	0,114 ± 0,008	114 ± 8	2,41
НДМА	1,00	1,18 ± 0,17	118 ± 17	2,48
	0,100	0,101 ± 0,016	101 ± 16	2,76
ДМФА	2,53	3,01 ± 0,49	119 ± 19	4,21
	0,253	0,220 ± 0,037	87 ± 15	4,57
МТ	1,16	1,42 ± 0,17	122 ± 15	3,81
	0,116	0,088 ± 0,016	76 ± 14	3,18
ДМГМК	0,94	0,68 ± 0,07	72 ± 7	1,50
	0,094	0,061 ± 0,009	65 ± 10	1,39
ДМГФур	1,44	2,42 ± 0,19	168 ± 13	1,44
	0,144	0,233 ± 0,023	162 ± 16	1,36

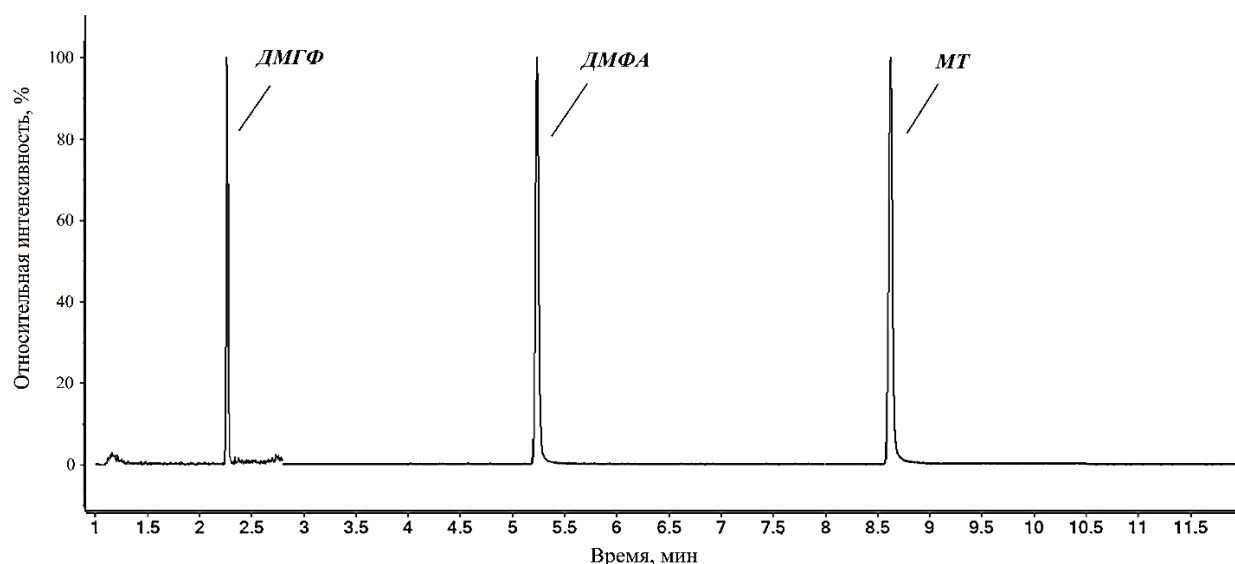


Рисунок 3.9. Хроматограмма ацетонитрильного экстракта образца поверхностной воды торфяного болота с места падения ракеты-носителя (интенсивности ионных переходов нормализованы)

Анализ экстракта образца IV (рис. 3.9), отобранной из эпицентра падения отработанной первой ступени ракеты-носителя, показал присутствие в образцах двух основных компонентов – *N,N*-диметилформамида и 1-метил-1Н-1,2,4-триазола с концентрациями $0,68 \pm 0,08$ и $0,63 \pm 0,05$ мг/л соответственно.

Содержание пяти компонентов (НДМА, ДМГА, ДМГФур, ТМТ, ДМГМК) оказывается ниже достигнутых пределов обнаружения. Лишь в следовых количествах ($6,5 \pm 1,8$ мкг/л) в воде торфяного болота с места падения обнаруживается диметилгидразон формальдегида, это сильно контрастирует с результатами исследования образцов I и II и позволяет предполагать, что ДМГФ образуется преимущественно на начальных этапах деградации 1,1-диметилгидразина, либо в среде с высоким содержанием лигногуминовых веществ трансформация НДМГ протекает по иному пути.

Использование техники ГХ-МС/МС позволяет существенно повысить чувствительность и селективность определения широкого круга продуктов, образующихся при деградации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды. Достигнутые пределы обнаружения, находящиеся на уровне мкг/л и менее, а также широкий динамический диапазон, охватывающий более четырех порядков, открывают новые возможности следового анализа токсичных веществ при проведении экологического мониторинга территорий, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности [207].

3.4 Разработка нового подхода к определению продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве методом ГХ-МС/МС в сочетании с экстракцией под давлением

Хроматографическое и хроматомасс-спектрометрическое определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды, особенно в почвах, невозможно без предварительной подготовки образцов. Описанные в литературе подходы к извлечению продуктов трансформации НДМГ из почв направлены на экстракцию узкого круга компонентов, как правило, требуют больших затрат времени и не всегда позволяют добиться приемлемой эффективности. В связи с этим, актуальной является задача разработки экспрессного метода экстракции широкого круга продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина из различных типов почв с целью последующего хроматографического анализа. В качестве такого метода нами выбрана экстракция субкритическими растворителями, обладающая рядом важных преимуществ по сравнению с традиционными методами пробоподготовки. Использование давления на уровне 100 атм. и температур, превышающих температуры кипения растворителей, обеспечивает быстрое и высокоэффективное извлечение широкого круга веществ из различных матриц за счет увеличения коэффициентов диффузии и растворяющей способности экстрагента.

С учетом возможности прямого ввода образца в ГХ-МС/МС систему без дополнительных операций пробоподготовки в качестве экстрагента был выбран ацетонитрил, возможность применения которого была продемонстрирована в предыдущей главе. Оптимизацию процедуры экстракции проводили на двух образцах почв: песчаная почва (образец V), характеризующая содержанием органического вещества менее 5%, и верховой торф (образец VI), содержащий более 95% органического вещества.

На первом этапе проведен поиск таких условий экстракции под давлением, при которых достигается максимальная степень извлечения подвижных форм каждого компонента применительно к образцу песчаной почвы ввиду менее сложного компонентного состава последней. При проведении ускоренной экстракции субкритическими органическими растворителями наибольшее влияние на эффективность извлечения оказывают температура и продолжительность процесса, а также начальное содержание влаги в исследуемом образце.

Для оценки влияния температуры на полноту извлечения, образцы воздушно сухого песка массой 1 г. с известным содержанием исследуемых соединений подвергались экстракции ацетонитрилом при давлении 100 атм. С целью повышения эффективности процесса, экстракция проводилась в 3 цикла по 10 минут каждый. На рис. 3.10 приведена

зависимость степени извлечения для каждого компонента от температуры в диапазоне 50-150°C.

Очевидно, что проведение процесса при температуре менее температуры кипения ацетонитрила (82°C) является не оправданным, полнота извлечения не превышает 60-65% от начального содержания. При повышении температуры до 100°C наблюдается резкое повышение эффективности извлечения, достигающей 90-100% для всех компонентов за исключением тетраметилтетразена. Это явление объясняется достижением субкритического состояния экстрагента. В таких условиях за счет разрушения структуры растворителя, наблюдается снижение вязкости, диэлектрической проницаемости, а также увеличение коэффициентов диффузии и растворимости многих органических соединений в экстрагенте. Дальнейшее повышение температуры (до 150°C) приводит к снижению выхода изучаемых веществ из минеральной матрицы. Данное явление, вероятнее всего, может быть вызвано деградацией продуктов трансформации НДМГ при повышенной температуре. Таким образом, в качестве оптимальной температуры проведения процесса экстракции выбрана 100°C [210].

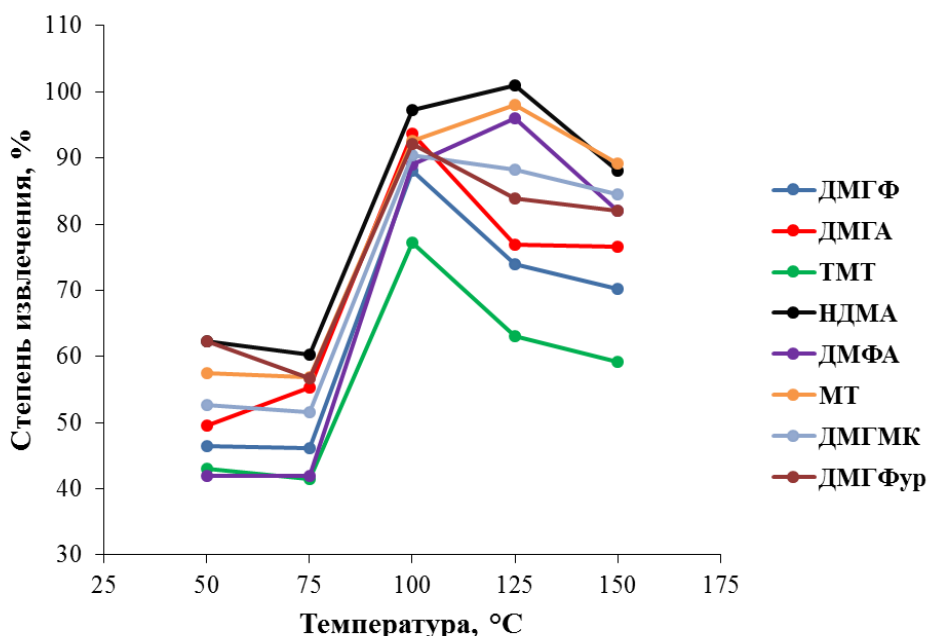


Рисунок 3.10. Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ из песчаной почвы от температуры экстракции

При использовании экстракции под давлением, полнота извлечения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почвы также может сильно зависеть от количества циклов экстракции образца свежей порцией экстрагента. Принимая во внимание тот факт,

что каждая дополнительная стадия экстракции приводит к существенному разбавлению экстракта, а, следовательно, к снижению чувствительности прямого определения, в работе определены степени извлечения для каждого изучаемого компонента при использовании до трех циклов замены свежей порцией растворителя (рис. 3.11).

Очевидно, что уже при использовании 2 циклов экстракции при температуре 100°C и давлении 100 атм достигается степень извлечения более 80% для каждого из продуктов деградации НДМГ. Увеличение количества проводимых циклов субкритической экстракции до трех не приводит к повышению степени извлечения, что может свидетельствовать о достижении полной экстракции подвижных форм исследуемых соединений из песчаной почвы.

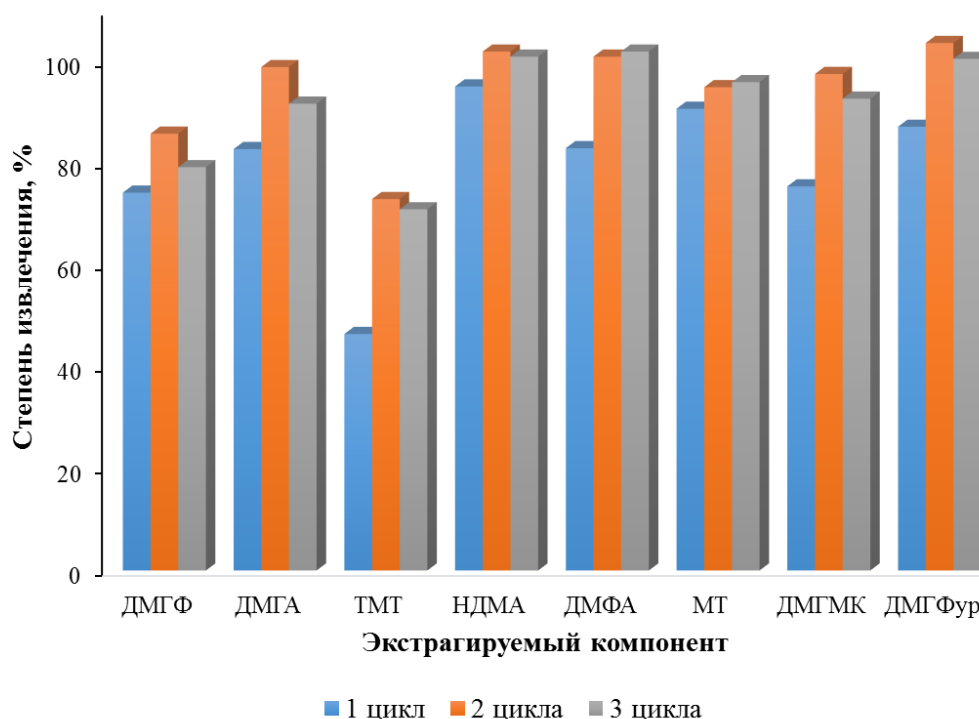


Рисунок 3.11. Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ от количества циклов экстракции

Значительным фактором, оказывающим влияние на протекание экстракции, может являться и влажность исходного образца песчаной почвы. На рис. 3.12 приведена зависимость степени извлечения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина от начальной влажности почвы. Максимальная влажность (20%) выбрана экспериментальным путем и связана со способностью песчаного субстрата удерживать воду без разделения твердой и жидкой фаз.

Влажность не оказывает радикального влияния на проведение процесса экстракции. Тем не менее, результаты экстракции из песчаной почвы демонстрируют повышенные значения степеней извлечения для большинства компонентов при содержании воды 10% и менее.

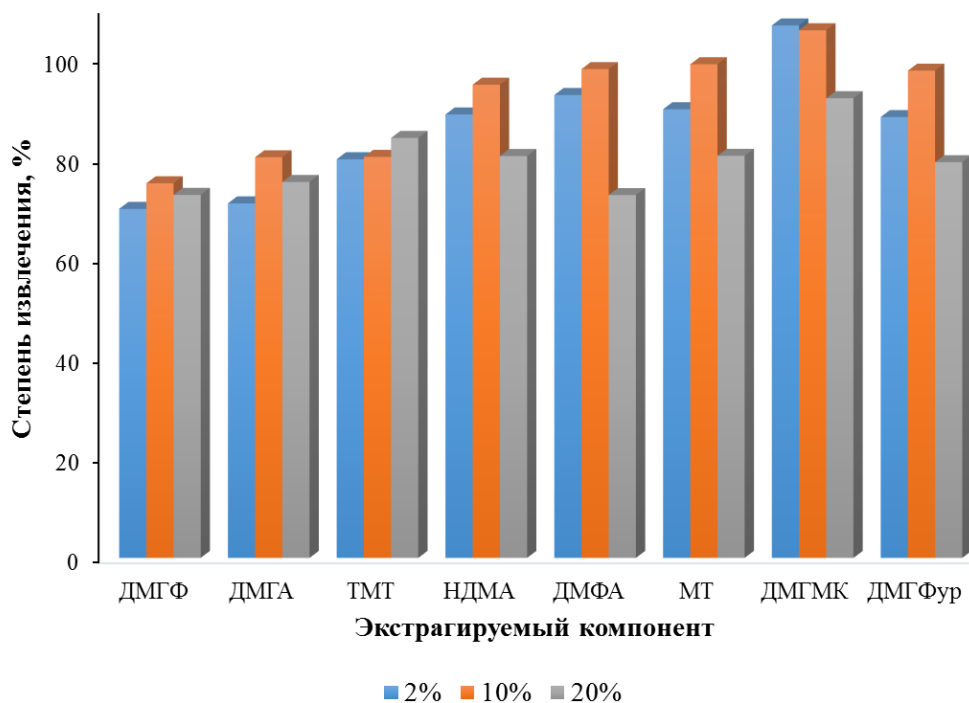


Рисунок 3.12. Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ от влажности образца минеральной почвы

Помимо песчаных, крайне важно исследовать почвы, отличающиеся большим содержанием органических веществ и, соответственно, являющимися наиболее сложными для изучения. Наряду со сложным химическим составом, для торфяных почв характерны низкие значения рН среды, что может приводить к интенсификации процессов химических превращений продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при повышенных температурах в процессе экстракции. Величина рН оказывает влияние на стабильность гидразонов, поскольку в кислых средах данные соединения подвергаются гидролизу [34]. Кроме деградации при низких значениях рН, возможно протекание процессов связывания азотсодержащих основных соединений с кислыми группами гуминовых веществ по типу реакций образования солей с ионообменным механизмом.

Важной особенностью торфяных почв, отличающей их от минеральных, является высокая влагоемкость – содержание влаги может достигать 90% и более. Присутствие влаги способно оказывать существенное влияние на процесс экстракции, за счет действия таких

факторов, как набухание полимерной матрицы образца, изменение кислотности гуминовых веществ, а также возможность гидролитических превращений некоторых извлекаемых компонентов. В связи с этим, эксперименты по ускоренной экстракции из торфяных почв проводились нами на трех уровнях влажности: с применением воздушно-сухой почвы (10% влажности), а также образцов торфа с содержанием воды 45% и 60%. Для достижения требуемого влагосодержания к навеске воздушно-сухого торфа добавляли заданное количество воды и выдерживали в герметичных емкостях в течение 3 суток при периодическом перемешивании.

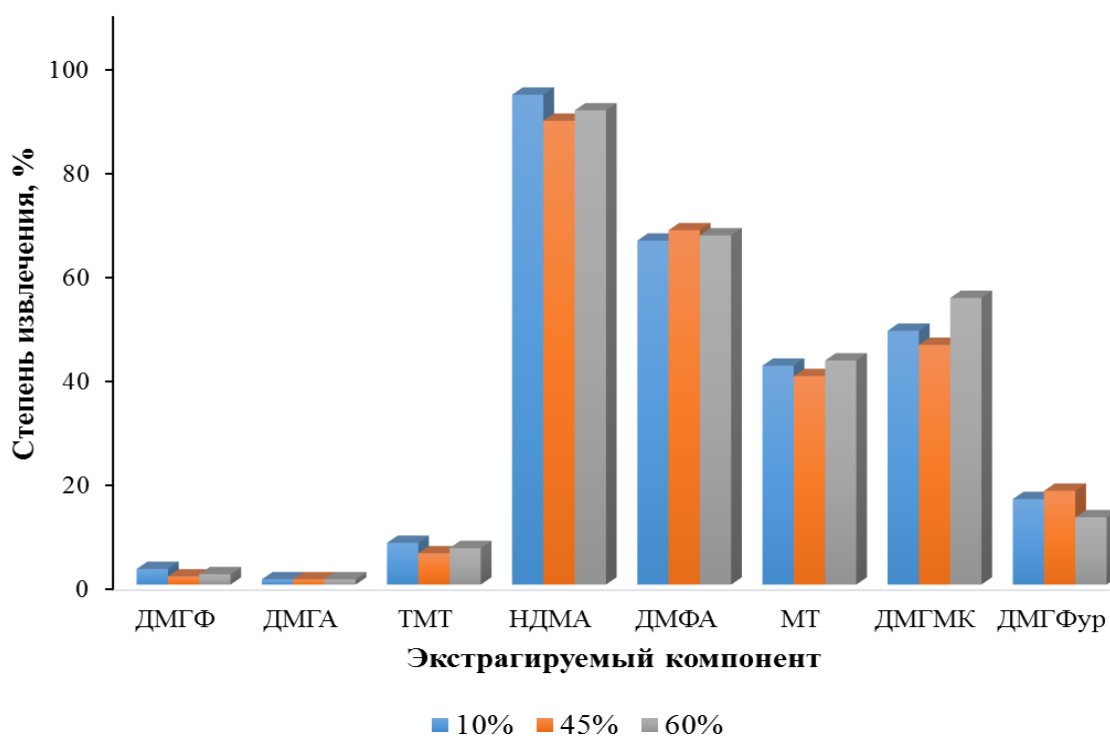


Рисунок 3.13. Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ от влажности образца торфяной почвы. Экстракция ацетонитрилом, температура 100°C, давление 100 атм, 2 цикла экстракции по 10 мин каждый

Полученные результаты экстракции (рис. 3.13) демонстрируют, что экстракция гидразонов и тетраметилтетразена невозможна в условиях, подобранных для песчаной почвы, полученные степени извлечения не превышают 10% (20% в случае диметилгидразона 2-фуральдегида). Низкие степени извлечения гидразонов могут объясняться именно величиной рН торфа, вызывающей деградацию данного класса соединений, а высокая температура процесса извлечения может интенсифицировать этот процесс. Особое внимание следует обратить на извлечение такого высокотоксичного

продукта трансформации 1,1-диметилгидразина как нитрозодиметиламина. НДМА практически полностью извлекается ацетонитрилом из торфяной почвы в условиях экстракции под давлением. Влажность образца, как и в случае песка, не оказывает существенного влияния на результат экстракции [210].

Учитывая высокое содержание влаги в торфяной почве в естественных условиях, для исключения дополнительной стадии пробоподготовки (высушивания) образцов, способной приводить к потере целевых компонентов и протекания химических превращений, дальнейшие эксперименты проводились с торфяной почвой с влажностью 60%.

Увеличение степени извлечения исследуемых веществ может быть осуществлено после создания щелочной среды в образце торфа. Для этих целей необходимо нейтрализовать кислые группы органических веществ торфа. Для этих целей выбран гидроксид бария, обладающий рядом преимуществ: способен создавать сильнощелочную среду, образует с гуминовыми кислотами малорастворимые соли, термически стабилен и, учитывая необходимость последующего ввода экстракта в газовый хроматограф, является нелетучим веществом.

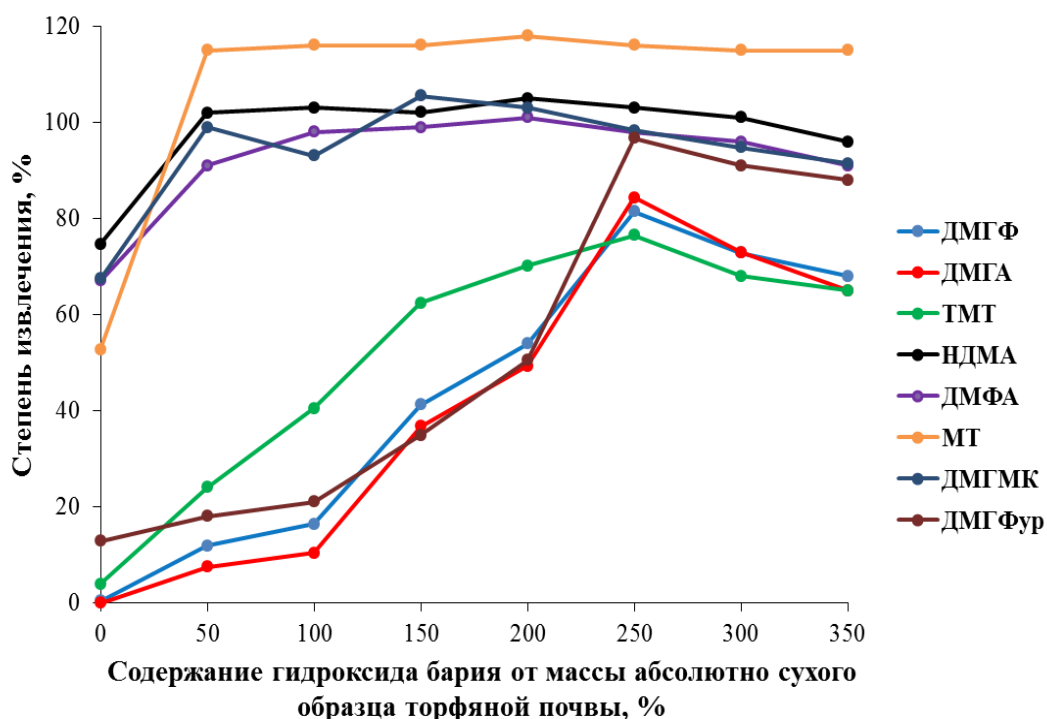


Рисунок 3.14. Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ от добавки гидроксида бария при использовании в качестве экстрагента 10% воды в ацетонитриле

В связи с низкой растворимостью гидроксида бария в ацетонитриле, эффективная нейтрализация кислотных групп почвенного субстрата будет затруднена. С целью

преодоления данного препятствия нами исследовалось влияние добавки воды в экстрагент, а также эффект от варьирования количества гидроксида бария по отношению к массе торфяной почвы (рис. 3.14).

Степени извлечения для нитрозодиметиламина, диметилформамида, диметилгидразида муравьиной кислоты практически не зависят от содержания щелочи и составляют порядка 80-100% при добавке $Ba(OH)_2$ на уровне 50% от массы абсолютно сухого образца торфяной почвы. Аналогичное поведение наблюдается для 1-метил-1,2,4-триазола, однако, извлечение для данного компонента при создании щелочной среды превышает 110%, что может свидетельствовать о возможном протекании процессов образования МТ в условиях экстракции под давлением из других продуктов трансформации и компонентов торфа.

Для тетраметилтетразена и диметилгидразонов характерно увеличение эффективности процесса экстракции при повышении содержания гидроксида бария в образце, при этом максимум наблюдается при соотношении гидроксида бария и торфа в пересчете на абсолютно сухой образец равном 2,5. Дальнейшее защелачивание почвы приводит к снижению степени извлечения компонентов.

Таким образом, оптимальной следует считать добавку $Ba(OH)_2 \times 8H_2O$ равную 250% от навески образца торфяной почвы в пересчете на абсолютно сухое вещество, при этом степени извлечения для всех исследуемых компонентов находятся в диапазоне выше 75% [210].

Таблица 3.14. Результаты сравнения эффективности различных методов экстракции торфяной почвы (погрешность не превышала 15% при $n = 3$, $P = 0,95$)

Экстрагируемый компонент	Степень извлечения в зависимости от техники экстракции, %					
	УЗ-1	УЗ-2	УЗ-3	Сокслет -1	Сокслет -2	ASE
ДМГФ	11	9	7	-*	-	83
ДМГА	4	4	2	-	-	93
ТМТ	36	36	36	-	-	77
НДМА	79	84	84	36	30	98
ДМФА	70	74	72	94	88	92
МТ	70	71	69	94	64	117
ДМГМК	83	86	83	94	75	94
ДМГФур	28	20	17	-	-	97

* - содержание ниже нижней границы определяемых концентраций методики

В ходе выполнения работы проведено сравнение эффективности разработанного подхода с известными в литературе ультразвуковой экстракцией и экстракцией по Сокслету [133, 134]. Обработку ультразвуком проводили в течение 30 мин, при этом в качестве

экстрагента применялся ацетонитрил (УЗ-1), ацетонитрил с добавкой 10% воды (УЗ-2), а также 10% воды в ацетонитриле с добавкой гидроксида бария к образцу торфа, соотношение щелочь:торф составляло 2,5:1 (УЗ-3).

Экстракцию по Сокслету проводили ацетонитрилом (Сокслет-1) и метанолом (Сокслет-2) в течение 6 часов, полученные экстракты сушили под вакуумом. Сухой остаток растворялся в ацетонитриле и вводился в хроматографическую систему. Выполнялось по три параллельных процедуры извлечения, погрешность экстракции во всех случаях не превышала 20%. Результаты, приведенные в табл. 3.14, свидетельствуют, что применение экстракции под давлением позволяет достичь максимальных степеней извлечения для всех исследуемых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина по сравнению с ультразвуковой экстракцией и экстракцией по Сокслету.

Очевидно, что концентрирование экстрактов под вакуумом в соответствии с литературной методикой [134] приводит к потере наиболее летучих компонентов: диметилгидразона формальдегида и диметилгидразона ацетальдегида.

Таблица 3.15. Метрологические характеристики определения продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве (n = 7, P = 0,95)

Аналит	ПО, мкг/кг	НГОК, мкг/кг	Степень извлечения, %	Погрешность, %
ДМГФ	12	40	77	8
ДМГА	19	63	81	11
ТМТ	20	66	75	14
НДМА	9	30	98	6
ДМФА	29	96	93	9
МТ	10	33	116	8
ДМГМК	70	231	94	8
ДМГФур	73	241	95	10

Исходя из чувствительности разработанного подхода к определению целевых компонентов методом газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии (Раздел 3.3) и степени извлечения аналитов, рассчитаны пределы обнаружения и нижние границы определяемых концентраций в торфе для каждого соединения в пересчете на абсолютно сухой образец. Еще одной важной характеристикой, учитываемой при разработке методики экстракции, является воспроизводимость процесса. Для оценки данной величины проведено семь параллельных ASE-экстракций из образцов торфа с известным содержанием продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина близким к минимальному определяемому содержанию. Полученные результаты представлены в табл. 3.15.

Приведенные данные демонстрируют, что предлагаемый подход характеризуется высокой степенью воспроизводимости – относительное отклонение от среднего значения определяемой концентрации не превышает 15%.

Разработанный подход характеризуется высокой чувствительностью и достигаемые пределы обнаружения в почве существенно ниже имеющихся в литературе данных для узкого круга продуктов трансформации. Так, например, для ДМФА чувствительность определения, основанного на сочетании экстракции под давлением с газовой тандемной хроматомасс-спектрометрией, в 1,5 раза выше по сравнению с данными, представленными в работе [131]. Предел обнаружения для 1-метил-1,2,4-триазола в 2 раза ниже по сравнению с методом, основанном на экстракции метанолом в аппарате Сокслета [134], и на порядок ниже, чем при использовании ацетона в качестве экстрагента [133].

Проведена оценка возможности применения предлагаемого метода извлечения продуктов трансформации НДМГ из торфяных почв на разных уровнях концентрации аналитов. С этой целью проведены экстракции из образцов торфа с концентрацией на уровне минимального определяемого содержания, а также с концентрацией на порядок выше этой величины (табл. 3.16).

Таблица 3.16. Результаты валидации методики экстракции на разных уровнях концентрации (n = 3, P = 0,95)

Экстрагируемое соединение	Введено, мкг/кг а.с.в.	Найдено, мкг/кг а.с.в.	Полнота извлечения, %
ДМГФ	360	256 ± 22	71
	3600	2844 ± 342	79
ДМГА	375	344 ± 36	89
	3750	3150 ± 408	84
ТМТ	300	210 ± 18	70
	3000	2220 ± 294	74
НДМА	300	273 ± 15	91
	3000	2880 ± 317	96
ДМФА	380	327 ± 29	86
	3800	3610 ± 344	95
МТ	350	315 ± 21	90
	3500	3920 ± 436	112
ДМГМК	320	234 ± 12	73
	3200	2976 ± 231	93
ДМГФур	430	331 ± 26	77
	4300	4085 ± 612	95

Очевидно, что применение экстракции под давлением позволяет извлекать восемь основных продуктов трансформации с высокими степенями экстракции (более 70%) как при высоком содержании, так и на уровнях, близким к минимально определяемым концентрациям.

Для апробации разработанного подхода была проанализирована проба торфяной болотной почвы, отобранная в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон»

(образец VII) с использованием предварительной ускоренной экстракции субкритическими растворителями. Полученная хроматограмма представлена на рис. 3.15.

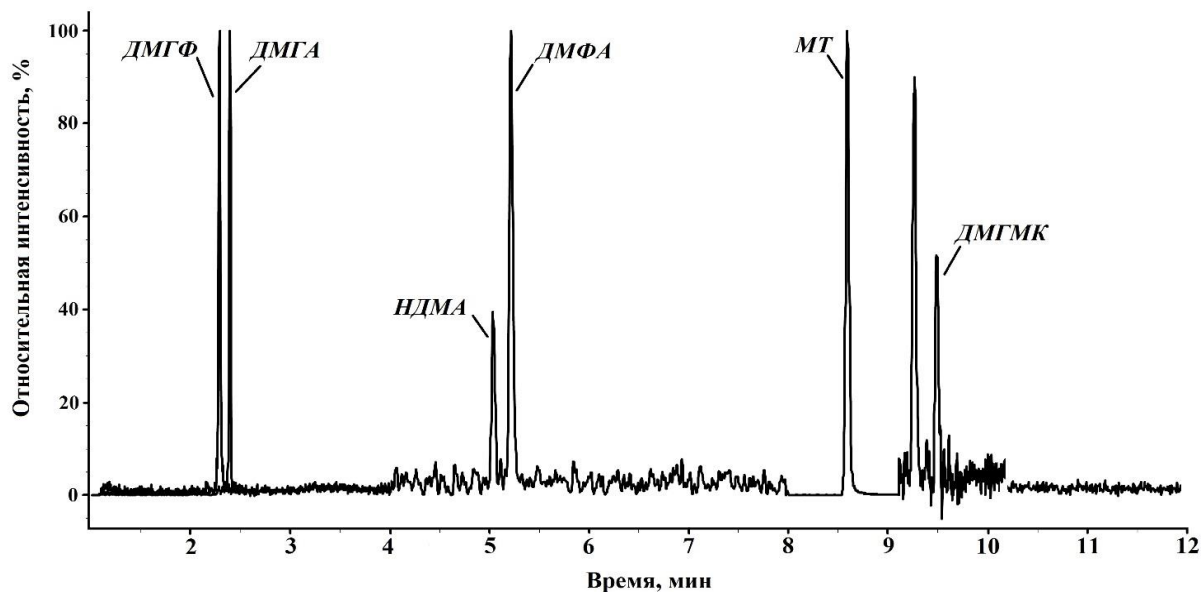


Рисунок 3.15. Хроматограмма экстракта образца торфяной болотной почвы, отобранного в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон», полученного с использованием метода экстракции под давлением

В экстракте образца обнаруживается шесть из восьми изучаемых компонентов: диметилгидразон формальдегида, диметилгидразон ацетальдегида, нитрозодиметиламин, диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, диметилгидразид муравьиной кислоты. В качестве основного продукта трансформации в почвах с высоким содержанием органического вещества выступает 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол.

Разработанный подход извлечения, основанный на применении экстракции субкритическим ацетонитрилом, позволяет экстрагировать восемь основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв различных типов почв и характеризуется высокой степенью извлечения и экспрессностью. Сочетания экстракции ASE с газовой тандемной хроматомасс-спектрометрией обеспечивает высокую чувствительность анализа и не требуют дополнительных операций пробоподготовки [210].

Сочетание прямой термодесорбции с ГХ-МС анализом впервые позволило установить круг доминирующих продуктов трансформации ракетного топлива в торфяных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей в операционной зоне космодрома «Плесецк». Применение техники газовой хроматографии –

тандемной масс-спектрометрии обеспечило возможность селективного и высокочувствительного определения азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ. Жидкостная экстракция ацетонитрилом под давлением как метод извлечения подвижных форм аналитов из почв различных типов характеризуется высокой эффективностью, экспрессностью и возможностью прямого сопряжения с ГХ-МС-МС анализом без необходимости в дополнительных операциях пробоподготовки. Разработанные методики одновременного определения восьми важнейших продуктов трансформации позволили достичь пределов обнаружения аналитов в природных водах и торфяных почвах на уровне и 0,3–2,3 мкг/л и 1,8–15 мкг/кг соответственно.

ГЛАВА 4. НОВЫЕ СПОСОБЫ И ПОДХОДЫ К ОДНОВРЕМЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГИДРАЗИНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Применение газохроматографических методов для определения компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в окружающей среде ограничено невозможностью разделения нелетучих и термолабильных соединений, а также высокорекреационноспособных аналитов, взаимодействующих с поверхностью капиллярных колонок при повышенных температурах. К ним, в первую очередь, относятся сам 1,1-диметилгидразин и такие важнейшие продукты его деградации, как метилгидразин, гидразин, *N,N*-диметилгуанидин и множество других азотсодержащих соединений. Решение проблемы определения таких соединений, а также одновременного определения НДМГ и продуктов его трансформации возможно с использованием методов жидкостной хроматографии, в первую очередь, в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием с ионизацией при атмосферном давлении. Разделение гидразинов в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ требует применения методов дериватизации. Очевидной альтернативой при разделении полярных азотсодержащих аналитов является использование гидрофильной хроматографии, а также неподвижных фаз со смешанным механизмом удерживания, в том числе на основе пористого графитизированного углерода.

4.1 Экспериментальная часть

4.1.1 Реагенты и материалы

В работе использовали 5-нитро-2-фуральдегид (99%), дигидрохлорид гидразина (>98%), метилгидразин (>98%) и 1,1-диметилгидразин (98%), которые были приобретены у компании Sigma-Aldrich (США). Для создания требуемых значений рН среды в ходе дериватизации применяли гидрофосфат натрия (ч.д.а., Вектон, Россия) и дигидрофосфат калия (х.ч., Нева-Реактив, Россия), а также ортофосфорную кислоту (ч.д.а., Вектон, Россия). Все растворы готовили в высокочистой воде с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученную с использованием системы Millipore Simplicity UV (Millipore, Франция). В качестве растворителя для приготовления исходного раствора НФА использовали изопропиловый спирт (х.ч., Компонент-Реактив, Россия).

При разработке методик определения в режимах ИХ-МС/МС и HILIC-МС/МС в качестве исследуемых соединений, помимо несимметричного диметилгидразина, выбраны десять важнейших продуктов его трансформации в окружающей среде, структурные

формулы которых представлены на рис. 4.1: метилгидразин (МГ), *N,N*-диметилформаимид (ДМФА), 1-метил-1,2,4-триазол (МТ), диметилгуанидин (ДМГу), НДМА, тетраметилтетразен (ТМТ), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК), диметилгидразоны формальдегида (ДМГФ), ацетальдегида (ДМГА) и фураальдегида (ДМГФур).

При изучении поведения продуктов трансформации НДМГ на пористом графитизированном углероде, а также ионизации в условиях фотохимической ионизации при атмосферном давлении (ФИАД) помимо перечисленных компонентов использовали 1,2,4-триазол, пиридин, имидазол, пиразин и пиразол. Использовали коммерчески доступные препараты указанных соединений максимальной доступной чистоты производства Sigma-Aldrich (США), Fluorochem (Великобритания), LabScan (Польша). Исключение составляли НДМА и ТМТ, источником которых являлись ГСО с концентрацией 1 мг/мл (ЭАА «Экоаналитика», Россия). ДМГФ, ДМГА и ДМГМК синтезировали по методикам, описанным в разделе 3.1.1.

Для приготовления подвижной фазы, растворителя анализируемых компонентов и растворителя для экстракции под давлением применяли ацетонитрил для градиентной хроматографии (ЗАО «Криохром», Россия), метанол (HPLC grade, Burdick & Jackson Labs., США), изопропанол (для масс-спектрометрии, Sigma-Aldrich, Германия), деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, полученную с использованием системы Simplicity UV (Millipore, Франция), ацетат аммония (ACS Reagent, Merck, Германия), уксусную кислоту, формиат аммония (10М раствор), муравьиную кислоту (ACS reagent, ≥96%), трифторуксусную кислоту (для ВЭЖХ, ≥99%), которые были приобретены у компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, США), гидроксид бария 8-водный (pure, Panreac, Испания), серную и соляную кислоты (х.ч., Компонент-Реактив, Россия). Для нейтрализации полученного субкритического экстракта применяли серную кислоту (х.ч., 93,6 – 95,6%, Компонент-Реактив, Россия).

Буферные растворы готовили с использованием дигидрофосфата аммония (ACS reagent, >98%), ацетата аммония (ACS reagent, >97%) производства компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, США), а также гидрофталата калия (х.ч., 99,8%), фосфорной кислоты (х.ч., 87%), моногидрата лимонной кислоты (х.ч., 99%), гидроксида натрия (0,1М водный раствор), уксусной кислоты (х.ч., 99%) и соляной кислоты (0,1 М водный раствор) производства компании НеваРеактив (Россия).

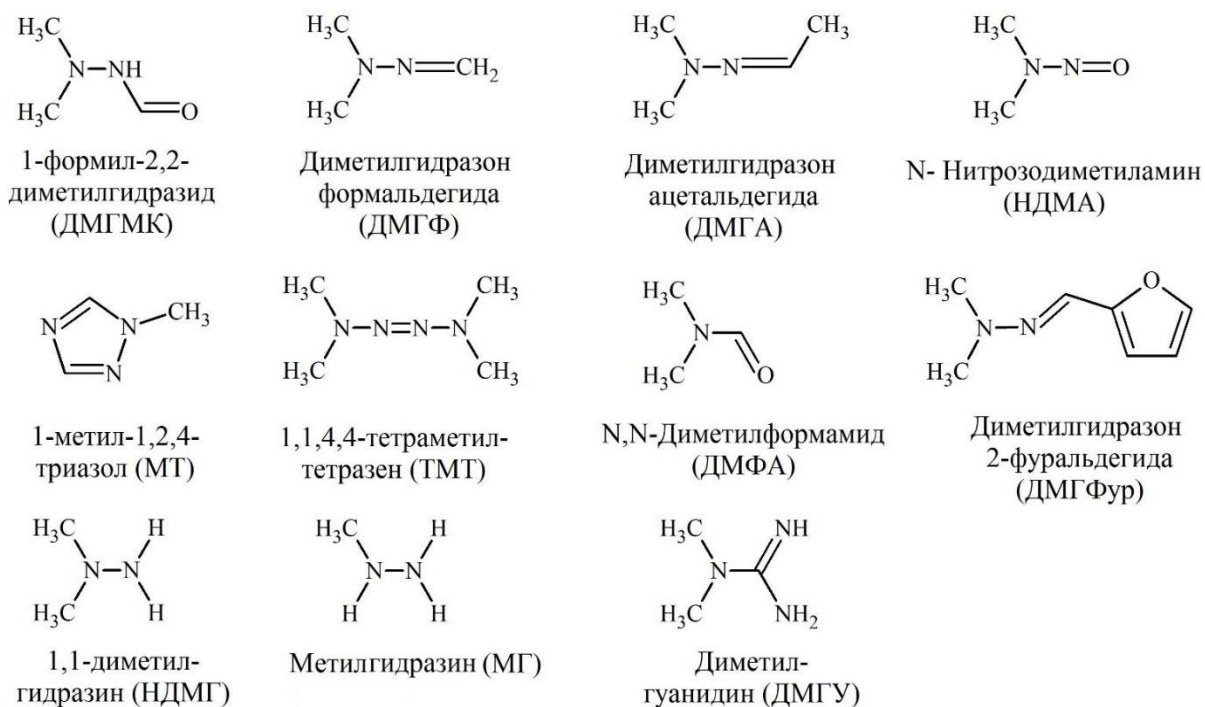


Рисунок 4.1. Структурные формулы НДМГ и продуктов его трансформации

Фосфатный буферный раствор готовили из дигидрофосфата аммония путем растворения точной навески в 100 мл деионизированной воды для получения 0,2М раствора. Исходный раствор разбавляли до требуемой концентрации водой и доводили до необходимого значения рН путем добавления H_3PO_4 . Цитратный (из лимонной кислоты и гидроксида натрия) и фталатный (из гидрофталата калия) буферные растворы готовили аналогичным образом. Растворы доводили до необходимого значения рН путем добавления 0,1 М раствора HCl . рН буферных растворов контролировали с помощью рН-метра HI2211, оснащенного комбинированным стеклянным электродом HI1131В (Hanna Instruments, США). Для приготовления подвижной фазы необходимые объемы буферного раствора и ацетонитрила смешивали вместе. Полученный элюент фильтровали через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм под вакуумом. рН подвижной фазы считали равным значению рН водной части подвижной фазы (буферного раствора).

Для извлечения гидразинов из почв методом перегонки с паром из сильнощелочной среды использовали 50% водный раствор гидроксида натрия (осч, Компонент-Реактив, Москва, Россия).

Исходные растворы аналитов (за исключением НДМА и ТМТ) с концентрацией 1000 мг/л готовили из точных навесок чистых компонентов и хранили при 4°C не более 48 часов. Калибровочные растворы аналитов в диапазоне концентраций 0,0001 – 10 мг/л готовили последовательным разбавлением смеси исходных растворов ацетонитрилом непосредственно перед использованием.

4.1.2 Аналитические процедуры

4.1.2.1 Дериватизационные способы определения гидразинов

Исходные растворы 5-нитро-2-фуральдегида (0,2 М) и аналитов (10 мг/мл) готовили путем растворения точной навески в 5 мл изопропанола и хранили в холодильнике при температуре 4°C не более недели. Рабочие растворы определяемых соединений получали путем последовательных разбавлений исходного раствора непосредственно перед проведением эксперимента.

Для проведения реакции дериватизации для спектрофотометрического определения в мерные колбы на 10 мл последовательно помещали 0,5 мл раствора Г, МГ и НДМГ с заданными концентрациями и 100 мкл 0,2 М раствора дериватирующего агента. После этого растворы доводили до метки буферным раствором с соответствующим рН. Полученные смеси из колб переносили в стеклянные пробирки с герметичными пластиковыми пробками, которые выдерживали при определенной температуре в лабораторном термореакторе Термион (Люмэкс, Россия).

При анализе методом ВЭЖХ рабочие растворы определяемых соединений в диапазоне концентраций (0,001–1 мг/л) получали путем последовательного разбавления исходных раствора непосредственно перед проведением эксперимента.

Для проведения предколоночной дериватизации в мерные колбы емкостью 10 мл помещали 0,5 мл раствора Г, МГ и НДМГ с заданными концентрациями и 100 мкл 0,2 М раствора дериватирующего агента, полученную смесь доводили до метки буферным раствором с рН 5,0. Растворы из колб переносили в стеклянные пробирки с герметичными пластиковыми пробками и выдерживали в течение 40 мин при 60°C в лабораторном термореакторе Термион (Люмэкс, Россия).

Спектры поглощения записывали на двухлучевом УФ-спектрофотометре с двойным монохроматором Specord-250 Plus (Analytik Jena, Германия), оснащенном приставкой для Пельтье-термостатирования кювет. Исследуемые растворы помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см с герметичной тефлоновой пробкой (Hellma, Германия). Температуру образцов измеряли непосредственно в кювете и поддерживали с точностью 0,1°C. Запись спектров проводили в диапазоне 300-500 нм со скоростью 10 нм/с и спектральным разрешением 2 нм. Управление спектрофотометром, а также обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения WinAspect (Analytik Jena, Германия). В качестве раствора сравнения при получении спектров НФА использовали соответствующий растворитель. Для учета фонового поглощения дериватирующего агента при исследовании гидразинов в сравнительную

кювету помещали раствор НФА. При определении пределов обнаружения (ПО) уровень шума рассчитывали как среднеквадратичное отклонение величины оптической плотности при аналитической длине волны для 10 параллельных измерений с холостыми пробами, не содержащими аналитов.

Подтверждение структуры и чистоты получаемых продуктов дериватизации проводили методом масс-спектрометрии с использованием системы LCMS-8030 (Shimadzu, Япония), состоящей из высокоэффективного жидкостного хроматографа LC-30 и тандемного масс-спектрометра с тройным квадрупольным анализатором масс. 5 мкл раствора каждого аналита с концентрацией 5 мг/л вводили напрямую в ВЭЖХ-МС систему с потоком растворителя (ацетонитрил-вода в соотношении 1:1) без использования хроматографической колонки. Ионизацию проводили в режиме электрораспыления в положительном режиме. Параметры источника ионов: напряжение на капилляре 5 кВ, температура нагревательного блока 350°C, температура линии десольватации 250°C, потоки осушающего и распыляющего газа (азот) - 15 и 4 л/мин соответственно. При получении масс-спектров сканирование проводили с использованием третьего квадрупольного полюса в диапазоне m/z 100-500. Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения LCMS Solution (Shimadzu, Япония).

Хроматографический анализ в режиме обращенно-фазовой хроматографии проводили с использованием ВЭЖХ-системы Agilent 1220 Infinity LC (Agilent, Санта-Клара, США), оснащенной насосом с системой формирования градиента на стороне низкого давления, вакуумным дегазатором, автосамплером, термостатом колонок и СФД. Управление хроматографом и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения ChemStation (Agilent, Санта-Клара, США). Разделение проводили на колонке (150×3,0 мм с размером частиц сорбента 3,5 мкм) Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent, Санта-Клара, США). В варианте изократического элюирования в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила с водой (30:70 по объему). В градиентном режиме применяли следующую программу изменения содержания ацетонитрила в элюенте, подобранную в результате предварительных экспериментов: 0–7 мин – 30%, 7–8 мин – линейный подъем до 70%, 8–12 мин – 70%. Объем вводимой пробы 10 мкл, расход элюента 0,4 мл/мин, температура термостата 40°C. Детектирование осуществляли при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения полученных НФА-производных аналитов: 385, 420 и 454 нм для Г, МГ и НДМГ, соответственно. Для определения мертвого объема хроматографической системы (0,41 мл) в качестве неудерживаемого маркера использовали ацетон.

Ионохроматографический анализ с постколоночной дериватизацией выполняли с использованием ВЭЖХ-системы Nexera XR (Shimadzu, Япония), оснащенной вакуумным дегазатором, двумя насосами LC-20AD (для подачи подвижной фазы и раствора дериватирующего агента), автосамплером SIL-20AC, термостатом колонок CTO-20AC, проточным термореактором SRB-6A со стальным реакционным капилляром (10 м × 0,5 мм) и охлаждающим капилляром (6 м × 0,3 мм), а также диодноматричным спектрофотометрическим детектором SPD-M20A. Управление системой и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения LabSolution (Shimadzu, Япония). Компоненты разделяли на колонке (125×4,6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм) Nucleosil 100-5 SA (Macherey-Nagel, Германия) при 40°C. В качестве подвижной фазы использовали 50 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор с pH 5,4, в качестве реагента – 2 мМ раствор НФА в изопропиловом спирте. Объем вводимой пробы – 10 мкл. Расход элюента 1,2 мл/мин, расход дериватирующего агента 0,05 мл/мин. Детектирование осуществляли при длинах волн: 385, 420 и 454 нм для Г, МГ и НДМГ, соответственно.

Исследование экстракта торфяной почвы методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием [179] проводили с применением ВЭЖХ системы LC-20 (Shimadzu, Япония), включающей дегазатор, автосамплер, хроматографический насос, и оснащенной электрохимическим детектором DECADE II (Antec Leyden, Нидерланды) с трехэлектродной ячейкой и стеклоуглеродным рабочим электродом. Разделение проводили на хроматографической колонке Nucleosil-100-5 SA (Macherey Nagel, Германия) с сульфокатионообменным сорбентом. В качестве подвижной фазы использовали 50 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор с pH 5,4. Детектирование осуществляли в постоянноточковом режиме при потенциале рабочего электрода 1,1 В. Объем вводимой пробы составлял 20 мкл.

Для апробации разработанных ВЭЖХ методик были выбраны образцы не загрязненной ракетным топливом воды различного происхождения: водопроводная вода (образец I); вода реки Северная Двина (образец II); болотная вода, отобранная в районе падения отработанных ступеней ракет-носителей в Архангельской области (образец III).

В качестве реального объекта для апробации спектрофотометрической и хроматографических методик был выбран образец торфяной болотной почвы, отобранный в ходе экспедиционных работ в эпицентре места падения первой ступени ракеты-носителя “Циклон” в Архангельской области РФ. Для извлечения подвижных форм гидразинов использовали известный подход, основанный на кислотной экстракции и применяемый в практике экологического мониторинга ракетно-космической деятельности [176]. После тщательного усреднения, навеску почвы массой 50 г подвергали экстракции 100 мл 0,1 М

раствора соляной кислоты в течение 24 ч. при постоянном перемешивании. Экстракт центрифугировали и фильтровали через мембранный нейлоновый фильтр с диаметром пор 0,2 мкм.

4.1.2.2 Ионная хроматография / тандемная масс-спектрометрия

При разработке методики использовали ВЭЖХ-МС/МС систему, состоящую из тандемного масс-спектрометра с тройным квадруполем LCMS-8030, оснащенного источниками электрораспылительной ионизации (ЭРИ) и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД), а также жидкостного хроматографа LC-30 «Nexera» (Shimadzu, Япония), включающего два насоса LC-30AD, вакуумный дегазатор, автосамплер LC-30AC, термостат колонок СТО-30А. Управление хромато-масс-спектрометром, сбор и обработку данных осуществляли с использованием ПО LabSolutions (Shimadzu, Япония).

Исследования проводили в режимах ЭРИ и ХИАД с положительной полярностью. Установлены следующие оптимальные параметры ионного источника. Для режима ионизации электрораспылением: температура нагревательного блока 350°C, линии десольватации - 300°C, напряжение на капилляре 5,0 кВ; для режима химической ионизации при атмосферном давлении: температура интерфейса 450°C, температура нагревательного блока и линии десольватации - 250°C, напряжение коронного разряда – 3,5 кВ. Расходы распыляющего и осушающего газов – 3 л/мин и 15 л/мин соответственно. В качестве газа в ячейке соударений масс-спектрометра использовали аргон (99,99%) с входным давлением 230 кПа.

Хроматографическое разделение осуществляли в режиме ионной хроматографии на колонке с сульфокатионообменным сорбентом Nucleosil-100-5SA (Macherey-Nagel, Германия), 125x4,6 мм, с размером зерна 5 мкм при 40°C с использованием в качестве элюента водного ацетатного буферного раствора с рН 5,4 [179] с добавкой органического растворителя (ацетонитрил, метанол). Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Объем вводимой пробы – 20 мкл. С целью увеличения соотношения сигнал/шум использовали временную программу регистрации МРМ-переходов, время накопления сигнала для ДМФА, МТ и НДМА составляло 100 мс, для остальных компонентов 200 мс.

Исходные водные растворы исследуемых соединений концентрацией 1 мг/мл готовили весовым методом (за исключением НДМА и ТМТ, для которых использовались аттестованные стандартные растворы в ацетонитриле) и хранили при температуре 4°C не более 72 ч. Путем последовательных разбавлений подвижной фазой готовили градуировочные растворы с концентрациями 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 5 и 10 мкг/мл. При построении зависимостей площадей хроматографических пиков от концентрации

использовали взвешенный (1/x) регрессионный анализ по методу наименьших квадратов [211].

Для извлечения гидразинов и продуктов их трансформации из почвы нами выбран известный подход, основанный на кислотной экстракции и применяемый на протяжении ряда лет для осуществления экологического мониторинга ракетно-космической деятельности [176]. Пробу торфяной болотной почвы отбирали в ходе экспедиционных работ в эпицентре места падения первой ступени ракеты-носителя “Циклон” в Архангельской области Российской Федерации. После тщательного усреднения, навеску почвы массой 50 г подвергали экстракции. Процедура экстракции описана в разделе 4.1.2.1. Аналогичным образом готовили холостую пробу с использованием почвы, отобранной на большом удалении от загрязненного участка и не содержащей определяемых поллютантов.

4.1.2.3 Гидрофильная хроматография с амперометрическим и масс-спектрометрическим детектированием

ВЭЖХ-МС/МС анализ проводили на системе, состоящей из тандемного масс-спектрометра с тройным квадруполем LCMS-8040, оснащенного источником электрораспылительной ионизации (ЭРИ), а также жидкостного хроматографа LC-30 «Nexera» (Shimadzu, Япония). Управление хромато-масс-спектрометром, сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения LabSolutions (Shimadzu, Япония).

Исследования в режиме HILIC-АД проводили с использованием ВЭЖХ-системы ICS-5000 (Thermo Fisher, США), состоящей из хроматографического насоса, дегазатора, термостата колонок, автосамплера и электрохимического детектора. Амперометрическое детектирование проводили в постоянноточковом режиме с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из стеклоуглеродного рабочего электрода, титанового вспомогательного электрода и комбинированного рН-чувствительного стеклянного электрода сравнения. Контроль за хроматографической системой, сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Chromeleon (Thermo Fisher, США).

Хроматографическое разделение в режиме обращенно-фазовой хроматографии проводили с использованием ВЭЖХ системы LC-20 (Shimadzu, Япония), состоящей из вакуумного дегазатора, насоса LC-20 AD, автосамплера SIL20A, термостата колонок STO-20A и диодно-матричного УФ-детектора SPD-M20A.

Разделение в режиме хроматографии гидрофильных взаимодействий проводили на хроматографических колонках Nucleodur HILIC (Macherey-Nagel, Германия), 150×3 мм, заполненная цвиттерионным сорбентом с сульфобетаиновыми группами, размер зерна 3

мкм, Luna HILIC, 3×150 мм, 3 мкм (Phenomenex, США) и Asahipack NH2, 3×250 мм, 3 мкм (Shodex, Япония).

Скорость подачи подвижной фазы 0,5 мл/мин. Ионизацию аналитов осуществляли в режиме электрораспыления в положительной полярности (ЭРИ+). Параметры источника ионов: температура нагревательного блока и линии десольватации 250°C, напряжение на капилляре 4500 В, скорость подачи распыляющего и осушающего газов 3 и 15 л/мин, соответственно. Детектирование проводили в режиме мониторинга заданных реакций, параметры которого приведены в разделе 4.4. Для увеличения соотношения сигнал/шум использовали временную программу записи ионных переходов.

Разделение в режиме ионной хроматографии проводили с использованием ВЭЖХ колонки Nucleosil 100-5 SA, 125 × 4,6 мм, размер частиц 5,0 мкм с сульфокатионообменным сорбентом (Macherey-Nagel, Германия). Условия проведения анализа подробно описаны в разделе.

Продукты дериватизации гидразинов глиоксалем, полученные в соответствии с работой [148, 149] разделяли на колонке Zorbax SB C18, 150 × 4,6 мм, размер частиц 5,0 мкм (Agilent Technologies, США). В качестве подвижной фазы использовали смесь 20 мМ фосфатного буферного раствора с pH 3,5 (95%) и ацетонитрила (5%).

ГХ-МС/МС анализ продуктов трансформации проводили в соответствии с процедурой, описанной в разделе 3.3. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-INNOWax (Agilent Technologies, США). Все хроматографические анализы повторяли как минимум пять раз.

Для апробации и валидации разработанных методик использовали 3 образца природных вод (не загрязненные НДМГ) и 2 образца почвы, загрязненных ракетным топливом:

Образец I. Вода из реки Северная Двина;

Образец II. Вода из скважины, отобранная в Архангельской области;

Образец III. Поверхностная вода болота, отобранная в месте падения отработанных частей ракет-носителей, расположенного в Архангельской области;

Образец IV. Торфяная болотная почва, загрязненная ракетным топливом, отобранная в 2014 году в месте падения первой ступени ракеты «Циклон-3» (Архангельская область);

Образец V. Торфяная болотная почва, загрязненная ракетным топливом, отобранная в 2015 году в месте падения первой ступени ракеты «Циклон-3» (Архангельская область);

Образец VI. Торфяная болотная почва, не загрязненная ракетным топливом, отобранная одновременно с образцом V в удалении от места падения первой ступени.

После отбора почв, образцы помещали в пластиковые контейнеры, замораживали и хранили при -18°C . Непосредственно перед анализом образцы размораживали и тщательно перемешивали.

Экстракцию образцов почв проводили методом экстракции под давлением с использованием смеси ацетонитрил/вода (9/1) в качестве экстрагента и добавки гидроксида бария для создания щелочной среды. Подробное описание процедуры экстракции приведено в разделе 3.4. В полученном экстракте проводили нейтрализацию оставшегося гидроксида бария серной кислотой до pH 3-5. Экстракт центрифугировали от осадка сульфата бария и после фильтрования на мембранном нейлоновом фильтре с диаметром пор 0,22 мкм вводили в хроматографическую систему.

Для определения общего содержания гидразинов использовали метод перегонки с паром из сильнощелочной среды [178, 179]. Для этого 5 г почвы помещали в 250 мл круглодонную колбу, добавляли 40 мл 50% водного раствора гидроксида натрия. Смесь досуха перегоняли в приемную колбу, содержащую 10 мл 0,01 М водного раствора серной кислоты (для анализа методом ИХ или ОФ-ВЭЖХ) или 10 мл ацетонитрила (для анализа методом гидрофильной хроматографии). Полученный дистиллят переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой или ацетонитрилом, фильтровали через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм и вводили в хроматографическую систему.

Предел обнаружения и нижний предел определяемых концентраций определяли путем повторных анализов стандартных растворов на низком уровне концентраций с использованием критерия соотношения сигнал/шум (S/N) равным 3 и 10, соответственно.

Правильность определения аналитов в режиме HPLC-АД в природных водах проводили методом «введено-найдено» на трех уровнях концентраций (5, 50 и 500 мкг/л). Известные концентрации аналитов вводили в образцы I-III для изучения матричного влияния на получаемые результаты (не менее 3 параллельных определений). Правильность определения рассчитывали как результат отклонения полученных значений от истинных.

Внутридневную повторяемость оценивали на низком уровне концентрации, близком к нижнему пределу определяемых концентраций (0,5 мкг/л) путем проведения серии последовательных хроматографических анализов стандартного раствора ($n = 7$). Промежуточную прецизионность определяли аналогичным образом в течение 48 часов ($n = 14$).

4.1.2.4 Разделение на неподвижной фазе Hypercarb, сочетание с фотоионизацией при атмосферном давлении.

Хроматографическое разделение проводили с использованием ВЭЖХ системы LC-30 Nexera, состоящей из двух насосов LC-30AD, дегазатора DGU-20A5R, автосамплера SIL-30AC и термостата колонок CTO-20A (Shimadzu, Япония). Для детектирования в режиме мониторинга выделенных ионов (МВИ) использовали одноквадрупольный масс-спектрометрический детектор LCMS-2020 (Shimadzu, Япония). Детектирование в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР) проводили с использованием трехквадрупольного tandemного масс-спектрометрического детектора LCMS-8040 (Shimadzu, Япония).

Управление приборами, сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения LabSolutions LCMS (Shimadzu, Япония). Разделение аналитов проводили на колонке с пористым графитизированным углеродным сорбентом Hypercarb, 150×3 мм, размер частиц 3 мкм (Thermo, США) в изократическом режиме. Хроматографическую колонку термостатировали при 40 °С. Скорость подачи подвижной фазы 0,3 мл/мин. Объем вводимой пробы – 20 мкл.

Ввиду высокого содержания воды в подвижной фазе при разделении аналитов на пористом графитизированном углеродном сорбенте затруднено распыление элюента в режиме ионизации электрораспылением, поэтому масс-спектрометрический анализ проводили в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) при положительной полярности, которая способствует лучшей ионизации аналитов в данных условиях. Использовали одинаковые параметры ионного источника для обоих использованных масс-спектрометрических детекторов, обеспечивающие максимальную интенсивность ионов аналитов в масс-спектрах, установленные в результате предварительных экспериментов: поток распыляющего и осушающего газов (N₂) – 1,5 и 10 л/мин соответственно, температуры источника, нагревательного блока и линии десольватации – 450, 250 и 200°С соответственно. Напряжение на игле коронного разряда – 4,5 кВ. Параметры масс-спектрометрического детектирования выбранных аналитов представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Параметры детектирования исследуемых аналитов

Компонент	Молекулярная масса, Да	Ион-предшественник*, m/z	Ион-продукт, m/z	Энергия соударений, эВ	Время накопления, с
ДМФА	73	74	46 42**	18 26	0,2
НДМА	74	75	43 58**	19 17	0,2
ДМГФ	72	73	44 45**	13 16	0,2
ДМГА	86	87	44 45**	14 15	0,2
МТ	83	84	57 42**	22 21	0,2

* - Использовался для детектирования в режиме МВИ

** - Ионный переход, используемый в качестве подтверждающего

При изучении поведения азотсодержащих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в условиях фотоионизации при атмосферном давлении (ФИАД) использовали ВЭЖХ систему Ultimate 3000 (Dionex, США), состоящую из двоянного хроматографического насоса, дегазатора, автосамплера и термостата колонок. В качестве подвижной фазы использовали смесь водного раствора муравьиной кислоты с метанолом. Объем вводимой пробы составлял 10 мкл.

Масс-спектрометрическое детектирование осуществляли с использованием тандемного масс-спектрометра 3200 QTRAP (AB Sciex, Канада), оснащенного источниками ионов Photospray с ортогональной геометрией спрея и криптоновой лампой с окном из MgF₂ в качестве источника УФ-излучения (для ФИАД), а также TurboV с зондом ХИАД. Давление газа завесы (азот) во всех экспериментах составляло 10 psi, напряжение в линии трансфера ионов (в источнике Photospray разность потенциалов между областью ионизации и входом в масс-спектрометр) – 750 В. Использовали оптимизированное в предварительных экспериментах значение потенциала декластеризации, равное 40 В. Температуру источника ионов и давление распыляющего и осушающего газов варьировали в ходе экспериментов в диапазонах 250–600 °С и 10–70 psi, соответственно. Для оптимизации параметров ФИАД и масс-спектрометрического детектирования использовали ввод аналитов в источник ионов с потоком растворителя, создаваемым хроматографом. Ввод осуществляли с помощью встроенного в масс-спектрометр 8-портового крана-переключателя потоков, оснащенного шприцевым портом и дозирующей петлей объемом 10 мкл. Регистрацию масс-спектров проводили с использованием сканирования на первом квадруполе масс-анализатора в условиях генерации положительно и отрицательно заряженных ионов. Управление

прибором, сбор и первичную обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения Analyst (AB Sciex, Канада) и Chromeleon (Dionex, США). Для целей количественного анализа использовали программный пакет MultiQuant (AB Sciex, Канада).

В качестве реальных природных объектов для апробации разработанных подходов выбраны следующие образцы:

Образец I – речная вода с величиной pH 6,5, минерализацией 190 мг/л и содержанием растворенного органического углерода равным 14 мг/л, отобранная в г. Архангельске из Северной Двины;

Образец II – грунтовая вода из скважины (Архангельская область);

Образец III – незагрязненная поверхностная вода торфяного болота, отобранная в районе падения отработанных частей ракет-носителей в 2014 г. в Архангельской области);

Образец IV – загрязненная ракетным топливом торфяная болотная почва (IV), отобранная в 2014 г. в Архангельской области в месте падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон-3»;

Образец V – водный раствор 1,1-диметилгидразина с начальной концентрацией 1 г/л, обработанный в условиях сверхкритической воды при температуре 500 °C в течение 2 часов;

Образец VI – водный раствор 1,1-диметилгидразина с начальной концентрацией 7 г/л, выдержанный 4 года в герметичной емкости при периодическом открывании и перемешивании с целью обеспечения доступа кислорода и протекания процессов окисления.

Влажность образца почвы составляла 86%. Величина pH водной вытяжки составляла 3,7, pH солевой вытяжки 2,8. Зольность образца 2,6%. Валовое содержание НДМГ, определенное методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием после отгонки с паром из щелочной среды [178], составило 158 ± 26 мг/кг абсолютно сухого образца.

В день отбора, после доставки в лабораторию, образец почвы тщательно перемешивали, замораживали в герметичных полиэтиленовых контейнерах и сохраняли при температуре -18°C без доступа воздуха. Непосредственно перед проведением анализа содержимое контейнера размораживали и снова перемешивали до достижения однородности. Экстракцию почвы по Сокслету проводили с использованием автоматической системы экстракции В-811 (BUCHI, Швейцария) [134]. Образец почвы массой 10 г помещали в патрон из фильтровальной бумаги и экстрагировали метанолом в течение 7 часов. Полученный экстракт (170 мл) упаривали в токе азота (99,99%) до объема

1 мл, разбавляли в 10 раз водой для предотвращения размывания хроматографических пиков при вводе образца в растворителе с высокой элюирующей силой, фильтровали через нейлоновый фильтр с размером пор 0,22 мкм и переносили 1 мл фильтрата в хроматографическую вialу для последующего анализа. С учетом того, что 10 г почвы при использованной методике пробоподготовки дают 10 мл анализируемого раствора, получаемые для почв величины содержания аналитов (мг/кг), соответствуют их концентрации в анализируемых растворах (мг/л).

Перед анализом образцы V и VI разбавляли деионизованной водой (при необходимости), отфильтровывали через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм и вводили в ВЭЖХ-МС систему.

4.2 Спектрофотометрическое определение гидразинов с предварительной дериватизацией НФА при их совместном присутствии

Одним из наиболее важных свойств дериватирующего агента является растворимость. С использованием спектрофотометрического метода установлено, что НФА легко растворяется в спиртах (растворимость в 2-пропаноле составляет ~0,3 моль/л) и в воде (~0,1 моль/л), существенно выигрывая в этом отношении у *пара*-диметиламинобензальдегида.

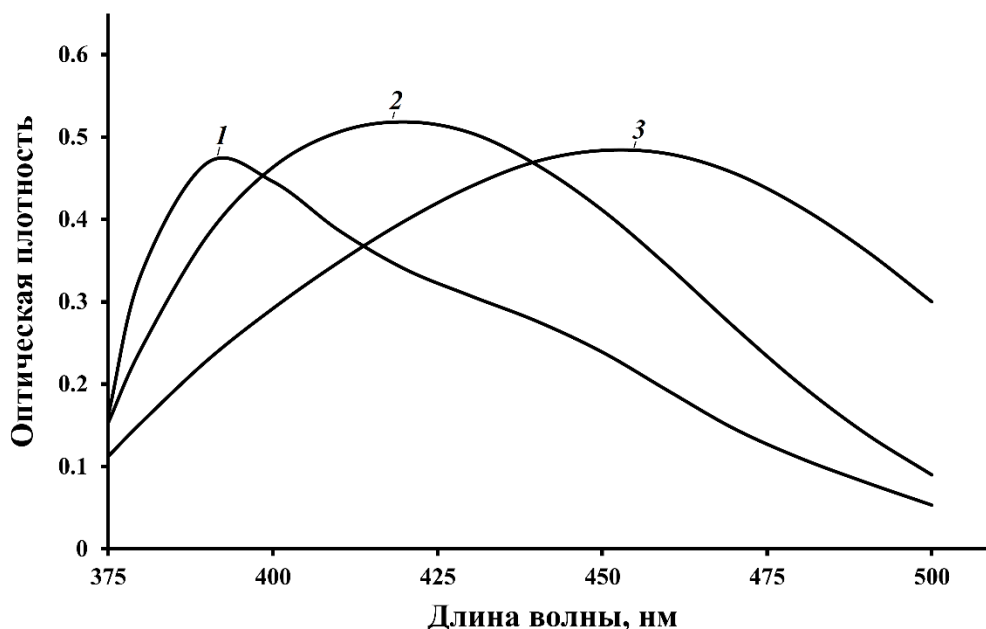


Рисунок 4.2. УФ-спектры продуктов дериватизации гидразинов (1,5 мг/л) 5-нитро-2-фуральдегидом (1 – гидразин, 2 – МГ, 3 – НДМГ)

При хранении водных растворов реагента при комнатной температуре на свету с течением времени (более 7 сут.) его окраска становится более насыщенной из-за протекания процессов окисления. При температуре +4°C НФА сохраняет устойчивость в растворах - изменения концентрации в течение 10 дней зарегистрировать не удалось.

Максимум поглощения 5-нитро-2-фуральдегида наблюдается при длине волны (λ_{\max}) 320 нм, молярный показатель поглощения (ϵ) составляет 670 ± 10 л/моль·см. Электронные спектры поглощения продуктов реакции НФА с исследуемыми гидразинами представлены на рис. 4.2. Обращает на себя внимание серьезное различие в положении полос поглощения для гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина. Так, если образующийся гидразон НФА имеет полосу поглощения в УФ-области ($\lambda_{\max} = 385$ нм), то энергии электронных переходов в метилгидразоне и 1,1-диметилгидразоне отвечают видимой области спектра (λ_{\max} составляет 420 и 454 нм соответственно). Значения коэффициентов экстинкции НФА и получаемых продуктов для указанных длин волн сведены в табл. 4.2. Несмотря на то, что интенсивность поглощения продукта дериватизации НДМГ 5-нитро-2-фуральдегидом сопоставима с величиной, получаемой при использовании НБА и заметно ниже, чем в случае применения глиоксаля, используемый нами дериватирующий агент имеет несомненные преимущества. Помимо уже упомянутого различия в спектральных характеристиках гидразонов НФА, они включают возможность детектирования аналитов в более длинноволновой видимой области, что имеет большое значение для повышения селективности анализа. Более того, близость аналитических длин волн к области максимальной интенсивности галогенного источника излучения спектрофотометра ведет к существенному снижению уровня шума и, как следствие, снижению пределов обнаружения аналитов [212].

Таблица 4.2. Значения коэффициентов молярного поглощения для продуктов реакции гидразина, МГ и НДМГ с НФА на характеристических длинах волн

Соединение	ϵ , л/моль·см при длинах волн		
	385 нм	420 нм	454 нм
НФА	170 ± 8	80 ± 4	50 ± 2
Г	10200 ± 250	7700 ± 90	3400 ± 50
МГ	6500 ± 75	14400 ± 330	10700 ± 250
НДМГ	9100 ± 140	13700 ± 300	16700 ± 400

В ходе изучения масс-спектров растворов продуктов дериватизации при протекании реакции гидразинов с НФА установлено, что в условиях ионизации электрораспылением

образуются только протонированные молекулы $[M+H]^+$ гидразонов НФА с m/z 279 (Г), 170 (МГ) и 184 (НДМГ). Наличие побочных продуктов, а также аддуктов гидразонов с компонентами элюента, не наблюдается. Это свидетельствует о количественном превращении аналитов в соответствующие производные при взаимодействии с 5-нитро-2-фуральдегидом. Молекулярная масса продукта дериватизации гидразина, равная 278 Да, указывает на участие в реакции обеих аминогрупп с образованием бис[(5-нитрофуран-2-ил)метилен]гидразина.

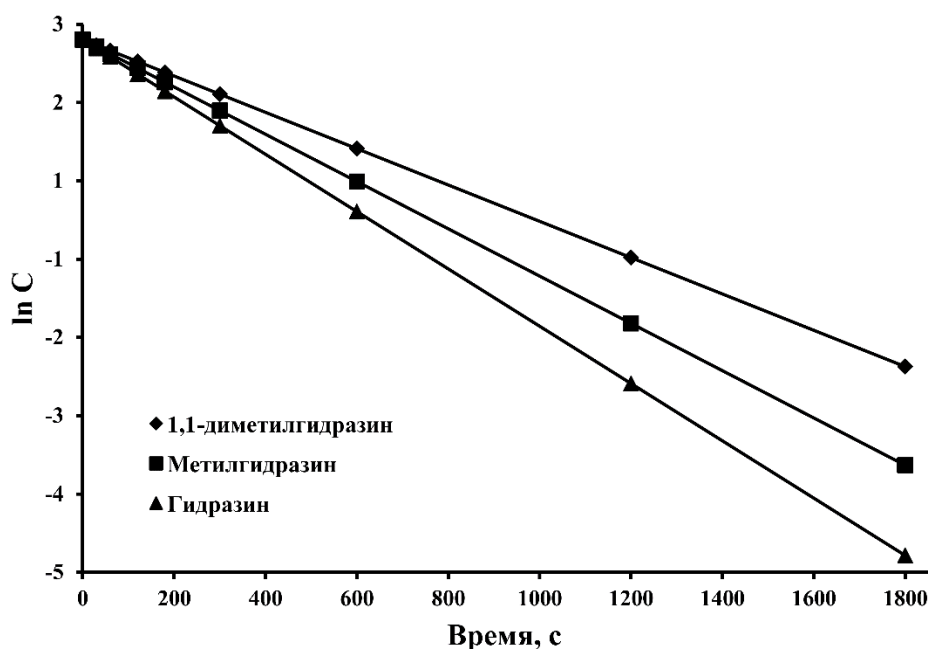


Рисунок 4.3. Кинетические кривые реакции дериватизации гидразинов 5-нитро-2-фуральдегидом (температура процесса – 60°C, начальная концентрация каждого из аналитов – 10 мг/л)

Изучение кинетических кривых, полученных по спектрофотометрическим данным о степени превращения аналитов, показывает, что при избытке НФА реакция имеет первый порядок – зависимости логарифма концентрации исходного вещества от времени линейны (рис. 4.3). По скорости взаимодействия с дериватирующим агентом исследуемые вещества располагаются в ряду НДМГ < МГ < Г, обусловленном электронодонорными свойствами алкильных заместителей и, как следствие, большей способностью алкилпроизводных к протонированию аминогруппы по сравнению с гидразином. Несмотря на это, константы скорости реакций с участием трех исследуемых соединений различаются незначительно и при температуре 60°C и pH 5,0 составляют $(2,32 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$, $(3,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$ и $(3,66 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для 1,1-диметилгидразина, метилгидразина и гидразина

соответственно. По данным о температурных зависимостях констант скоростей в интервале 25-65°C в координатах Аррениуса (рис. 4.4) рассчитаны значения энергий активации изучаемых процессов. Для НДМГ, МГ и Г они составили $35,1 \pm 0,4$, $31,3 \pm 0,3$ и $26,7 \pm 0,2$ кДж/моль соответственно.

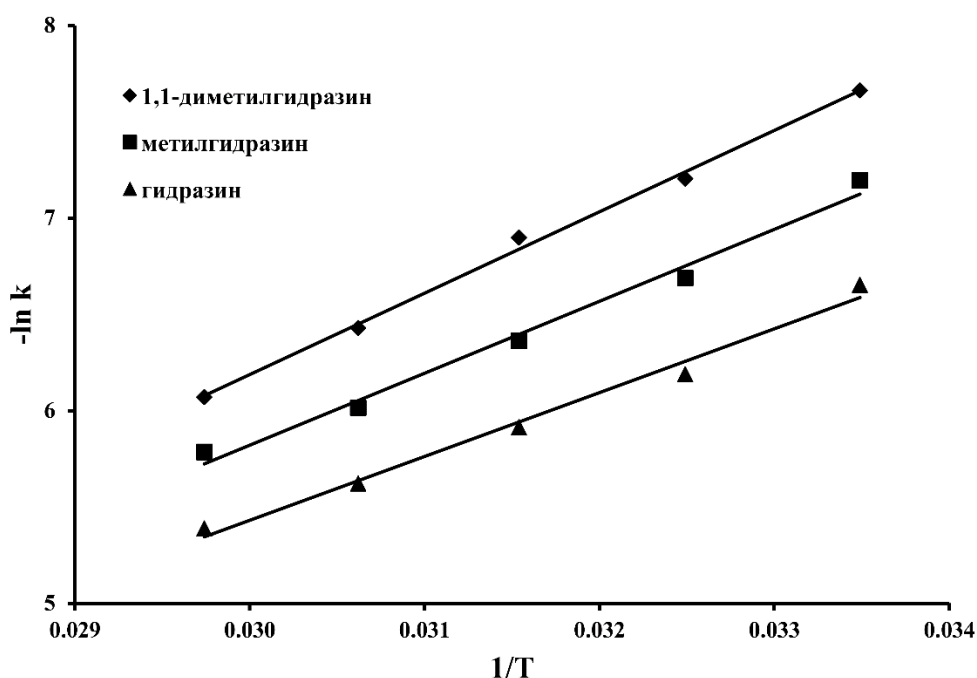


Рисунок 4.4. Аррениусовские зависимости констант скоростей реакций дериватизации гидразинов с 5-нитро-2-фуральдегидом от температуры

Важнейшим фактором, влияющим на кинетику взаимодействия гидразинов с карбонилсодержащими соединениями, является кислотность среды. Учитывая, что в реакции участвуют молекулярная форма гидразинов и протонированная карбонильная группа дериватирующего агента [149], изменение активности ионов H^+ в растворе разнонаправленно действует на реакционную способность реагентов. Это ведет к экстремальному характеру зависимости скорости реакции от pH, которая для НДМГ проходит через максимум при pH 5,0 (рис. 4.5). Именно это значение pH фосфатного буферного раствора принято нами в качестве оптимального и использовалось во всех дальнейших экспериментах поскольку константа скорости реакции с НФА в случае 1,1-диметилгидразина является минимальной среди исследуемых аналитов. Продолжительность процесса дериватизации, помимо величины pH среды, определяется температурой и концентрацией НФА. Последняя ограничена наличием небольшого поглощения 5-нитро-2-фуральдегида на аналитических длинах волн (табл. 4.2), которое

снижает точность определения оптических плотностей производных аналитов. По этой причине, основываясь на экспериментальных данных, верхний предел концентраций дериватирующего агента в растворе установлен на уровне 2 мМ.

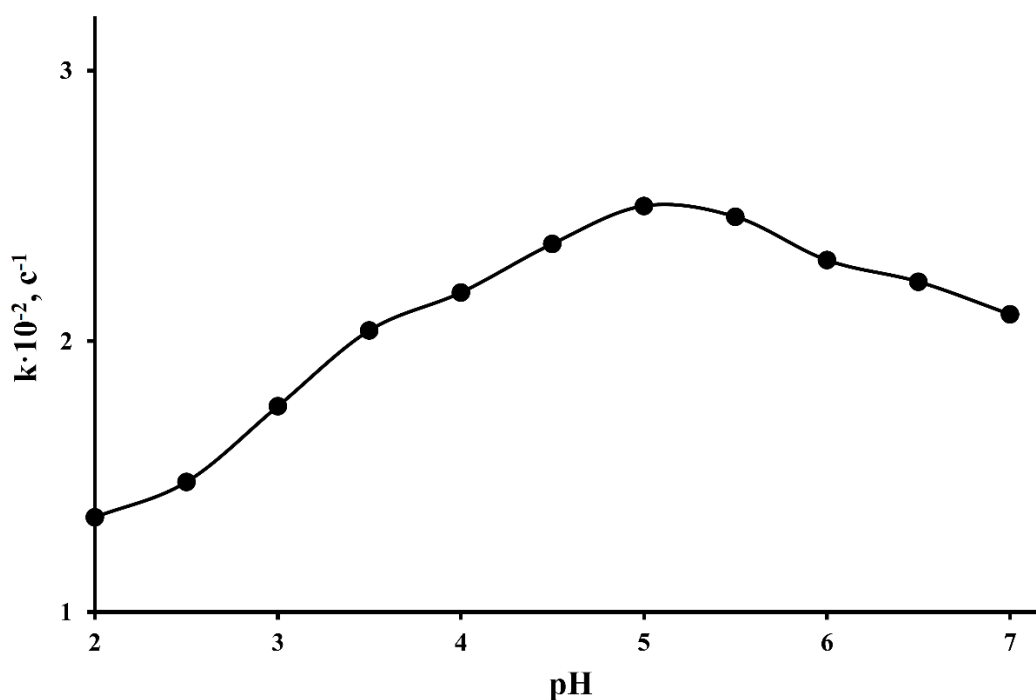


Рисунок 4.5. Зависимость константы скорости реакции дериватизации 1,1-диметилгидразина 5-нитро-2-фуральдегидом от величины pH ($T=60^{\circ}\text{C}$)

При комнатной температуре реакция гидразинов с НФА даже при оптимальном значении pH раствора протекает слишком медленно (порядка 3 ч.) В связи с этим, дериватизацию рационально проводить при повышенных температурах. Так, при 60°C и концентрации НФА 2 мМ для завершения процесса требуется не более 40 мин (рис. 4.6), что вполне приемлемо для аналитической практики. Исходя из определенных нами величин энергий активации реакции, повышение температуры на 10°C ведет к уменьшению времени дериватизации в полтора раза. Это означает, что в пределе, при температуре 90°C , затраты времени могут быть сокращены до 10-15 мин.

Значения пределов обнаружения, определенные на основе критерия 3σ (соотношение сигнал/шум, равное 3) в оптимальных условиях проведения дериватизации (pH 5,0, температура 60°C , концентрация НФА – 2 мМ, продолжительность процесса – 40 мин.), составили 5, 3 и 1,5 мкг/л для Г, МГ и НДМГ соответственно. Достигнутая чувствительность по отношению к 1,1-диметилгидразину оказывается практически на

порядок выше по сравнению с методикой, основанной на применении *p*-нитробензальдегида [60], и сопоставимой с результатами флуориметрического анализа с предварительной дериватизацией коричневым альдегидом [110, 111]. Следует отметить, что величина ПО может быть дополнительно понижена при применении большей длины оптического пути вплоть до уровня 0,15 мкг/л (для 100 мм кювет) [212].

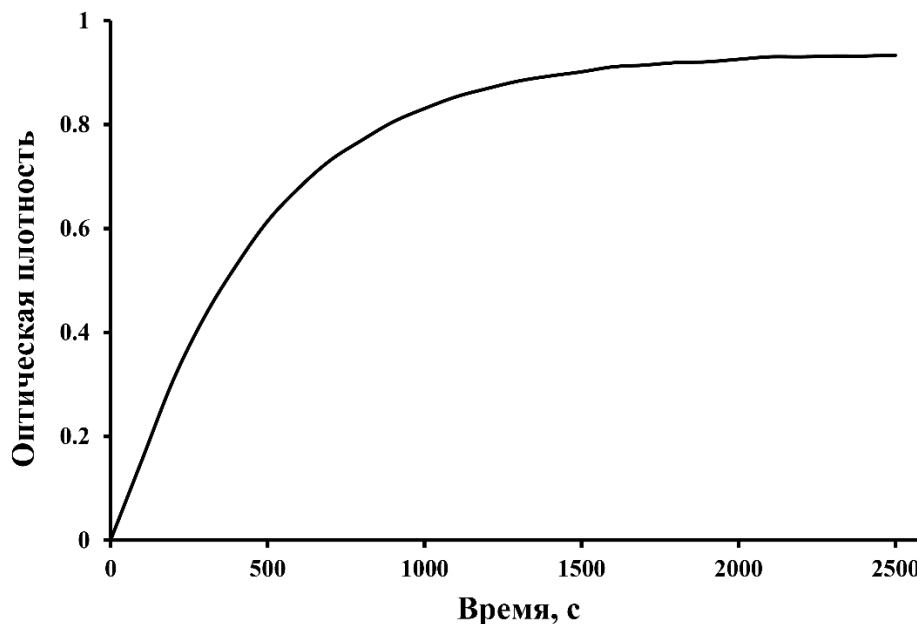


Рисунок 4.6. Зависимость оптической плотности раствора от продолжительности реакции 1,1-диметилгидразина с 5-нитро-2-фуральдегидом ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, длина волны детектирования – 454 нм)

Существенное различие в положении полос поглощения и коэффициентов экстинкции аналитов при аналитических длинах волн позволяет осуществлять их одновременное определение при совместном присутствии. С этой целью нами использован метод Фирордта [213], основанный на решении системы трех уравнений для трехкомпонентной системы. Концентрации (мг/л) гидразина (C_{Γ}), метилгидразина ($C_{\text{МГ}}$) и 1,1-диметилгидразина ($C_{\text{НДМГ}}$) могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$C_{\Gamma} = 4.13A_{385} - 0.48A_{420} - 1.86A_{454},$$

$$C_{\text{МГ}} = -5.11A_{385} + 8.60A_{420} - 4.23A_{454},$$

$$C_{\text{НДМГ}} = 2.70A_{385} - 7.02A_{420} + 7.80A_{454},$$

где A_{385} , A_{420} и A_{454} – оптические плотности при соответствующих аналитических длинах волн.

Для проверки правильности разработанного подхода проведен ряд экспериментов по дериватизации смесей аналитов с близкими концентрациями при различном суммарном содержании в растворе. Полученные результаты (табл. 4.3) показывают, что относительная погрешность в широком диапазоне концентраций не превышает 10% и лишь на уровне, сопоставимом с пределом обнаружения, достигает 26% в случае метилгидразина.

Таблица 4.3. Проверка правильности определения гидразинов при совместном присутствии методом «введено-найдено» (n=5, P = 0,95)

№	Определяемое соединение	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Правильность, %
1	НДМГ	1,216	1,245 ± 0,016	102 ± 1
	МГ	1,404	1,398 ± 0,023	100 ± 2
	Г	1,339	1,268 ± 0,065	95 ± 5
2	НДМГ	0,224	0,202 ± 0,011	90 ± 5
	МГ	0,140	0,152 ± 0,009	108 ± 6
	Г	0,188	0,204 ± 0,012	109 ± 6
3	НДМГ	0,033	0,031 ± 0,009	93 ± 29
	МГ	0,027	0,034 ± 0,006	126 ± 18
	Г	0,055	0,047 ± 0,010	86 ± 21

Очевидно, что помимо уровня концентраций аналитов, на точность спектрофотометрического анализа по методу Фирордта большое влияние оказывает соотношение концентраций компонентов, спектры поглощения которых перекрываются при аналитических длинах волн. Для оценки предельных соотношений концентраций, при которых возможно определение минорных компонентов смеси, в качестве допустимой погрешности нами принята величина 20%. Так, при условии, что оптическая плотность раствора может быть определена с относительной погрешностью не более 1% (в оптимальном диапазоне, от 0,05 до 1,5), и с учетом соотношения молярных показателей поглощения определяемых соединений на аналитических длинах волн, при определении НДМГ допустимо присутствие гидразина и метилгидразина в концентрациях, соответственно в 90 и 30 раз превышающих концентрацию 1,1-диметилгидразина. Определенные на этой основе допустимые соотношения концентраций для определения трех аналитов при совместном присутствии представлены на треугольной диаграмме Гиббса (рис. 4.7) [212].

Для апробации разработанного подхода на реальном объекте проанализирован кислотный экстракт торфяной почвы, отобранной в месте падения отработанной первой ступени ракеты-носителя «Циклон». Полученные результаты, а также их сравнение с данными ионохроматографического анализа, выполненного по известной методике [179], представлены в табл. 4.4.

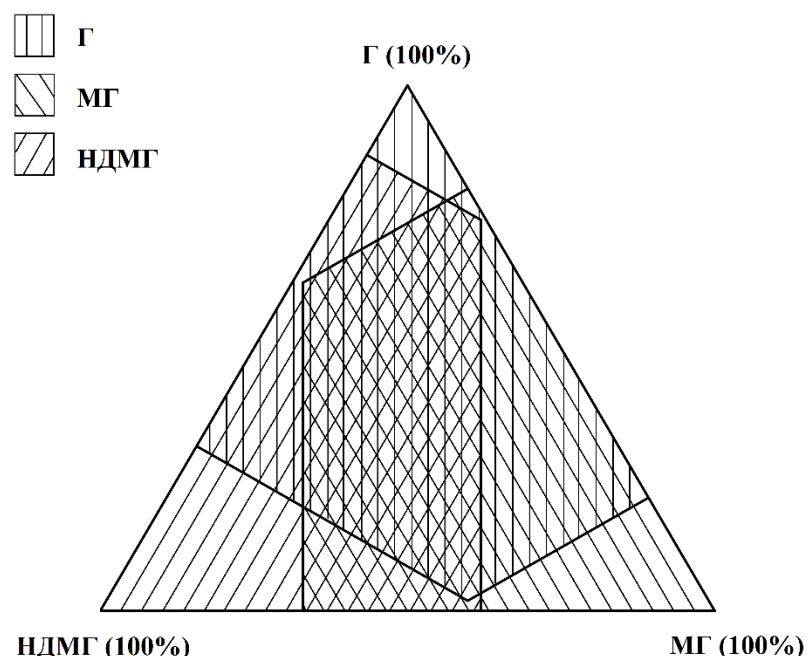


Рисунок 4.7. Области составов трехкомпонентной системы гидразин – метилгидразин – 1,1-диметилгидразин для определения аналитов в совместном присутствии

В исследуемом экстракте присутствуют все три определяемых компонента в сопоставимых концентрациях, при этом содержание НДМГ в почве составляет более 500 ПДК, что говорит о сохранении высокой степени загрязнения почвы во времени за счет эффективного связывания гидразинов с компонентами торфа [194, 210].

Таблица 4.4. Результаты определения гидразинов в торфяной болотной почве методами спектрофотометрии (СФ) с дериватизацией НФА и ионной хроматографии (ИХ)

Компонент	Содержание, мг/кг	
	СФ	ИХ
НДМГ	50 ± 1	55 ± 1
МГ	9,2 ± 0,7	12,4 ± 0,5
Г	10,7 ± 0,5	7,1 ± 0,4

Различия между результатами спектрофотометрического и хроматографического анализа для НДМГ являются незначительными (~10%) и укладываются в диапазон погрешности измерения. Наиболее существенная разница наблюдается для гидразина – спектрофотометрическое определение данного компонента привело к завышению его содержания в 1,4 раза, что может объясняться несколько большим уровнем интерференций со стороны сложной матрицы в УФ-области спектра. Несмотря на это, полученный уровень

погрешности можно считать вполне допустимым, учитывая специфику объекта исследования и преимущества спектрофотометрического метода. В целом, полученные результаты свидетельствуют о применимости разработанного подхода для контроля экологического состояния мест падения отработанных частей ракет-носителей даже применительно к таким сложным объектам исследования, как торфяные болотные почвы.

Полученные результаты могут служить основой для разработки новых способов определения гидразинов методами реакционной хроматографии и масс-спектрометрии.

4.3 Хроматографическое определение гидразинов с дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом

Весьма перспективной представляется комбинация разработанного способа дериватизации аналитов с хроматографическим разделением, которая открывает возможности для повышения селективности анализа и определения гидразинов в сложных матрицах. Учитывая, что оптимальное значение кислотности среды (рН 5,5) для реакции гидразинов с НФА совпадает с рН подвижной фазы, используемой при их ионохроматографическом разделении, 5-нитро-2-фуральдегид может быть использован не только для предколоночной дериватизации гидразинов в ОФ ВЭЖХ, но и для постколоночной дериватизации в методе ИХ с последующим спектрофотометрическим детектированием.

Удерживание НФА-производных аналитов на октадецильной неподвижной фазе возрастает в ряду $МГ < НДМГ < Г$ (рис. 4.8). Необычное положение в нем гидразина обусловлено присоединением в ходе дериватизации двух остатков НФА с образованием не гидразона, а альдазинового производного [212]. При использовании элюирования в изократическом режиме (30 об. % ацетонитрила) удается достичь приемлемого удерживания и разделения аналитов при продолжительности анализа 15 мин (табл. 4.5). Вследствие сильного различия в полярности бис[(5-нитрофуран-2-ил)метилен]гидразина и алкилгидразинов НФА величина фактора удерживания для производного гидразина несколько выходит за рамки оптимального диапазона. Применение градиентного элюирования с резким подъемом содержания ацетонитрила в подвижной фазе после выхода пика НДМГ позволяет решить эту проблему, сократив продолжительность анализа в полтора раза и обеспечив одновременно повышение чувствительности по отношению к гидразину за счет существенного сокращения ширины хроматографического пика (табл. 4.5, рис. 4.8).

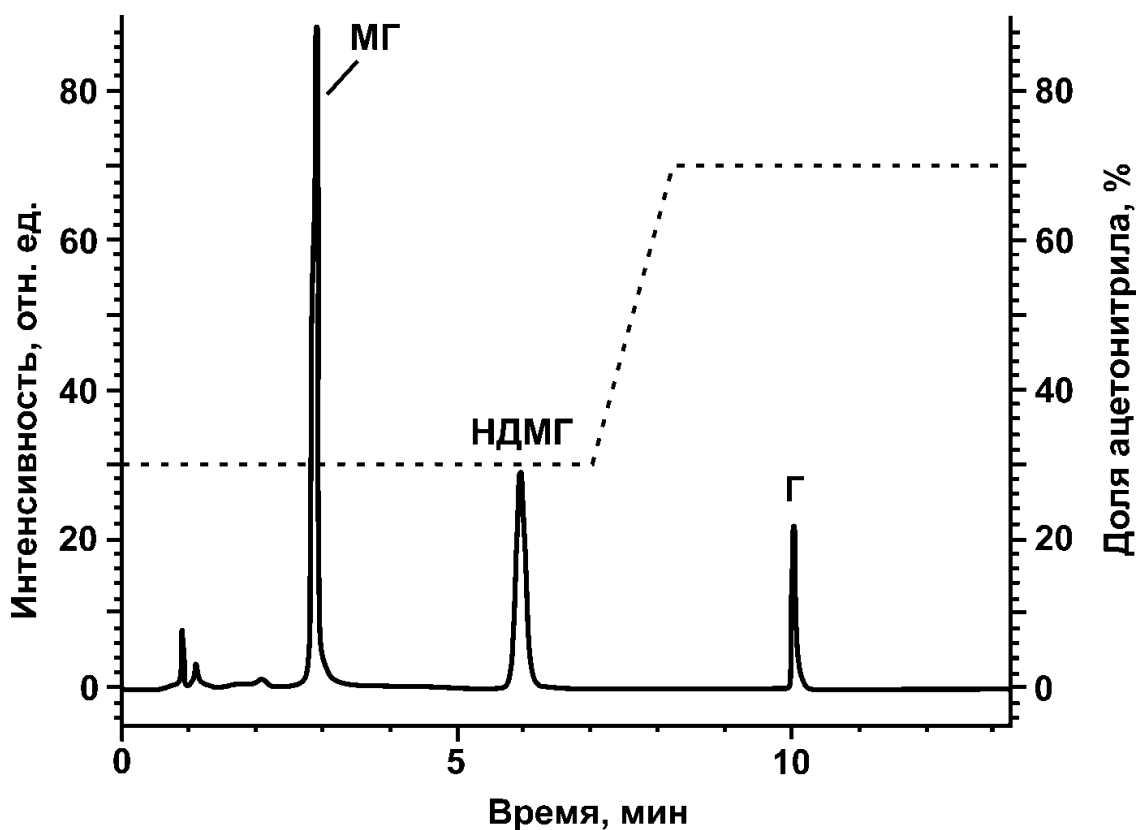


Рисунок 4.8. Хроматограмма модельного раствора продуктов дериватизации гидразинов (1 мг/л каждого компонента) НФА, полученная методом ОФ ВЭЖХ в градиентном режиме элюирования. Пунктирная линия – профиль градиента. Длина волны детектирования 454 нм

Существенными недостатками предварительной дериватизации анализов являются трудоемкость пробоподготовки, возможность внесения дополнительных погрешностей и существенное увеличение общей продолжительности анализа в расчете на один образец при исследовании небольших партий проб. Их преодоление возможно при использовании постколоночной дериватизации в режиме реального времени, которая наилучшим образом совместима с ионохроматографическим разделением анализов [214].

Таблица 4.5. Характеристика разделения производных гидразинов с 5-нитро-2-фуральдегидом методом обращенно-фазовой ВЭЖХ в изократическом и градиентном режимах элюирования

Аналит	Изократический режим				Градиентный режим			
	t_R , мин	k	α	N	t_R , мин	k	α	N
МГ	2,96	1,89	–	3500	2,91	1,84	–	3400
НДМГ	5,98	4,83	2,56	14300	5,92	4,78	2,60	14000
Г	14,80	13,44	2,78	28700	9,94	8,70	1,82	40000

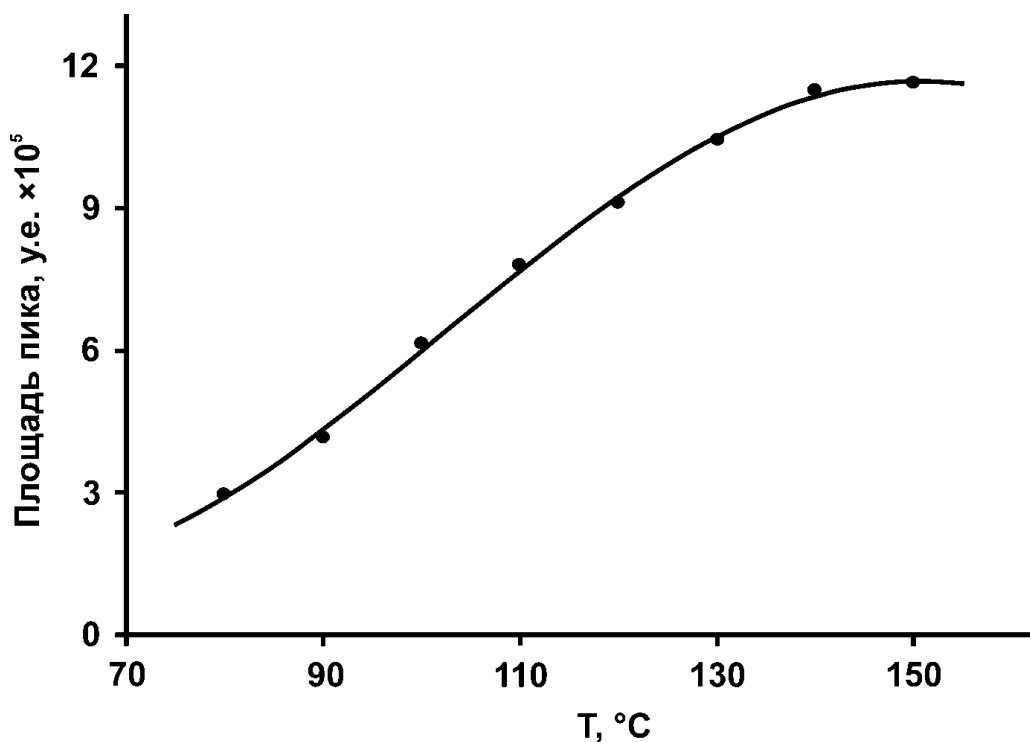


Рисунок 4.9. Зависимость площади хроматографического пика НДМГ от температуры реактора при постколоночной дериватизации НФА. Длина волны детектирования 454 нм

Важнейшими параметрами при оптимизации процедуры постколоночной дериватизации являются продолжительность контакта аналитов и дериватизирующего реагента, а также температура процесса. Первый фактор определяется скоростью потока подвижной фазы и объемом реакционного капилляра. С точки зрения экспрессности анализа наращивание длины реакционного капилляра существенно выгоднее, чем снижение расхода элюента; при этом не наблюдается радикального проигрыша в эффективности системы. В связи с этим, использовали скорость подачи подвижной фазы (1,2 мл/мин) близкую к оптимальной для изученного типа хроматографической колонки, при сравнительно большом объеме реактора (~2 мл) и соответственно продолжительности реакции порядка 1,7 мин. Учитывая, что при 60°C для достаточно полного прохождения реакции требуется 30–40 мин [176], при постколоночной дериватизации необходима существенно большая температура.

Зависимость площади пика НДМГ от температуры реактора (рис. 4.9) показывает, что максимальная степень превращения аналитов в НФА-производные достигается при 140–150°C. Нагревание до более высоких температур не позволило сократить продолжительность реакции вследствие заметного разложения дериватизирующего агента. Полученная в выбранных условиях хроматограмма (рис. 4.10) демонстрирует хорошее

разделение аналитов – для пары Г-МГ коэффициент селективности составил 1,15, разрешение – 2,4.

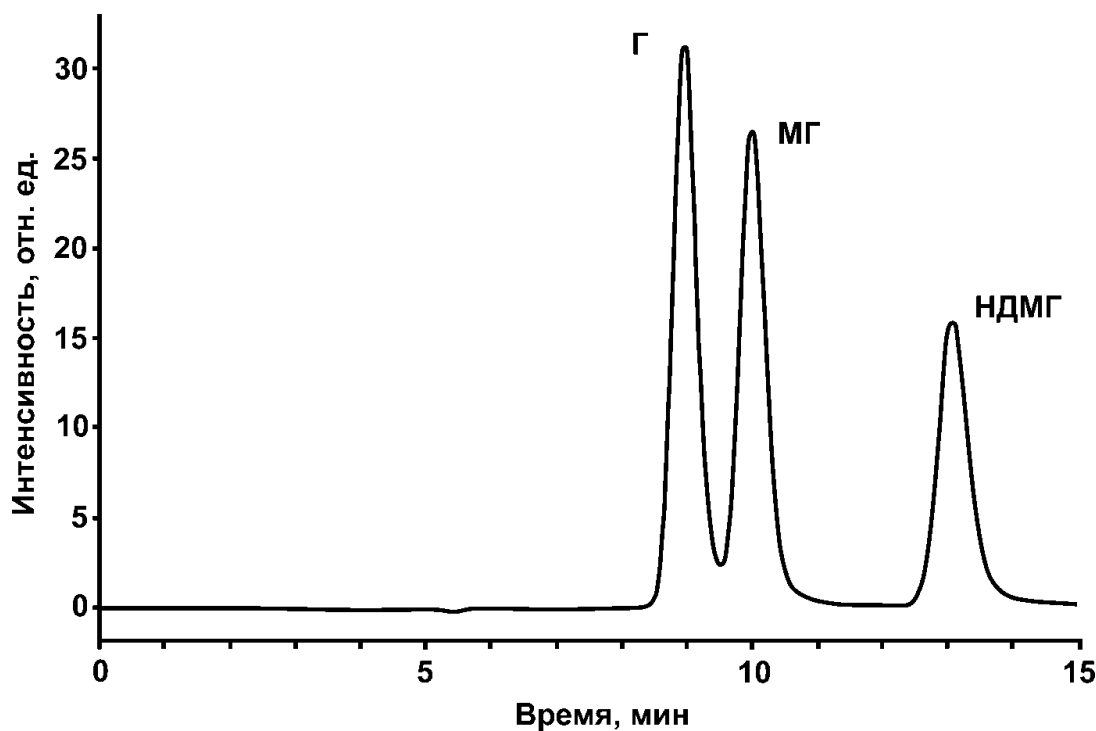


Рисунок 4.10. Хроматограмма модельного раствора гидразинов (1 мг/л каждого компонента), полученная методом ИХ с постколоночной дериватизацией НФА. Длина волны детектирования 454 нм

Изучение зависимостей площади пика от концентрации аналитов показало строгое соблюдение линейности градуировочных графиков ($r^2 > 0,999$) в диапазоне концентраций аналитов до 1 мг/л. С использованием 3 σ -критерия (соотношение сигнал/шум, равное 3 : 1) определили пределы обнаружения для каждого аналита как в варианте ОФ ВЭЖХ, так и ИХ с постколоночной дериватизацией (табл. 4.6). Для расчета нижних границ определяемых концентраций (НГОК) использовали соответственно критерий 10 σ . Расчетные значения ПО и НГОК были подтверждены экспериментально при анализе модельных растворов с концентрациями Г, МГ и НДМГ, близкими к НГОК.

В варианте ОФ ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией достигнутые пределы обнаружения Г, МГ и НДМГ существенно ниже по сравнению с методиками, основанными на дериватизации 4-нитробензальдегидом и другими ароматическими альдегидами в сочетании с СФД. Чувствительность предложенной нами методики по отношению к НДМГ практически не отличается от достигнутой в работе [149] с применением глиоксаля в качестве дериватирующего агента и позволяет обнаруживать экотоксикант на уровне

концентраций, равном ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения без применения дополнительных стадий концентрирования. Следует отметить, что объем вводимой нами пробы (10 мкл) в 10 раз меньше, чем в методике [149]. Это позволяет надежно определять НДМГ и при более низких, чем ПДК концентрациях при увеличении объема пробы до 20–40 мкл без заметной потери эффективности разделения и селективности анализа. Важным достоинством разработанного подхода является также возможность одновременного определения не только МГ и НДМГ, но также и Г, что существенно повышает надежность результатов анализа реальных объектов, загрязненных ракетным топливом.

Таблица 4.6. Угловые коэффициенты (a) градуировочных зависимостей площади пика от концентрации ($y = ax$), пределы обнаружения и нижних границы определяемых концентраций аналитов для методов обращенно-фазовой ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией (I) и ионной хроматографии с постколоночной дериватизацией НФА (II)

Аналит	(I)				(II)			
	a	R^2	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л	a	R^2	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л
Г	34	0,999	1,0	3,4	15	0,999	0,9	3,2
МГ	89	0,999	0,6	2,0	24	0,999	0,4	1,4
НДМГ	141	0,999	0,3	0,9	88	0,999	0,2	0,7

Чувствительность анализа в варианте ИХ с постколоночной дериватизацией близка (величины ПО оказались в 1,1–1,5 раза ниже) к полученной нами для ОФ ВЭЖХ, несмотря на некоторое размывание хроматографических пиков в реакционном капилляре, а также возможное неполное протекание реакции или разрушение аналитов при высокой температуре в реакторе, выражающееся в более низком значении углового коэффициента градуировочных зависимостей (табл. 4.6). Это объясняется значительным разбавлением анализируемого раствора в процессе предколоночной дериватизации с целью создания оптимального значения рН раствора и необходимой концентрации НФА.

Сочетание ионохроматографического разделения гидразинов с постколоночной дериватизацией НФА позволило обеспечить существенный выигрыш в чувствительности определения НДМГ даже в сравнении с наиболее чувствительными методиками, основанными на дериватизации глиоксалем и 2,3-нафталиндиальдегидом, а также с ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. Недостатком предложенного нами подхода является несколько большая величина пределов обнаружения Г и МГ, которая тем не менее находится на уровне упомянутых выше высокочувствительных методик анализа при пересчете на сопоставимый объем вводимой пробы.

Для проверки правильности разработанных методик определения гидразинов в водопроводной (ОФ ВЭЖХ-СФД, ИХ-СФД) и природных поверхностных водах (ИХ-СФД)

использовали метод введено-найдено на трех уровнях концентраций аналитов. Полученные результаты подтверждают отсутствие заметных матричных эффектов даже при концентрациях гидразинов менее 100 мкг/л и анализе проб воды (II и III) с высоким содержанием растворенного органического вещества (табл. 4.7, 4.8). При этом погрешность определения практически не меняется для различных вод и не превышает 20% на минимальном уровне исследованных концентраций. К сожалению, провести аналогичные эксперименты при содержании аналитов, близком к C_n , не представляется возможным вследствие быстрого ковалентного связывания гидразинов лигногуминовыми веществами [215].

Таблица 4.7. Результаты проверки правильности методики определения гидразинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с предварительной дериватизацией НФА на образце водопроводной воды (I) методом введено-найдено ($n = 5, P = 0,95$)

Аналит	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Правильность, %
НДМГ	3,0	$3,0 \pm 0,1$	100 ± 3
МГ	3,0	$2,9 \pm 0,1$	97 ± 3
Г	2,5	$2,4 \pm 0,2$	96 ± 8
НДМГ	0,50	$0,49 \pm 0,03$	98 ± 6
МГ	0,50	$0,49 \pm 0,03$	98 ± 6
Г	0,20	$0,20 \pm 0,02$	100 ± 10
НДМГ	0,050	$0,044 \pm 0,006$	88 ± 12
МГ	0,050	$0,040 \pm 0,010$	80 ± 20
Г	0,030	$0,027 \pm 0,007$	90 ± 23

Наибольший интерес представляет возможность применения разработанных методик для определения компонентов ракетного топлива в таких сложных для исследования объектах, как торфяные болотные почвы, характерные для районов падения отработанных частей ракет-носителей на Севере РФ. Нами проведен анализ кислотного экстракта образца торфа, отобранного непосредственно в месте падения первой ступени ракеты. Использованное при извлечении количество кислоты позволяет обеспечить предел обнаружения НДМГ в почве на уровне 0,4–0,6 мкг/кг, а в расчете на абсолютно сухой образец (при типичной влажности 90–95%) подвижная форма НДМГ может быть обнаружена при содержании в торфе от 4 до 12 мкг/кг, что на порядок меньше установленного в настоящее время значения ПДК (0,1 мг/кг). В качестве независимого метода для сопоставления полученных результатов использовали ИХ с амперометрическим детектированием [179].

Таблица 4.8. Результаты проверки правильности методики определения гидразинов методом ИХ с постколоночной дериватизацией НФА на образцах водопроводной (I), речной (II) воды, поверхностной воды торфяного болота (III) ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналит	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Правильность, %	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Правильность, %	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Правильность, %
Водопроводная вода									
НДМГ	57	52 ± 4	91 ± 7	2,8	2,6 ± 0,2	93 ± 7	0,14	0,13 ± 0,02	93 ± 14
МГ	59	55 ± 4	93 ± 7	3,0	2,7 ± 0,3	90 ± 10	0,15	0,13 ± 0,02	87 ± 13
Г	34	32 ± 2	94 ± 6	1,7	1,5 ± 0,1	88 ± 6	0,09	0,07 ± 0,01	78 ± 11
Речная вода									
НДМГ	57	56 ± 1	98 ± 2	2,8	2,8 ± 0,1	100 ± 6	0,14	0,13 ± 0,01	93 ± 7
МГ	59	57 ± 2	97 ± 3	3,0	2,8 ± 0,2	93 ± 7	0,15	0,14 ± 0,01	93 ± 7
Г	34	33 ± 2	97 ± 6	1,7	1,6 ± 0,1	94 ± 6	0,09	0,08 ± 0,01	89 ± 11
Поверхностная вода торфяного болота									
НДМГ	57	53 ± 4	93 ± 7	2,8	2,6 ± 0,2	93 ± 7	0,14	0,13 ± 0,01	93 ± 7
МГ	59	57 ± 2	97 ± 3	3,0	2,8 ± 0,2	93 ± 7	0,15	0,14 ± 0,01	93 ± 7
Г	34	33 ± 1	97 ± 3	1,7	1,6 ± 0,1	94 ± 6	0,09	0,08 ± 0,01	89 ± 11

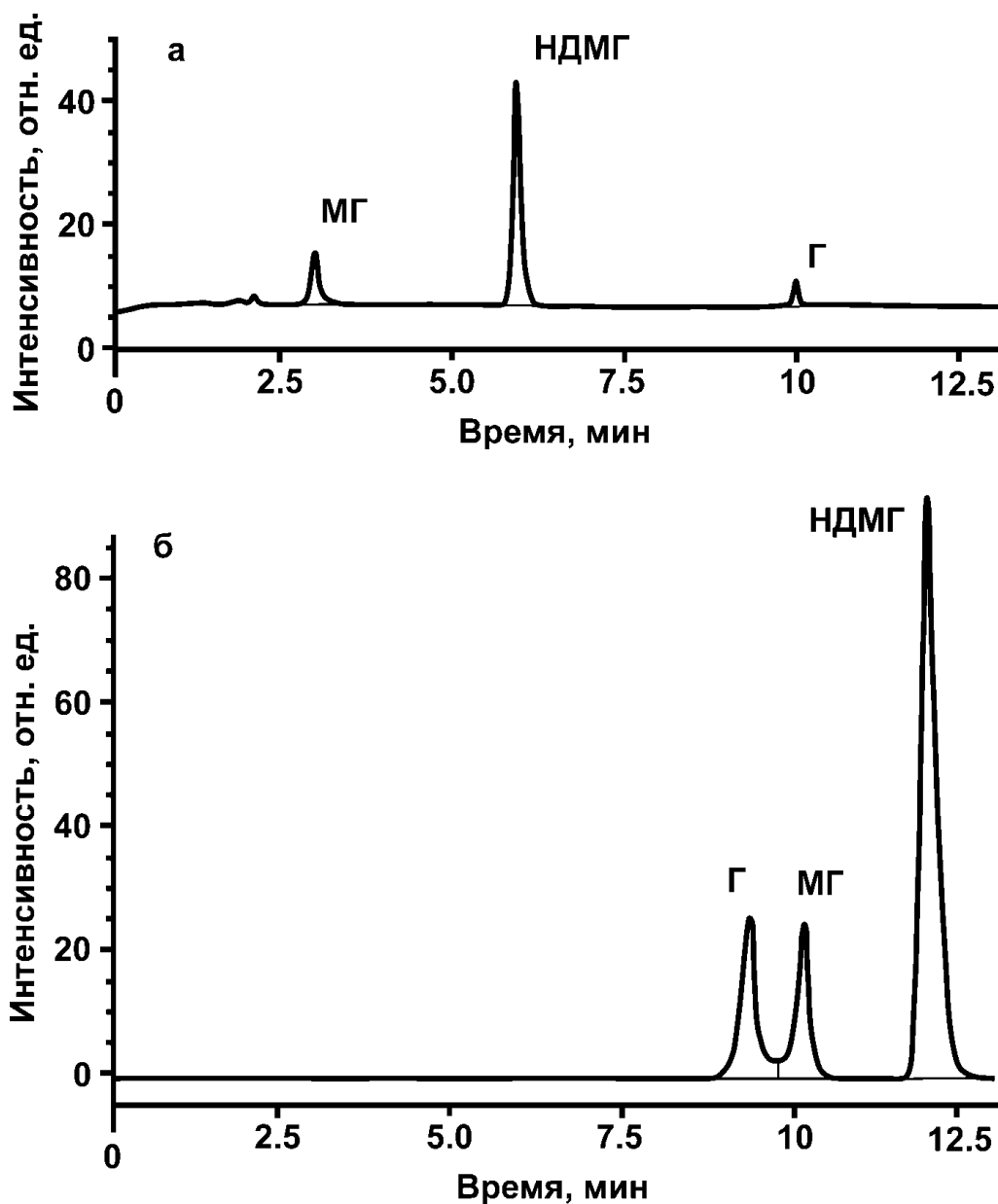


Рисунок 4.11. Хроматограммы кислотного экстракта торфяной почвы с места падения I ступени ракеты-носителя, полученные методом ОФ ВЭЖХ-СФД с предколоночной дериватизацией НФА (а) и методом ИХ-СФД с постколоночной дериватизацией НФА (б).
Длина волны детектирования 454 нм

Полученные хроматограммы (рис. 4.11) наглядно демонстрируют отсутствие пиков посторонних компонентов в случае обоих режимов анализа, несмотря на наличие в экстракте значительных количеств органического вещества почвы.

Таблица 4.9. Сравнение результатов (мг/кг) анализа кислотного экстракта загрязненной ракетным топливом торфяной болотной почвы, полученных различными методами ($n = 5$, $P = 0,95$)

Компонент	ОФ ВЭЖХ-СФД с предколоночной дериватизацией	ИХ-СФД с постколоночной дериватизацией	ИХ-АД*
НДМГ	55,4 ± 1,0	55,8 ± 0,9	55,0 ± 1,0
МГ	11,9 ± 0,4	12,2 ± 0,4	12,4 ± 0,5
Г	7,7 ± 0,4	7,2 ± 0,3	7,1 ± 0,4

* - *Использовался в качестве метода сравнения*

Найденные различными методами содержания аналитов в почве (табл. 4.9) практически идентичны (с учетом погрешности определения), что свидетельствует об адекватности и высокой надежности применяемых методик. Стоит отметить, что в реальном образце почвы с места падения первой ступени ракеты-носителя наблюдается высокий уровень загрязнения гидразинами (более 500 ПДК для НДМГ) несмотря на длительное время (более 5 лет) после попадания экотоксиканта. Это связано с прочным связыванием гидразинов с лигногуминовыми веществами, способствующим как слабому распространению загрязнителей, так и длительному сохранению опасного уровня загрязнения на локальных участках.

Разработанный способ дериватизации гидразинов 5-нитро-2-фураальдегидом, благодаря его высокой чувствительности и робастности, взят за основу Японской ассоциацией промышленной безопасности и здоровья для разработки методики определения метилгидразина в воздухе (приложение 1).

4.4 Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методом ионной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

Успешное применение масс-спектрометрических методов для определения выбранных аналитов в сложных матрицах подразумевает, прежде всего, необходимость эффективного нивелирования матричных эффектов. Решение такой задачи немыслимо без предварительного хроматографического разделения целевых компонентов, т.е. использования метода хромато-масс-спектрометрии.

Основываясь на анализе имеющихся литературных данных по методам хроматографического разделения гидразинов, представленных в главе 1, в качестве наиболее проработанного и широко применяемого на практике варианта прямого определения гидразинов следует рассматривать ионохроматографическое разделение на

сульфокатионообменном сорбенте. В связи с этим, было праведно изучение возможности комбинации ионохроматографического разделения с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ИХ-МС/МС). Проведение таких исследований включает два аспекта. С одной стороны, речь идет о получении данных о процессах ионизации аналитов и диссоциации получаемых ионов, активированной соударениями, а также оптимизации на этой основе параметров работы масс-спектрометрической системы. С другой стороны, большое значение приобретает оптимизация условий хроматографического разделения с точки зрения соответствия требованиям масс-спектрометра, обеспечения максимальной эффективности ионизации целевых компонентов и, как следствие, достижения высокой чувствительности их определения.

Предварительные эксперименты показали, что приемлемое и воспроизводимое удерживание на сульфокатионообменном сорбенте может быть достигнуто для НДМГ, МГ, ДМФА, ТМГ, ДМГу, НДМА, МТ, ДМГМК. В случае гидразонов (ДМГФ, ДМГА, ДМГФур), вследствие их гидролиза в подвижной фазе, наблюдается появление размытого пика НДМГ, что делает анализ невозможным [165].

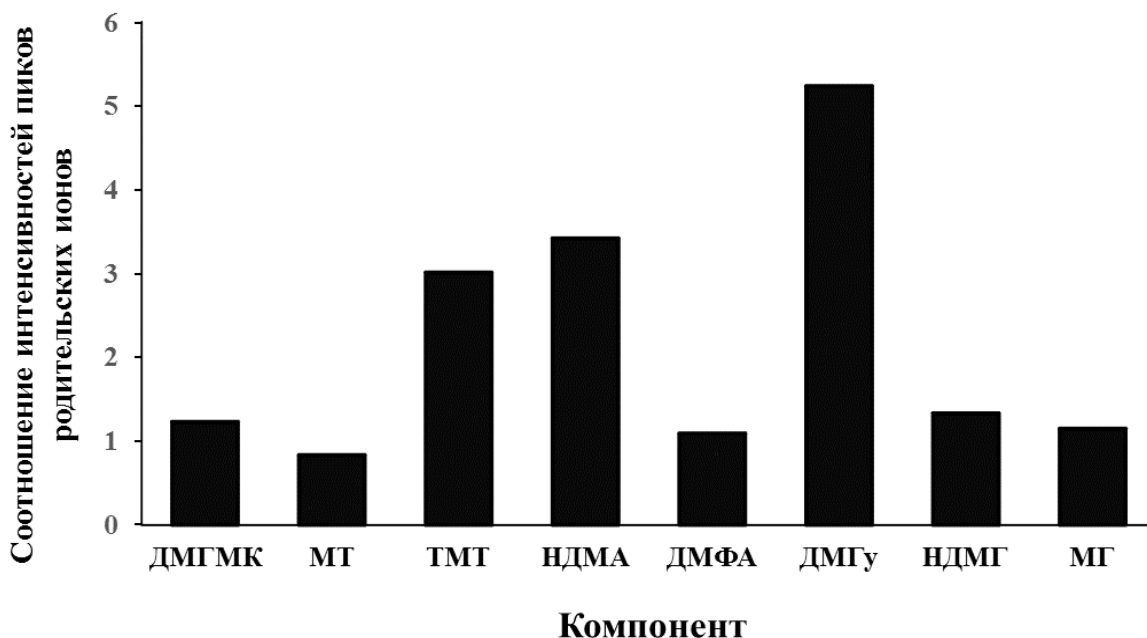


Рисунок 4.12. Отношение интенсивностей пиков родительских ионов в спектрах МС¹ при использовании ЭРИ и ХИАД

Эксперименты по прямому вводу в масс-спектрометр растворов аналитов в 50 мМ ацетатном буферном растворе с рН 5,4, а также его смесях с метанолом и ацетонитрилом, показали, что при использовании положительной полярности в источнике ионов

происходит образование только протонированных молекул $[M+H]^+$. Исключение составляет ТМТ, для которого характерно образование молекулярного катиона-радикала $M^{\bullet+}$. Интенсивности пиков указанных ионов в масс-спектре при использовании источника ЭРИ для большинства соединений существенно выше, чем в случае ХИАД (рис. 4.12) при практически одинаковом уровне шума на хроматограммах, полученных в режиме МЗР. Данный факт противоречит выводам И.А. Родина с сотр. [168], что объясняется эффективным элиминированием мешающих влияний при использовании тандемного масс-спектрометрического детектирования. В связи с этим, дальнейшие исследования проводились с использованием электрораспылительной ионизации в режиме генерации положительных ионов.

Таблица 4.10. Спектры ДАС исследуемых соединений (энергия соударений 20 В)

Соединение	m/z (относительная интенсивность фрагментов)								
	89 (4)	45 (27)	44 (100)	42 (5)	31 (8)	30 (7)	28 (9)	18 (3)	15 (3)
ДМГМК	89 (4)	45 (27)	44 (100)	42 (5)	31 (8)	30 (7)	28 (9)	18 (3)	15 (3)
МТ	57 (100)	43 (29)	42 (33)	30 (26)	-	-	-	-	-
ТМТ	72 (22)	58 (30)	44 (100)	43 (87)	42 (22)	30 (6)	28 (13)	18 (87)	15 (9)
ДМФА	59 (8)	58 (11)	46 (100)	44 (11)	42 (15)	40 (13)	31 (56)	30 (39)	-
НДМА	61 (9)	58 (30)	47 (8)	46 (6)	44 (5)	43 (100)	35 (11)	31 (10)	15 (17)
ДМГу	71 (100)	56 (14)	55 (6)	46 (62)	44 (6)	43 (19)	-	-	-
НДМГ	46 (27)	45 (83)	44 (100)	42 (10)	31 (21)	18 (6)	-	-	-
МГ	32 (100)	31 (69)	30 (96)	18 (13)	-	-	-	-	-

Анализ MS^2 спектров родительских ионов (табл. 4.10) демонстрирует, что преобладающими процессами при соударительной фрагментации аналитов являются потеря метильных групп, отщепление аммиака (НДМГ, МГ, ДМГу), гидроксильной группы (НДМА), карбонильной группы (ДМФА), а в случае ТМТ и ДМГМК – разрыв одинарной и двойной связей между атомами азота. 1-метил-1,2,4-триазол подвергается разрушению с разрывом двух связей в кольце.

Оптимизация параметров ионной оптики, входных потенциалов квадруполей и энергии соударений для детектирования найденных дочерних ионов позволила выделить для каждого соединения два ионных перехода с наибольшей интенсивностью сигнала, один из которых использовался в дальнейшем для количественного анализа, а второй - в качестве подтверждающего с целью повышения достоверности определения (табл. 4.11).

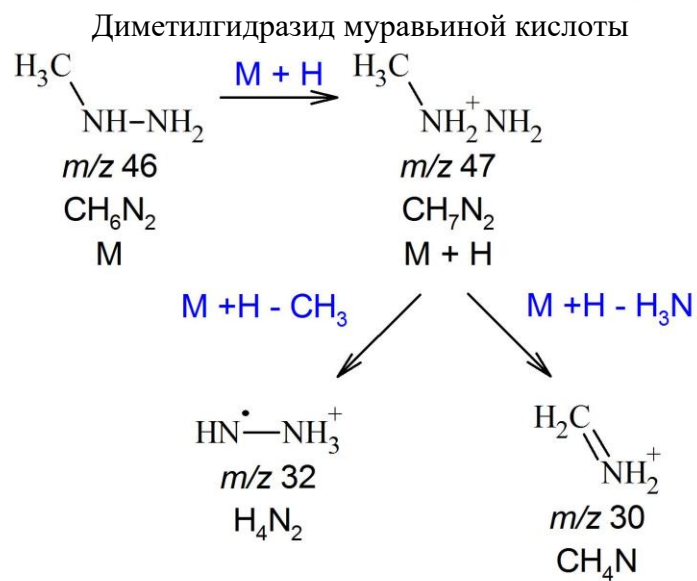
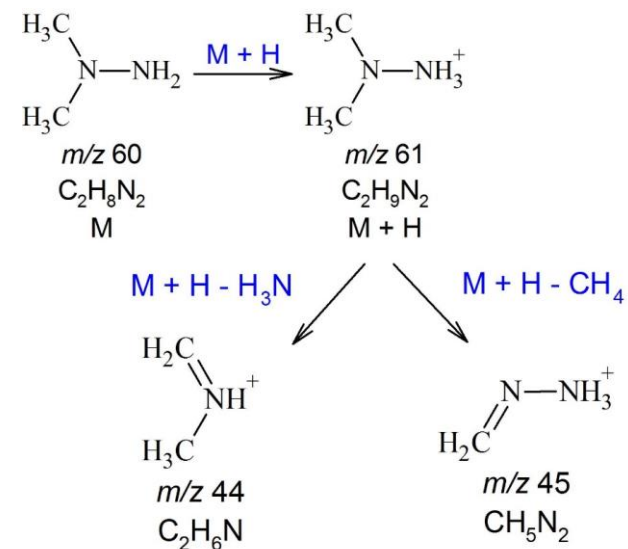
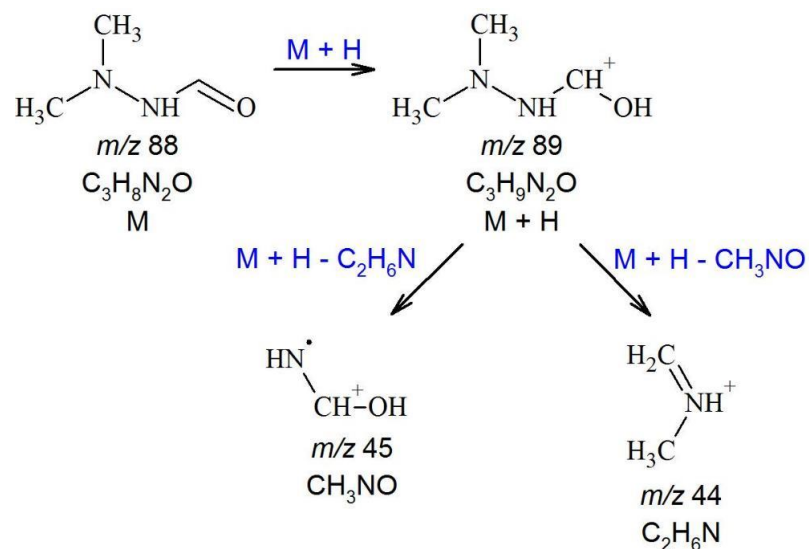
Предположительные схемы фрагментации исследуемых соединений, соответствующие выбранным ионным переходам, приведены на рис. 4.13, 4.14.

Исследуемые соединения сильно различаются по удерживанию на сульфокатионообменном сорбенте и могут быть разделены на три группы: слабоудерживаемые (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК), среднеудерживаемые (МГ и НДМГ), а также сильноудерживаемые (ТМТ и ДМГу). При использовании в качестве подвижной фазы водного ацетатного буферного раствора тетраметилтетразен не может быть элюирован за приемлемое время, наблюдается сильное размывание хроматографического пика. Поскольку, в отличие от других соединений, величины k' для ТМТ резко снижаются при введении в подвижную фазу органического соразтворителя за счет подавления неионообменных взаимодействий с неподвижной фазой [167], для оптимизации хроматографического разделения нами использованы добавки ацетонитрила и метанола.

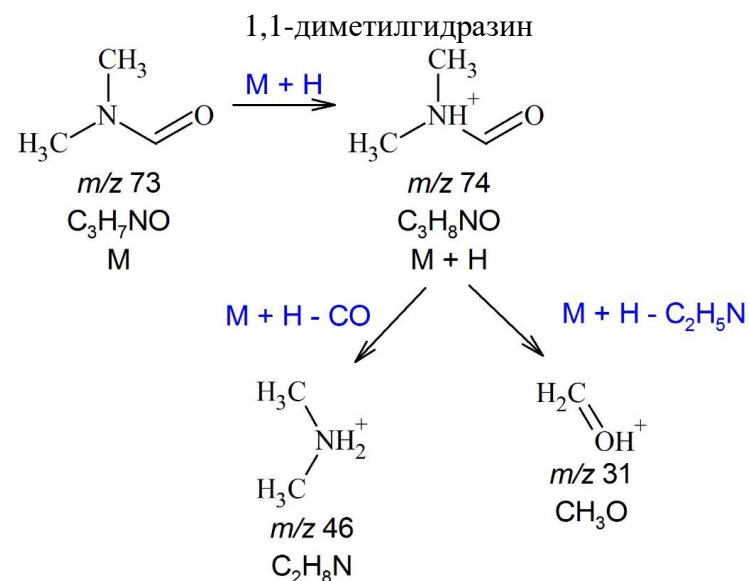
Таблица 4.11. Параметры масс-спектрометрического детектирования НДМГ и продуктов его трансформации в режиме МЗР

Аналит	М, Да	m/z иона-предшественника	m/z ионов-продуктов	Энергия соударений, эВ	Соотношение интенсивностей ионных переходов
ДМГМК	88,1	89	44 (45) ^a	21,1 (15,1)	2,4
МТ	83,1	84	30 (43)	25,0 (10,0)	1,8
ТМТ	116,2	116	44 (72)	11,7 (8,7)	1,6
ДМФА	73,1	74	46 (31)	20,0 (20,0)	2,2
НДМА	74,1	75	58 (43)	20,0 (20,0)	58
ДМГу	87,1	88	71 (46)	21,0 (17,0)	2,1
НДМГ	60,1	61	44 (45)	20,0 (20,0)	1,4
МГ	46,1	47	32 (30)	15,0 (17,0)	1,2

^a В скобках даны параметры для подтверждающего ионного перехода.



Метилгидразин



N,N-диметилформамид

Рисунок 4.13. Предположительная схема диссоциации, активированной соударениями, исследуемых аналитов

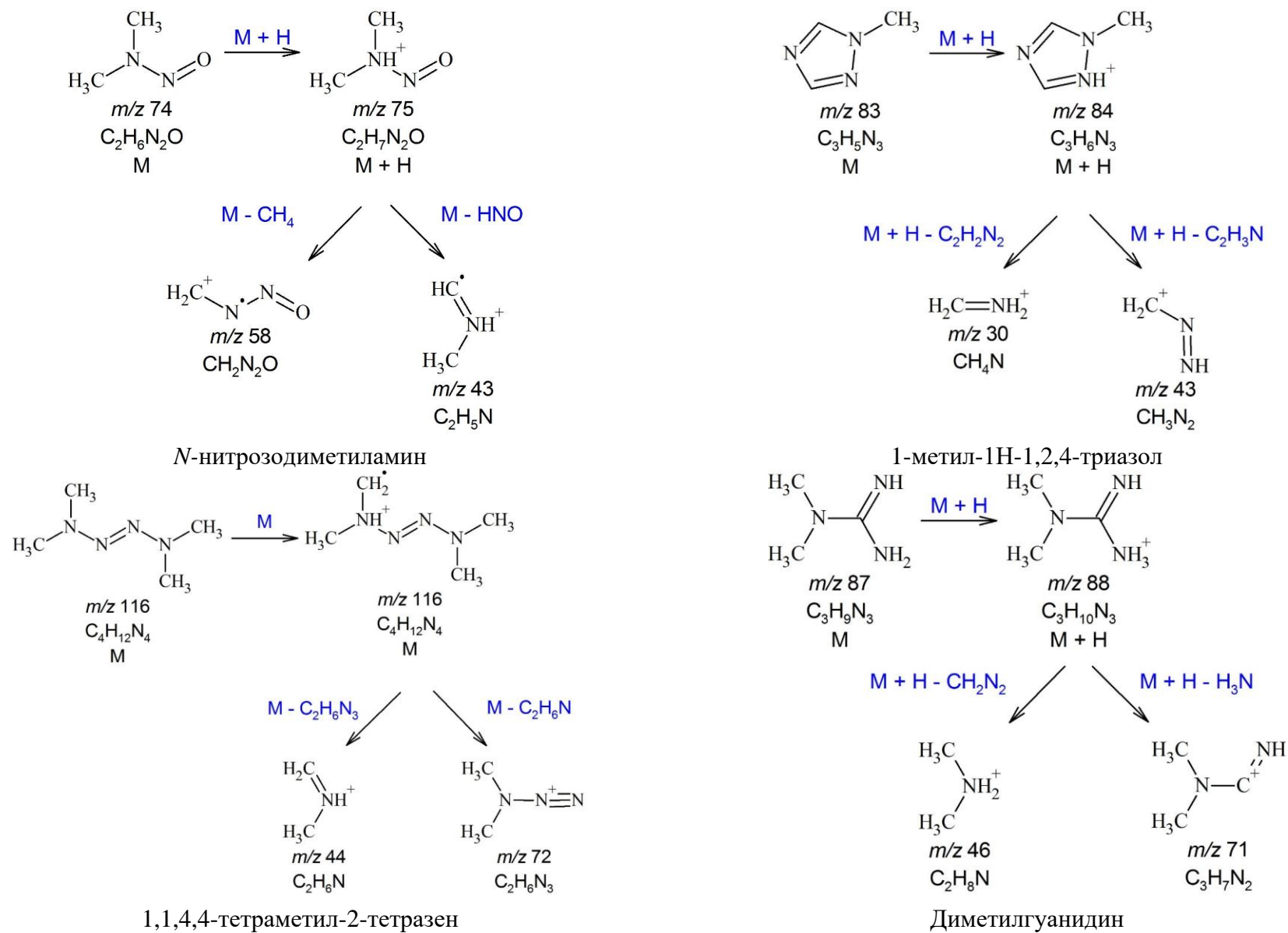


Рисунок 4.14. Предположительная схема диссоциации, активированной соударениями, исследуемых аналитов

При использовании в качестве добавки ацетонитрила наблюдается резкое снижение интенсивности сигналов хроматографических пиков в режиме мониторинга заданных реакций, за исключением ТМТ и ДМГу (рис. 4.15). Аномальное поведение последних двух компонентов может быть связано, помимо улучшения условий распыления вследствие падения поверхностного натяжения растворителя, увеличением высоты хроматографических пиков за счет уменьшения их размывания при снижении времени удерживания (t_R).

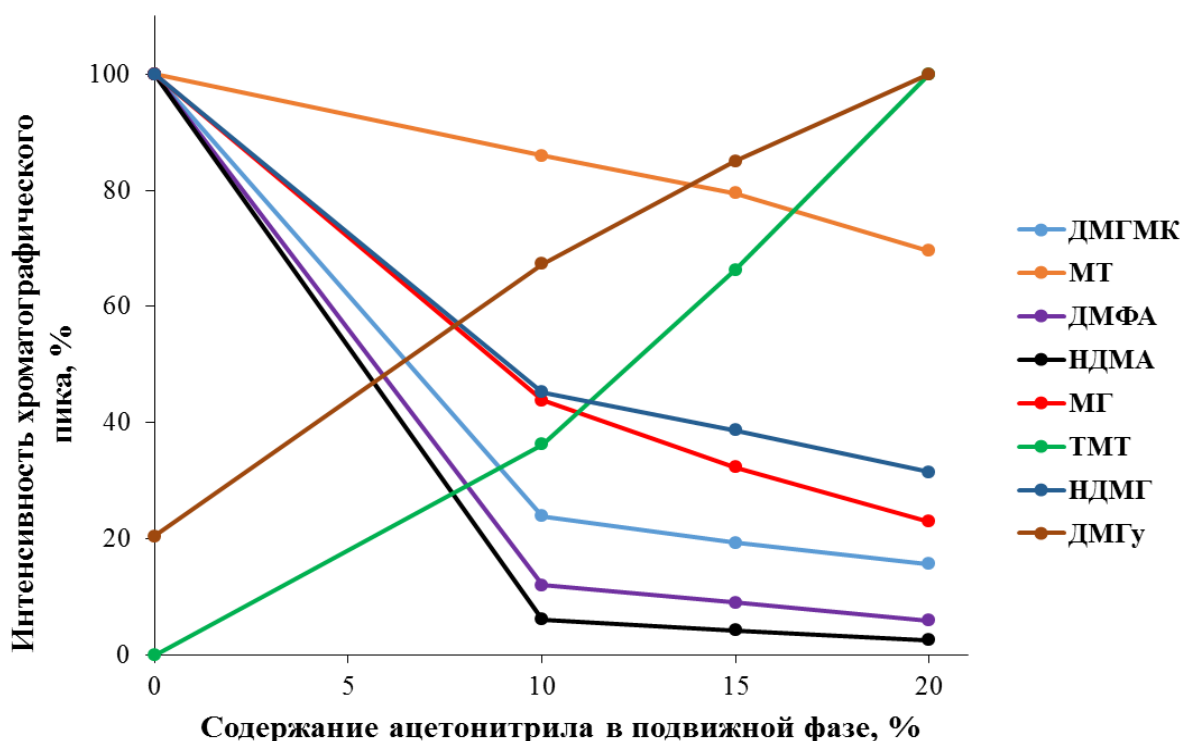


Рисунок 4.15. Зависимость интенсивности хроматографического пика в режиме МЗР от концентрации ацетонитрила в элюенте

Помимо этого, при добавке ацетонитрила более 15%, на хроматографической колонке перестает разделяться пара НДМГ-ТМТ. Добавка ацетонитрила менее 15% приводит к увеличению продолжительности анализа и не позволяет достичь разделения ДМГу и ТМТ.

Таким образом, оптимальным значением содержания ацетонитрила в подвижной фазе является 15%. С целью увеличения соотношения сигнал/шум использована временная программа регистрации МЗР-переходов, время накопления сигнала для ДМФА, МГ, ДМГМК и НДМА составляло 100 мс, для остальных компонентов 200 мс [216]. Пример хроматограммы стандартного образца исследуемых аналитов с концентрацией каждого

компонента 10 мг/л (ДМГМК, ТМТ и ДМГу 0,5 мг/л) в оптимальных условиях с добавкой ацетонитрила представлен на рис. 4.16.

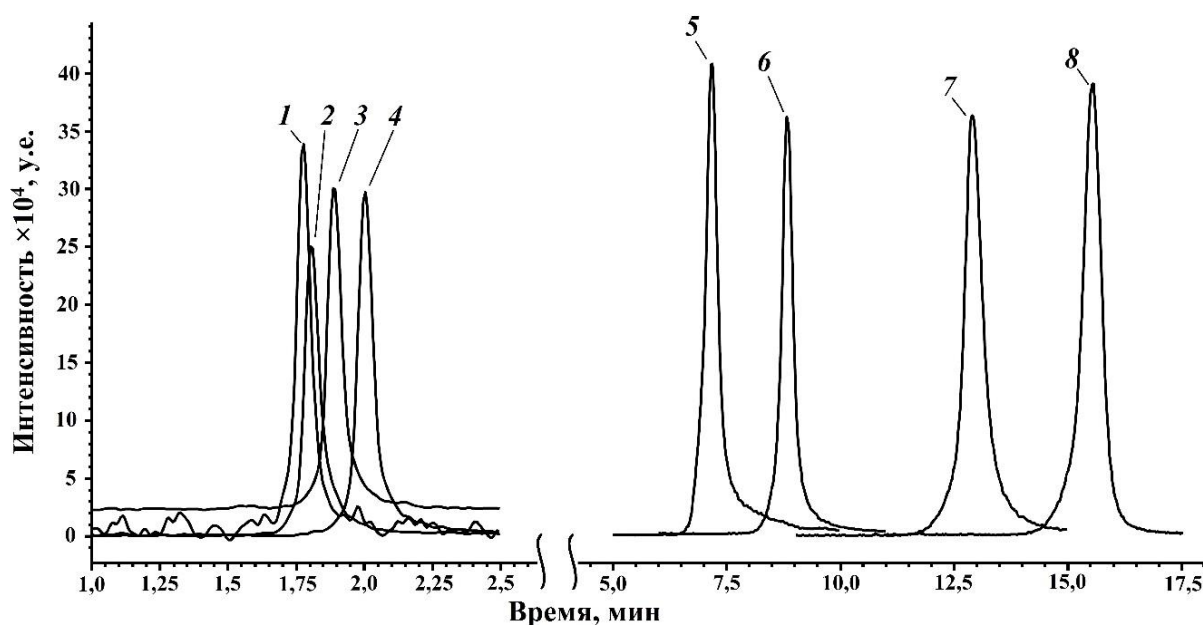


Рисунок 4.16. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений с добавкой 15% ацетонитрила в подвижную фазу, где 1 – диметилгидразид муравьиной кислоты, 2 – нитрозодиметиламин, 3 – диметилформаид, 4 – 1-метил-1,2,4-триазол, 5 – метилгидразин, 6 – 1,1-диметилгидразин, 7 – тетраметил-2-тетразен, 8 – диметилгуанидин

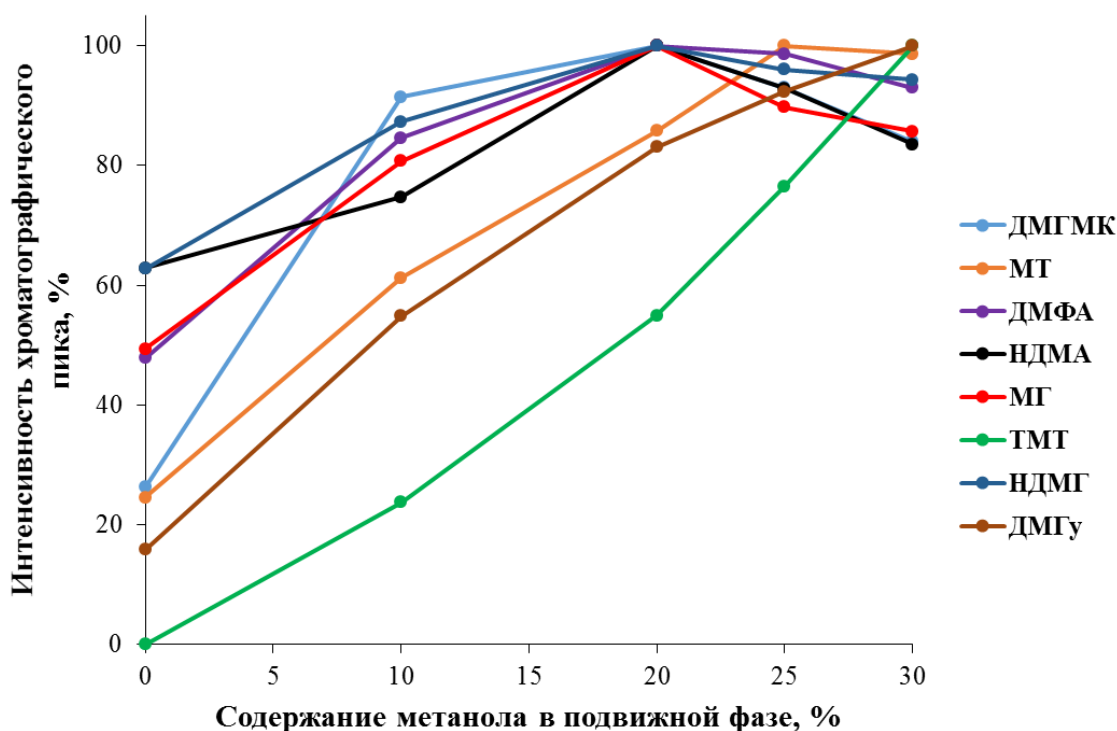


Рисунок 4.17. Зависимость интенсивности хроматографического пика в режиме МЗР от концентрации метанола в элюенте

При применении положительного режима ионизации аналитов введение апротонного растворителя приводит к снижению эффективности образования ионов. В данном аспекте, предпочтительнее выглядит использование протонодонорных добавок, например, спиртов.

Изучено влияние добавки метанола в элюент на хроматографическое разделение и интенсивность хроматографических пиков определяемых соединений в режиме мониторинга заданных реакций (рис. 4.17).

Наилучшие результаты наблюдаются при добавлении в подвижную фазу 25% метанола. Повышение количества органического модификатора приводит к потере хроматографического разделения, а снижение доли спирта требует повышенной продолжительности анализа.

Сравнение интенсивностей хроматографических пиков, полученных в оптимальных условиях с использованием обоих органических компонентов подвижной фазы, представлено на рис 4.18.

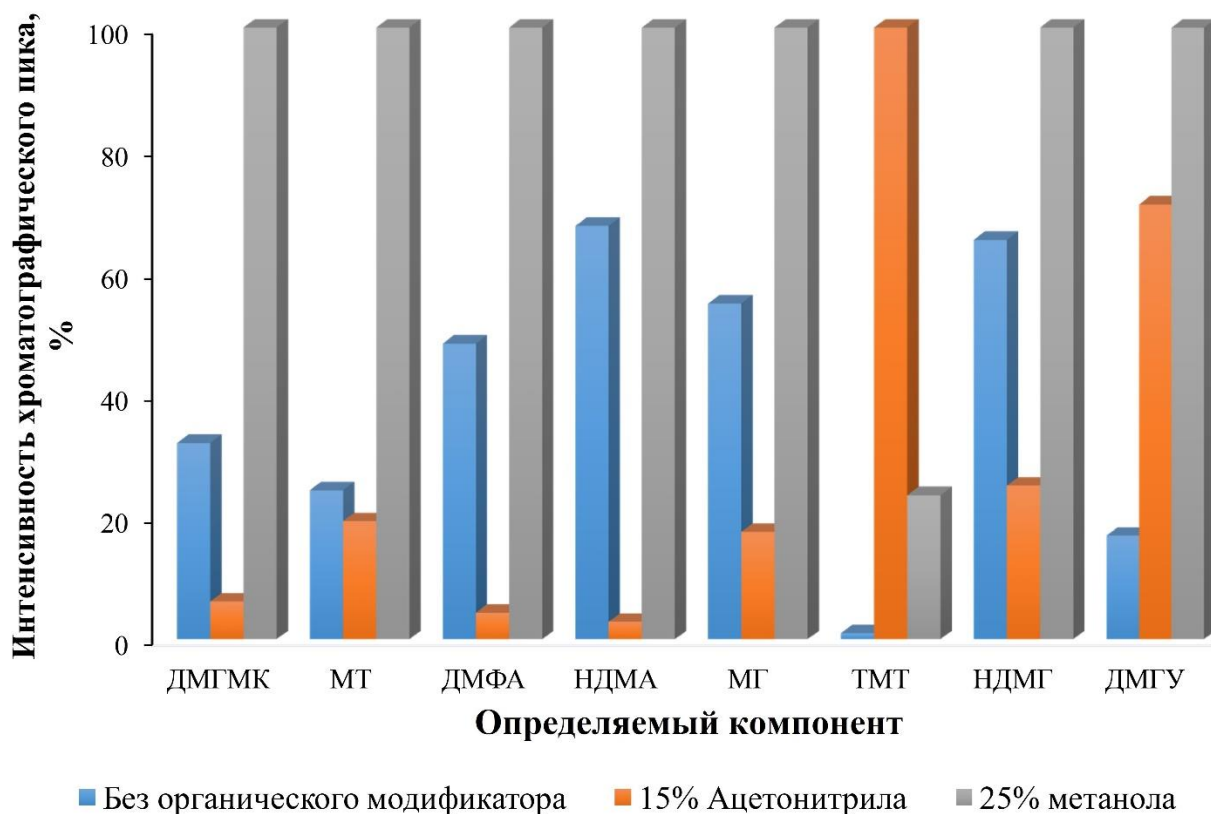


Рисунок 4.18. Сравнение интенсивностей хроматографических пиков, полученных в оптимальных условиях с использованием различных модификаторов подвижной фазы

Очевидно, что наиболее чувствительное масс-спектрометрическое детектирование анализов (за исключением ТМТ) достигается при применении в качестве подвижной фазы смеси водного буферного раствора с метанолом.

Помимо органического модификатора, на ионохроматографическое разделение и масс-спектрометрическое детектирование значительное влияние могут оказывать ионная сила используемого буфера и его рН.

Зависимость интенсивности хроматографических пиков от ионной силы ацетатного буферного раствора с добавкой 25% метанола представлена на рис. 4.19.

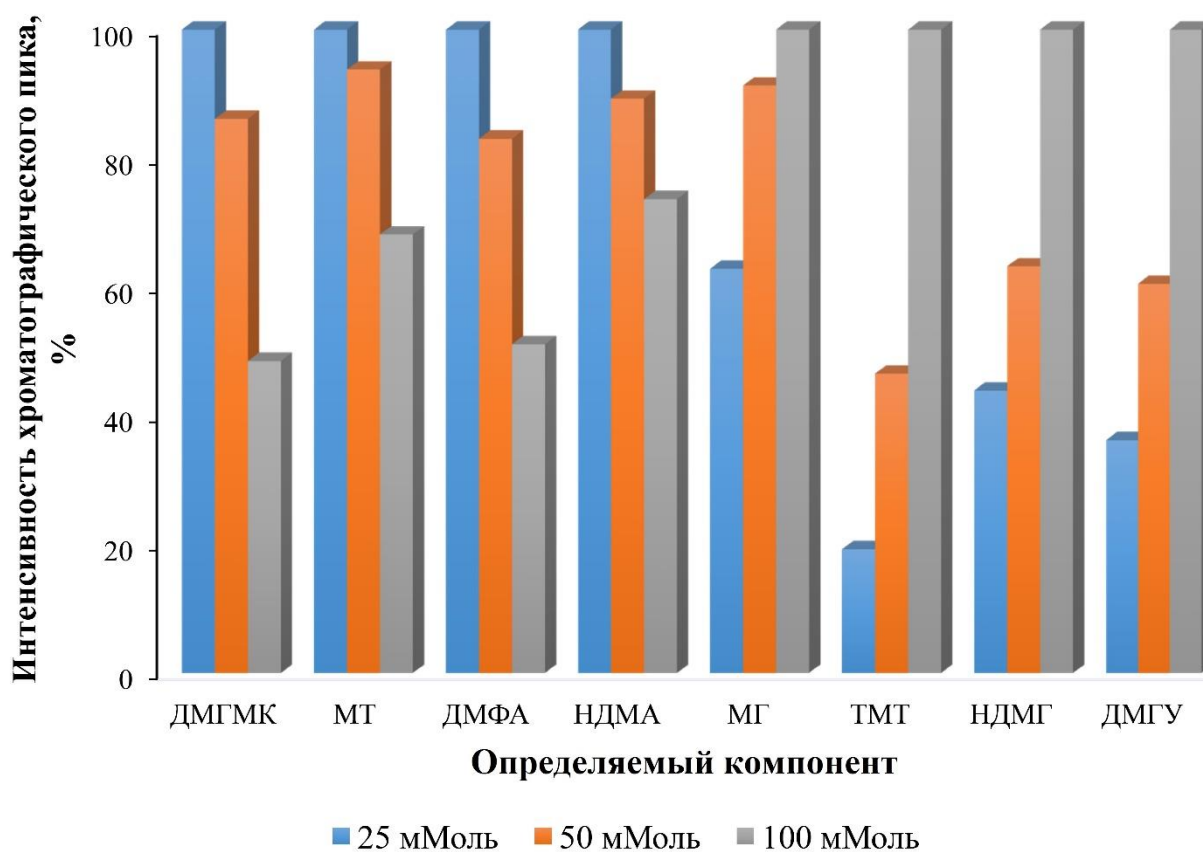


Рисунок 4.19. Зависимость интенсивности хроматографических пиков от ионной силы ацетатного буферного раствора

Определяемые компоненты делятся на две группы, при этом к первой относятся компоненты, интенсивность которых увеличивается при снижении ионной силы до 25 мМ (ДМГМК, МТ, ДМФА, НДМА). Такое поведение может объясняться снижением эффекта подавления ионизации в источнике ионов. Следует отметить, что при пониженной ионной силе снижается интенсивность хроматографических пиков для второй группы компонентов (МГ, НДМГ, ДМГУ, ТМТ) за счет увеличения времени удерживания этих соединений на хроматографической колонке и размытия хроматографических пиков. При увеличении

ионной силы до 100 ммоль/л наблюдается обратная картина: интенсивность пиков первой группы снижается (подавление ионизации в источнике ионов масс-спектрометра), а второй группы увеличивается (уменьшение полуширины хроматографических пиков при сокращении времени элюирования). Для одновременного детектирования изучаемых продуктов трансформации НДМГ в качестве оптимальной выбрана величина ионной силы равная 50 ммоль/л, позволяющая достичь приемлемых интенсивностей хроматографических пиков для обеих групп соединений.

Влияние величины рН на интенсивность хроматографических пиков изучаемых соединений в режиме мониторинга заданных реакций представлено на рис. 4.20.

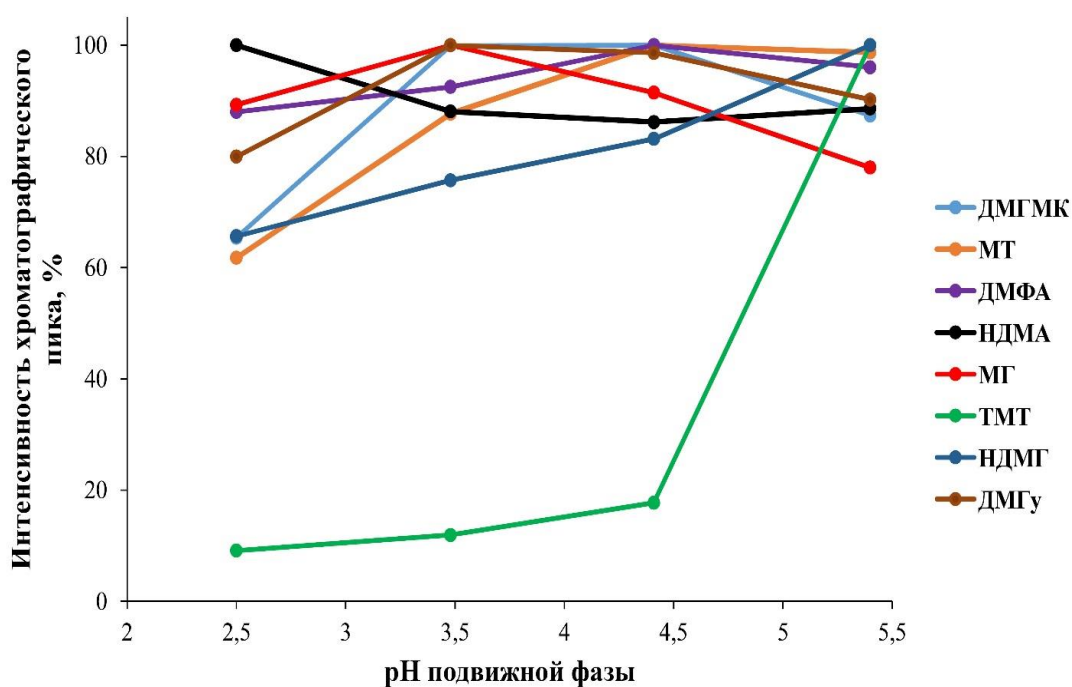


Рисунок 4.20. Зависимость интенсивности хроматографического пика в режиме МЗР от величины рН элюента

В диапазоне от 2,5 до 5,4 величина рН не оказывает радикального влияния на эффективность ионизации в источнике ионов (интенсивность варьируется в диапазоне 60-100%), исключением является ТМТ, влияние рН на интенсивность сигнала которого обусловлено увеличением времени удерживания в кислых средах, что приводит к размыванию хроматографического пика.

В связи с этим, для проведения хроматомасс-спектрометрического анализа рекомендуется следующий состав подвижной фазы: водный буферный раствор,

содержащий 50 ммоль/л ацетата аммония и 0,05% уксусной кислоты (рН 5,4) / метанол (75/25) [216].

Как и в случае с добавкой ацетонитрила, с целью повышения соотношения сигнал/шум использована временная программа регистрации МЗР-переходов, при этом время накопления сигнала для ДМФА, МТ, ДМГМК и НДМА составляло 100 мс, для остальных компонентов 200 мс (рис. 4.21).

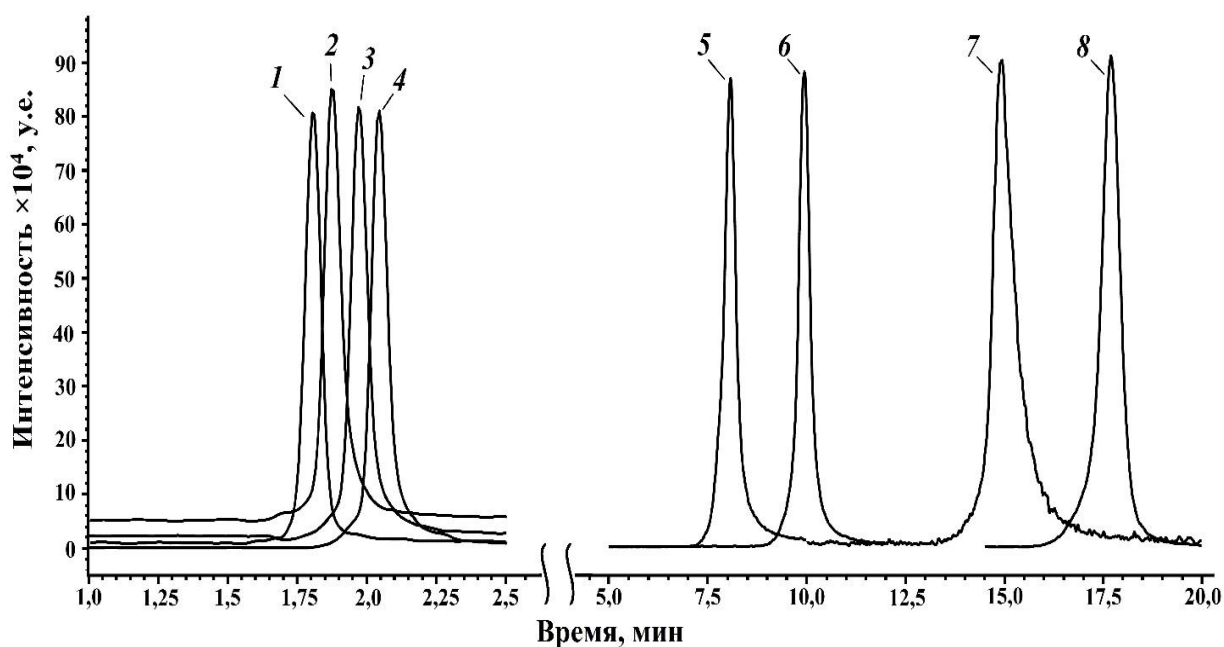


Рисунок 4.21. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений (концентрация всех компонентов 10 мг/л, ДМГМК, ТМТ и ДМГу – 0,5 мг/л) с добавкой 25% метанола в подвижную фазу, где 1 – диметилгидразид муравьиной кислоты, 2 – нитрозодиметиламин, 3 – диметилформаид, 4 – 1-метил-1,2,4-триазол, 5 – метилгидразин, 6 – 1,1-диметилгидразин, 7 – тетраметил-2-тетразен, 8 – диметилгуанидин

Учитывая невозможность достижения полного разделения слабоудерживаемых компонентов на ионообменном сорбенте, возникает вопрос о возможности взаимных интерференций при их ионизации в источнике ионов масс-спектрометра. С целью оценки данного эффекта в хроматомасс-спектрометр последовательно вводились индивидуальные растворы аналитов и их смесь с теми же концентрациями каждого соединения, при этом сопоставлялись высоты и площади соответствующих хроматографических пиков (табл. 4.12).

Из представленных данных видно, что исследуемые соединения не оказывают существенных мешающих влияний друг на друга при электрораспылительной ионизации.

Таблица 4.12. Оценка взаимных интерференций слабоудерживаемых компонентов при ионизации в ионном источнике масс-спектрометра

Соединение	Относительная интенсивность пика, %		Относительная площадь пика, %	
	Индивидуальный раствор	Смесь компонентов	Индивидуальный раствор	Смесь компонентов
ДМГМК	97	100	96	100
МТ	95	100	96	100
ДМФА	93	100	95	100
НДМА	98	100	99	100

Изучение стандартных растворов исследуемых соединений в широком диапазоне концентраций (3-4 порядка) показало соблюдение линейности градуировочной зависимости для всех компонентов, описываемой уравнением зависимости площади пика от концентрации вида $y=ax$ с коэффициентом корреляции (r^2) более 0,995 (табл. 4.13). На основе оценок среднеквадратичного отклонения сигналов базовой линии (σ) на хроматограммах для соответствующих МРМ-переходов рассчитаны пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых концентраций (НГОК) на основе критериев 3σ и 10σ , соответственно.

Таблица 4.13. Параметры градуировочных зависимостей, пределы обнаружения и определения аналитов методом ИХ-МС/МС

Соединение	Диапазон концентраций, нг/мл	a	r^2	ПО, нг/мл	НГОК, нг/мл
ДМГМК	0,1-1000	7630242	0,996	0,03	0,1
МТ	6-12000	130534	0,997	2	6
ТМТ	2-10000	530011	0,999	0,7	2
ДМФА	6-25000	166206	0,995	2	6
НДМА	30-10000	43122	0,999	10	30
ДМГу	0,1-1000	482026	0,999	0,04	0,1
НДМГ	40-20000	196232	0,999	13	40
МГ	60-20000	23160	0,999	20	60

Очевидно, что применение тандемного масс-спектрометра позволило повысить чувствительность детектирования на 1-2 порядка по сравнению с методом ВЭЖХ-МС на приборах с одним квадрупольным масс-анализатором [168] при радикальном росте селективности анализа, что особенно важно для определения аналитов с низкими

молекулярными массами. Полученные значения ПКО для НДМГ и МГ сопоставимы с характеристиками метода, основанного на использовании амперометрического детектирования [179], а, в случае остальных соединений (за исключением НДМА), позволяют надежно определять продукты трансформации 1,1-диметилгидразина при концентрациях порядка нескольких нг/мл и даже 100 пг/мл для ДМГу.

Для оценки возможных матричных эффектов при анализе почв получены хроматограммы холостой пробы кислотного экстракта незагрязненного ракетным топливом торфа, а также холостой пробы с добавкой определяемых соединений. В первом случае установлено отсутствие на хроматограммах пиков мешающих компонентов, во втором – существенных интерференций со стороны посторонних компонентов при ионизации аналитов в источнике ионов (табл. 4.14). Погрешность составляет не более 14% как для относительно высоких концентраций несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации, так и для содержаний, близких к нижнему пределу определения.

Таблица 4.14. Результаты валидации метода ИХ-МС/МС для анализа кислотного экстракта торфяной почвы

Соединение	Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	Правильность, %	Отношение интенсивности ионных переходов
ДМГМК	50	47 ± 5	94 ± 10	2,3
	500	481 ± 28	96 ± 6	
МТ	116	109 ± 12	94 ± 10	1,7
	1160	1081 ± 103	93 ± 9	
ТМТ	100	114 ± 9	114 ± 9	1,6
	1000	943 ± 54	94 ± 5	
ДМФА	253	276 ± 31	109 ± 12	2,5
	2530	2606 ± 186	103 ± 7	
НДМА	100	111 ± 10	111 ± 10	53
	1000	968 ± 67	97 ± 7	
ДМГу	50	49 ± 3	98 ± 6	2,0
	500	524 ± 40	105 ± 8	
НДМГ	100	95 ± 13	95 ± 13	1,5
	1000	1093 ± 142	109 ± 14	
МГ	92	95 ± 11	103 ± 12	1,2
	920	856 ± 95	93 ± 10	

Для апробации разработанного подхода на реальном объекте был проанализирован экстракт торфяной почвы, отобранной в месте падения ракеты-носителя. Для извлечения гидразинов и продуктов их трансформации из почвы выбран известный подход, основанный на кислотной экстракции и применяемый на протяжении ряда лет для осуществления экологического мониторинга ракетно-космической деятельности [176]. Пример полученной хроматограммы представлен на рис. 4.22.

Как видно из полученных данных, в экстракте почвы обнаруживаются все исследуемые вещества, за исключением *N*-нитрозодиметиламина, причем содержание 1,1-диметилгидразина (2,96 мг/кг) в 30 раз превышает уровень ПДК. Основными продуктами трансформации НДМГ при попадании в торфяную почву являются метилгидразин (1,11 мг/кг), ДМФА (0,64 мг/кг), 1-метил-1,2,4-триазол (0,34 мг/кг) и ТМТ (0,11 мг/кг). Диметилгуанидин присутствует в почве в следовых количествах (0,8 мкг/кг). Погрешность анализа, рассчитанная на основе пяти параллельных определений при уровне доверительной вероятности 0,95, не превысила 17%.

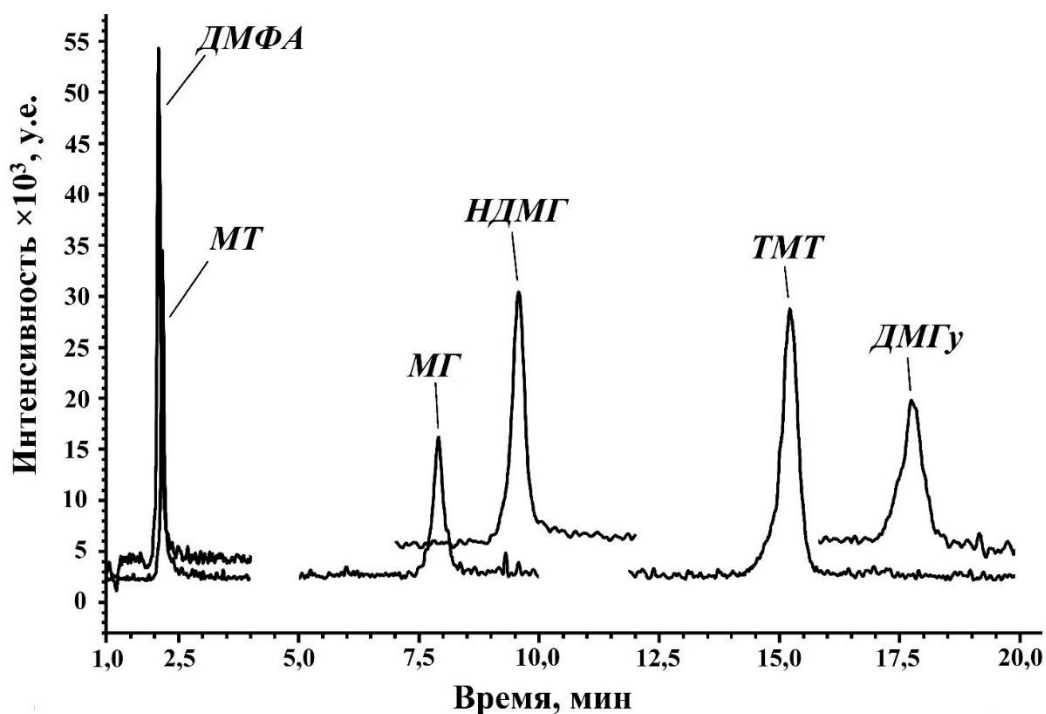


Рисунок 4.22. Хроматограмма кислотного экстракта почвы с места падения первой ступени ракеты-носителя

Таким образом, ионная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием является мощным инструментом для одновременного высокочувствительного определения НДМГ и ряда родственных ему соединений,

позволяющим существенно снизить пределы обнаружения по сравнению с использовавшимися ранее методами при обеспечении высокой селективности анализа в сложных матрицах.

4.5 Гидрофильная хроматография с амперометрическим детектированием гидразинов

В предварительных экспериментах были протестированы различные стационарные фазы, применяемые в хроматографии гидрофильных взаимодействий: полиольная фаза Luna HILIC (Phenomenex, США), цвиттерионная фаза Nucleodur HILIC (Macherey-Nagel, Германия) и Asahipack NH₂ (Shodex, Япония). Из-за слабого удержания аналитов и сильного искажения хроматографических пиков не удалось достичь удовлетворительные результаты. Только цвиттерионная стационарная фаза показала приемлемые результаты с точки зрения удержания и формы пика, что согласуется с литературными данными [162]. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились с использованием стационарной фазы сульфобетаина Nucleodur HILIC.

Гидразины характеризуются высокой основностью, вследствие чего в нейтральных и кислых средах, пригодных для работы с неподвижными фазами на основе силикагеля, находятся, преимущественно, в протонированной форме. Учитывая значительный вклад ион-ионных взаимодействий в механизм разделения аналитов на цвиттерионном сорбенте, для обеспечения воспроизводимости анализа и улучшения формы хроматографических пиков подвижная фаза должна обладать определенной ионной силой и постоянным значением pH.

В качестве добавок в подвижную фазу нами опробованы фталатный, фосфатный, цитратный буферные растворы в диапазоне концентраций 0–30 мМ, а также 10 мМ трифторуксусная кислота. Для буферных систем варьировали величину pH, ионную силу и содержание органического растворителя.

Примечательно, что использование подвижной фазы с добавкой трифторуксусной кислоты (ТФК), рекомендованное в работе [162], не позволило добиться приемлемого удерживания и разделения аналитов независимо от соотношения воды и ацетонитрила. Причиной этого является известная способность ТФК к образованию ионных пар с катионами и, как следствие, повышение гидрофобности аналитов.

При использовании цитратного и фталатного буферных растворов анализируемые соединения характеризуются низкими величинами факторов удерживания ($k = 0,7–1,0$). Помимо этого, на хроматограммах наблюдается отрицательный системный пик, недостаточно хорошо отделяемый от пика гидразина (рис. 4.23). По-видимому, это связано

с высоким значением фонового сигнала амперометрического детектора за счет окисления на рабочем электроде компонентов буферного раствора или содержащихся в них микропримесей.

Наилучшие результаты были достигнуты при использовании фосфатного буферного раствора, позволившего как снизить уровень фонового сигнала детектора, так и обеспечить оптимальные величины факторов удерживания аналитов. Данное наблюдение иллюстрирует чувствительность хроматографического разделения на цвиттерионном сорбенте к природе анионов, находящихся в подвижной фазе. Причиной такого эффекта может быть проявление электростатических взаимодействий анионов с четвертичными аммониевыми катионами сорбента, определяющих суммарный заряд поверхности неподвижной фазы.

Учитывая вышеизложенное, для дальнейших исследований был выбран фосфатный буферный раствор.

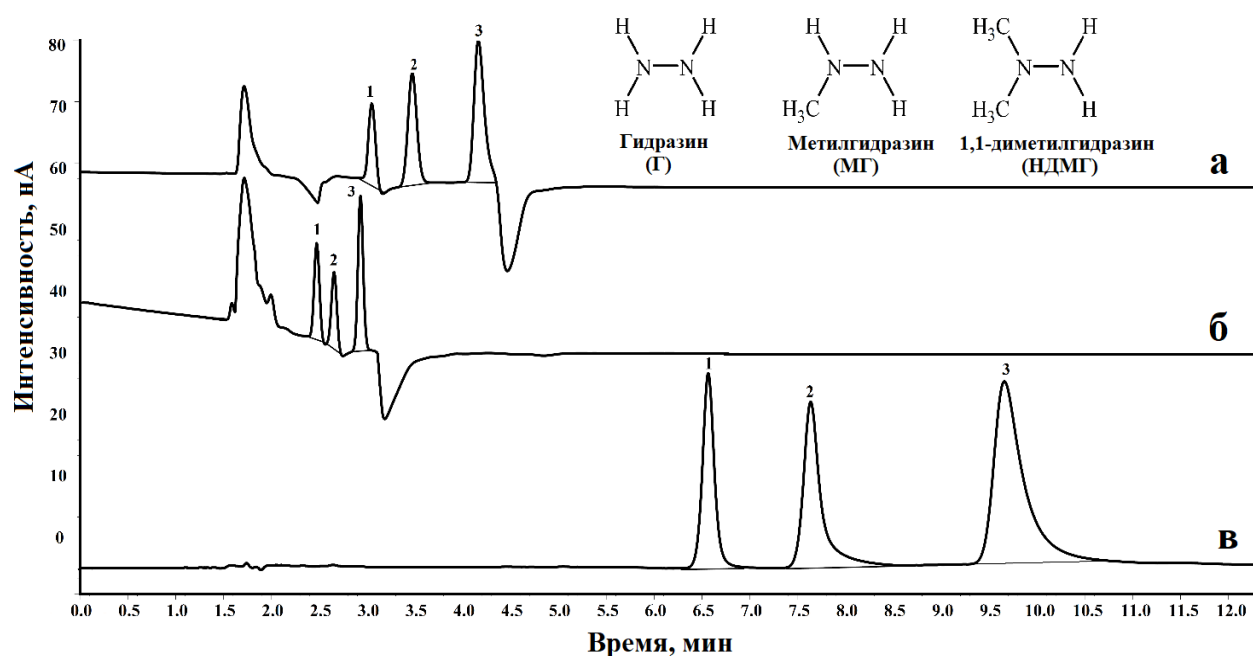


Рисунок 4.23. Хроматограммы модельной смеси 1,1-диметилгидразина (1), метилгидразина (2) и гидразина (3), полученные с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрил – 20 мМ водный цитратный (а), фталатный (б) и фосфатный (в) буферный раствор с рН 2,5 (80:20)

рН подвижной фазы является важнейшим параметром, влияющим на удерживание исследуемых соединений. С увеличением рН величины k возрастают (рис. 4.24), данный эффект усиливается в ряду аналитов НДМГ < МГ < Г в соответствии с их порядком

элюирования с неподвижной фазы. При $pH > 3,5$ наблюдается сильное размывание хроматографических пиков, а элюирование гидразина становится невозможным за приемлемое время. Поскольку нижний предел доступных значений pH ограничен стабильностью сорбента ($pH \approx 2$), разделения могут проводиться в достаточно узком диапазоне от 2,5 до 3,5. С целью достижения экспрессности анализа и эффективного подавления искажений формы хроматографических пиков, в качестве рабочего значения pH для дальнейшей оптимизации условий разделения нами выбрано 2,5 [215].

Варьирование температуры хроматографической колонки и детектора в диапазоне 30–50°C не привело к заметному изменению времен удерживания аналитов и интенсивностей сигналов. Последующие эксперименты проводились при температуре 40°C.

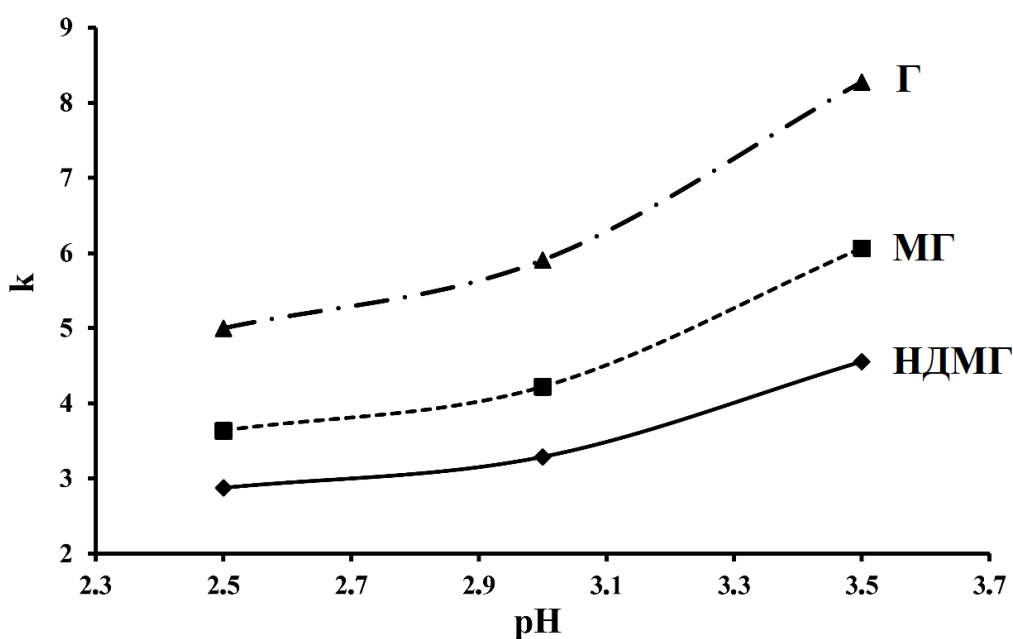


Рисунок 4.24. Факторы удерживания гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина на цвиттерионном сорбенте в зависимости от pH подвижной фазы (ацетонитрил – 20 мМ фосфатный буферный раствор, 78:22, 40°C)

Ионная сила раствора, определяющая интенсивность электростатических взаимодействий катионов аналитов с заряженными центрами неподвижной фазы, является ключевым фактором, влияющим на хроматографическое разделение. Полученные нами данные (рис. 4.25) показывают, что величины k' исследуемых соединений практически линейно возрастают с увеличением концентрации дигидрофосфата аммония в подвижной фазе в диапазоне 0–30 мМ. Это представляется исключительно интересным, поскольку полностью противоречит литературным данным по применению цвиттерионного сорбента

для разделения гидразинов в системе вода-этанол [162], в которых отмечается снижение удерживания аналитов с ростом ионной силы. По нашему мнению, данный факт можно объяснить различием механизмов удерживания исследуемых соединений в системах вода-ацетонитрил и вода-спирт. В последнем случае, благодаря высокому сродству этанола к неподвижной фазе, распределительный механизм не играет существенной роли и преобладающим фактором является ионный обмен с участием сульфо-групп сорбента, что наглядно подтверждается наблюдаемой в работе [162] линейной зависимостью $\log k'$ от квадратного корня из ионной силы раствора. В исследуемой нами системе с большим содержанием высокоосновного апротонного растворителя, наряду с ионным обменом, значительный вклад в удерживание гидразинов вносит их распределение между подвижной фазой и обогащенным водой слоем жидкости на поверхности сорбента. При этом, частичное подавление диссоциации сульфо-групп в кислой среде приводит к приобретению цвиттерионной неподвижной фазой избыточного положительного заряда, препятствующего миграции катионов аналитов к поверхности сорбента. Ослабление такого электростатического отталкивания с ростом ионной силы и является причиной эффекта, наблюдаемого на рис. 4.25.

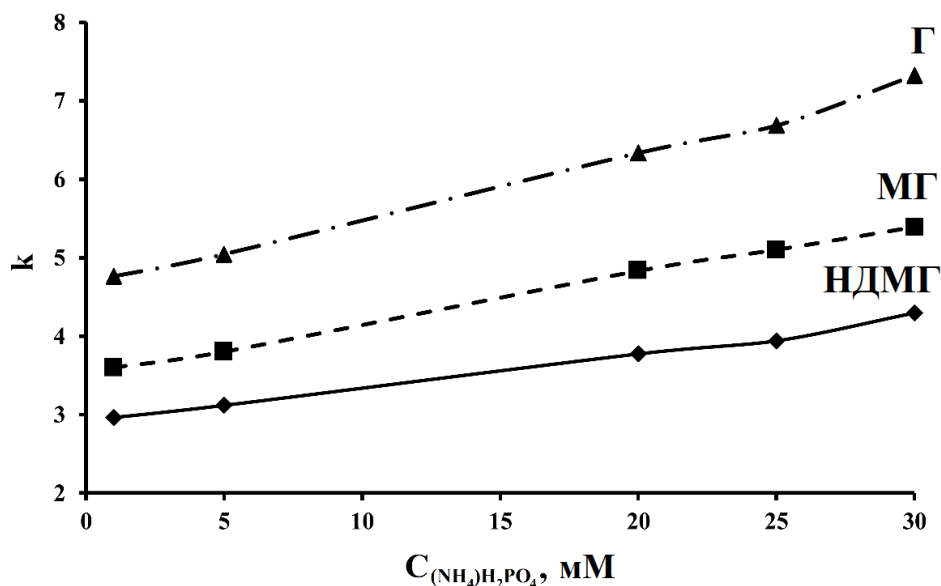


Рисунок 4.25. Факторы удерживания гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина на цвиттер-ионном сорбенте в зависимости от содержания дигидрофосфата аммония в подвижной фазе (рН 2,5, 40°C, содержание ацетонитрила 78% об.)

Следует отметить, что при концентрациях дигидрофосфата аммония меньше 20 мМ резко нарастает асимметрия хроматографических пиков анализируемых компонентов, а создание концентраций выше 30 мМ невозможно вследствие недостаточной растворимости

соли. Вследствие этого, оптимальной концентрацией буферной соли в подвижной фазе следует признать величину 20-25 мМ.

При распределительном механизме удерживания аналитов на полярной неподвижной фазе в режиме ННЛС вода выступает в качестве растворителя с максимальной элюирующей силой. В связи с этим, увеличение ее содержания в подвижной фазе приводит к резкому снижению величин k' гидразинов (рис. 4.26). Приемлемое удерживание достигается в довольно узком диапазоне составов системы вода-ацетонитрил при содержаниях органического растворителя 70–85%. При этом, изменение рН и ионной силы не позволяет расширить этот диапазон без потери эффективности или селективности разделения аналитов.

В то же время, повышение экспрессности анализа за счет добавки в подвижную фазу воды в рамках указанного рабочего диапазона составов сопровождается снижением селективности. Так, уже при содержании водной составляющей 25% коэффициент селективности (α) для МГ и Г достигает значения 1,08. Исходя из компромисса между скоростью анализа и селективностью разделения, в качестве рабочего диапазона составов элюента нами рекомендуется 75–80% ацетонитрила. Оптимальные условия хроматографического разделения достигаются при применении подвижной фазы фосфатный буферный раствор с рН 2,5 – ацетонитрил (22:78 по объему) с ионной силой 20 мМ.

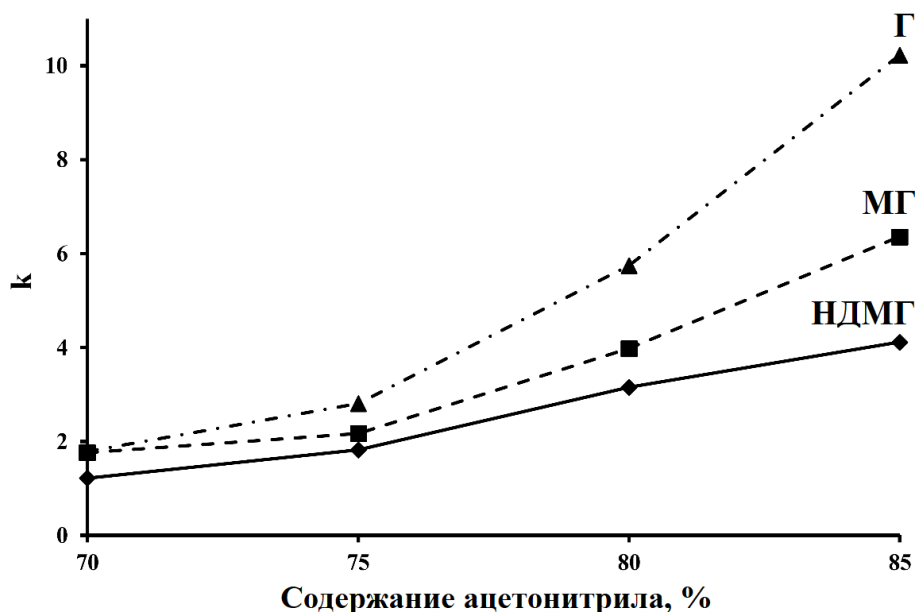


Рисунок 4.26. Факторы удерживания гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина на цвиттер-ионном сорбенте в зависимости от содержания ацетонитрила в подвижной фазе (рН 2,5, 20 мМ фосфатный буферный раствор, 40°C)

Характеристики хроматографического разделения исследуемых аналитов (время удерживания t_r , факторы удерживания, число теоретических тарелок N , коэффициент асимметрии пика As и коэффициент селективности) в указанных оптимальных условиях приведены в табл. 4.15, вид получаемой хроматограммы представлен на рис. 4.23с.

Высокая элюирующая сила воды в ННЛС накладывает ограничение на возможность ввода в систему водных образцов. Проведенные нами эксперименты показали, что при содержании воды в образце более 40% наблюдается размывание хроматографических зон. Для предотвращения потери эффективности хроматографической системы при исследовании водных растворов требуется их разбавление ацетонитрилом в соотношении 1:2, что ведет к троекратному снижению чувствительности анализа.

Таблица 4.15. Параметры хроматографического разделения гидразинов в режиме ННЛС

Аналит	t_r , мин	k'	N	As	α	$W_{1/2}$, мин	R_s
НДМГ	6,4	2,6	16848	1,0	–	0,15	–
МГ	7,7	3,3	9709	1,3	1,25	0,20	4,26
Г	9,7	4,4	14272	1,7	1,32	0,35	4,55

Основным фактором, определяющим чувствительность амперометрического детектирования, является потенциал рабочего электрода. Его увеличение ведет к возрастанию тока окисления детектируемых соединений, однако, при этом возрастает фоновый сигнал и уровень шума базовой линии за счет окисления электроактивных примесей в подвижной фазе [217]. В связи с этим, при оптимизации потенциала рабочего электрода в качестве критерия нами использовалось соотношение сигнал/шум (S/N), определяемое как отношение высоты хроматографического пика к амплитуде флуктуаций базовой линии. Полученные результаты (рис. 4.27) свидетельствуют, что зависимость величины S/N от потенциала стеклоуглеродного электрода носит экстремальный характер, при этом для всех исследуемых соединений оптимальным значением потенциала является 1,1 В (рН-Ag/AgCl электрод сравнения).

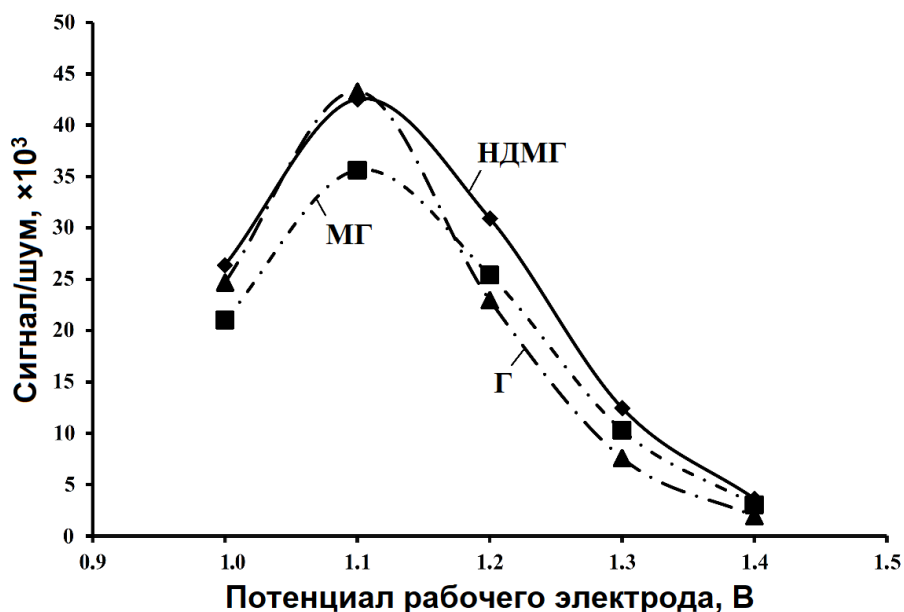


Рисунок 4.27. Соотношение сигнал/шум в зависимости от потенциала рабочего электрода (рН-Ag/AgCl электрод сравнения)

Величины пределов обнаружения и нижних границ определяемых концентраций, определенные на основе критериев $S/N=3$ и $S/N=10$ соответственно, представлены в табл. 4.16. Для всех исследованных соединений они близки и находятся на уровне десятых долей мкг/л. Результаты подтверждались путем анализа образца воды из скважины с содержанием каждого аналита на уровне 0,5 мкг/л (рис. 4.28).

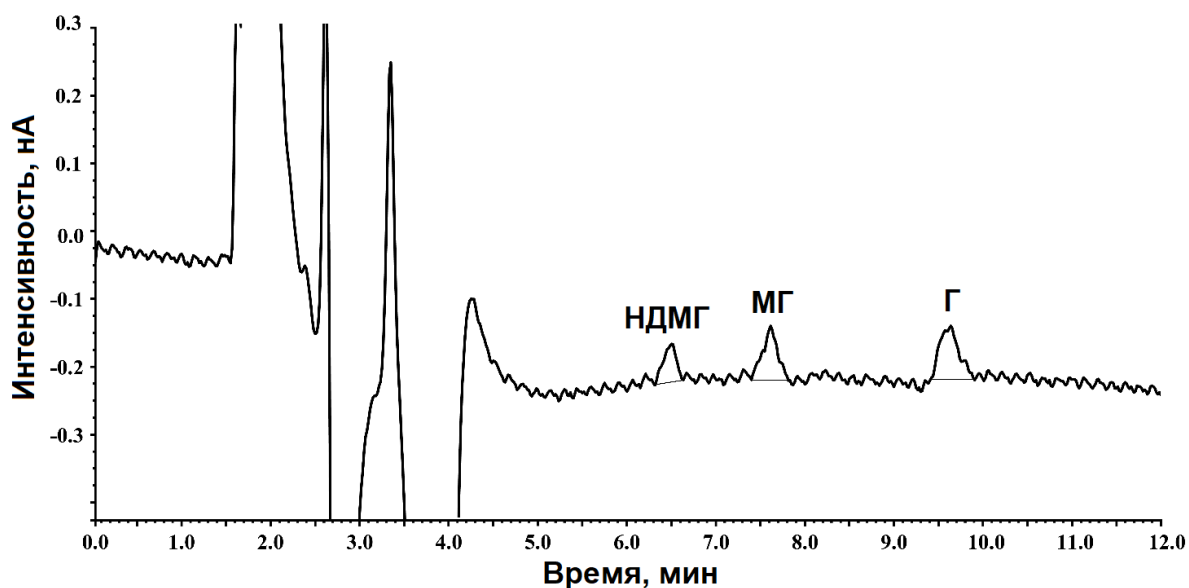


Рисунок 4.28. Хроматограмма образца искусственно загрязненной аналитами воды из скважины (0,5 мкг/л каждого анализируемого компонента). Хроматографические условия: ацетонитрил – 20 мМ фосфатный буферный раствор с рН 2,5 (78:22 по объему), 40°C

Полученные величины ПО для гидразина и метилгидразина соответственно в 3 и 4 раза ниже значений, опубликованных в литературе для метода ионной хроматографии с амперометрическим детектированием [179], а для 1,1-диметилгидразина наблюдается десятикратный выигрыш в чувствительности. При сравнении методов необходимо учитывать, что объем вводимой пробы в наших экспериментах составлял 10 μL , в то время как авторы [179] применяли ввод экстремально большого объема (250 μL) раствора. С учетом данного фактора, разработанный нами способ определения аналитов в 75-250 раз чувствительнее ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. Выигрыш в чувствительности до 2 порядков сохраняется даже с учетом необходимости разбавления водных проб ацетонитрилом перед вводом в хроматографическую колонку с гидрофильным сорбентом. Причинами увеличения чувствительности анализа при переходе от ИХ-АД к НПЛС-АД являются, по-видимому, существенно более высокая эффективность сорбентов для гидрофильной хроматографии, а также снижение уровня шума электрохимического детектора при использовании подвижной фазы с высоким содержанием органического растворителя за счет изменения окислительно-восстановительных свойств примесных компонентов [217].

Еще большее превосходство в чувствительности разработанного метода наблюдается при сравнении с результатами, полученными с применением масс-спектрометрического детектирования [167]. Полученные нами величины ПО в 120–1000 раз ниже пределов обнаружения для метода ИХ-МС, а в случае ион-парной хроматографии/масс-спектрометрии выигрыш НПЛС-АД превышает 4 порядка. Более того, даже использование ионной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием в режиме мониторинга заданных реакций (раздел 4.4), обеспечивает пределы обнаружения на 2 порядка выше по сравнению с величинами, полученными в настоящем исследовании. Суммируя вышесказанное, можно заключить, что предложенный метод определения гидразина и его метильных производных в настоящее время является наиболее чувствительным из всех известных методов прямого определения данных аналитов [215].

Градуировочные зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации аналитов имеют вид $y = ax + b$ и линейны в широком диапазоне концентраций, охватывающем 4 порядка с коэффициентами корреляции более 0,99 для каждого компонента. Угловые коэффициенты прямых a представлены в табл. 4.16.

Таблица 4.16. Метрологические характеристики методики определения гидразинов методом HILIC-АД

Аналит	ЛДОК, мкг/л	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л
НДМГ	0,3 – 1000	17,9	0,005	0,9983	0,10	0,30
МГ	0,4 – 4000	21,8	0,002	0,9983	0,13	0,40
Г	0,2 – 3000	38,6	0,016	0,9982	0,07	0,20

Процессы окислительной трансформации НДМГ приводят к появлению ряда продуктов разных классов [53, 167], потенциально способных оказывать мешающее влияние на определение выбранных нами аналитов. В связи с этим, нами тестировалось поведение таких соединений в оптимальных условиях хроматографического анализа. Установлено, что алкиламины, как и в условиях ИХ-АД [113, 179], не проявляют способности к окислению на стеклоуглеродном электроде при выбранном потенциале и составе подвижной фазы.

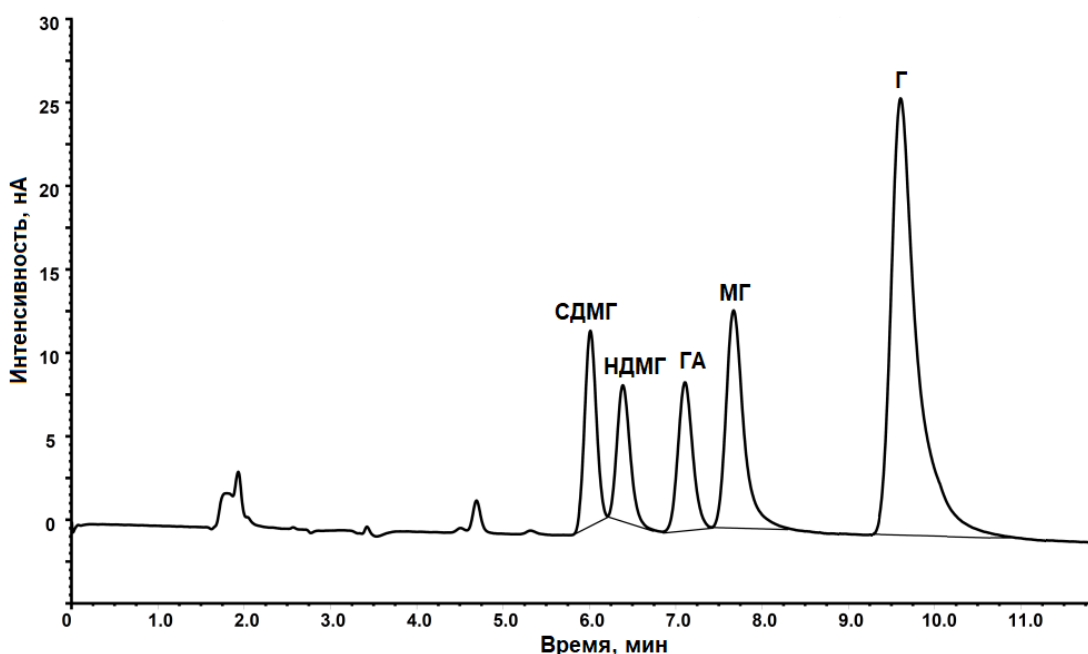


Рисунок 4.29. Разделение аналитов в присутствии 1,2-диметилгидразина (СДМГ) и гидроксилamina (ГА). Хроматографические условия: ацетонитрил – 20 мМ фосфатный буферный раствор с рН 2,5 (78:22 по объему), 40°С, объем ввода 10 мкл, потенциал рабочего электрода 1,1 В

Соединения с низкими величинами рK_a протонированных форм (*N,N*-диметилформамид, *N*-нитрозодиметиламин, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол) слабо

удерживаются на цвиттерионном сорбенте и элюируются практически с мертвым объемом подвижной фазы. Только 1,2-диметилгидразин и гидроксиламин характеризуются близкими к аналитам временами удерживания. Тем не менее, пики данных соединений не перекрываются с пиками аналитов, таким образом, они могут определяться при совместном присутствии (рис. 4.29).

Для оценки возможности интерференций со стороны матрицы при анализе природных вод использован метод «введено-найдено». Результаты эксперимента, полученные на трех уровнях концентраций аналитов, представлены в табл. 4.17. Очевидно, что погрешность анализа не превышает 10% для речной и грунтовой воды. В случае поверхностной воды торфяного болота, содержащей большое количество природного органического вещества, при низких концентрациях аналитов (близких к пределу обнаружения) погрешность возрастает и достигает 20-30%. Это обусловлено протеканием процессов связывания гидразинов с карбонильными группами гуминовых веществ с образованием соответствующих гидразонов [208].

Чтобы исключить вклад побочных процессов связывания и трансформации гидразинов, проводили дополнительные эксперименты по оценке повторяемости (на протяжении 24 ч) и промежуточной прецизионности (на протяжении 48 часов) анализа с использованием модельных водных растворов аналитов с концентрацией на уровне 0,5 мкг/л. Среднеквадратичное отклонение не превышало 10% для каждого аналита (табл. 4.18).

Важнейшей задачей при оценке уровня загрязнения почв ракетным топливом является определение валового содержания гидразинов. Учитывая прочное связывание таких соединений с компонентами почв (особенно, лигногуминовыми веществами), наиболее эффективным методом предварительного извлечения аналитов является отгонка с водяным паром в сильнощелочной среде [178]. В связи с этим, разработанный подход был апробирован на двух образцах загрязненных почв (IV и V), отобранных непосредственно в местах падения первых ступеней ракет-носителей. Прием отгона в ацетонитрильный раствор серной кислоты вместо водного позволил избежать потери чувствительности за счет необходимости разбавления образца ацетонитрилом и в полной мере реализовать преимущество HILIC.

Таблица 4.17. Влияние матрицы на определение аналитов в природных водах методом HPLC-АД (n = 5, P = 0,95)

Аналит	Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	Правильность (%)
<i>Поверхностная вода болота</i>			
НДМГ	500	480 ± 20	96 ± 4
	50	47 ± 5	94 ± 10
	5	3,7 ± 0,5	74 ± 10
МГ	500	480 ± 30	96 ± 6
	50	44 ± 6	88 ± 12
	5	3,6 ± 0,4	72 ± 8
Г	500	490 ± 20	98 ± 4
	50	42 ± 4	84 ± 8
	5	3,9 ± 0,5	78 ± 10
<i>Вода из скважины</i>			
НДМГ	500	490 ± 10	98 ± 2
	50	45 ± 5	90 ± 10
	5	4,4 ± 0,6	88 ± 12
МГ	500	470 ± 20	94 ± 4
	50	44 ± 4	88 ± 8
	5	4,7 ± 0,4	94 ± 8
Г	500	490 ± 10	98 ± 2
	50	43 ± 4	86 ± 8
	5	4,6 ± 0,5	92 ± 10
<i>Речная вода</i>			
НДМГ	500	470 ± 20	94 ± 4
	50	45 ± 5	90 ± 10
	5	4,3 ± 0,4	86 ± 8
МГ	500	470 ± 30	94 ± 6
	50	43 ± 3	86 ± 6
	5	4,5 ± 0,6	90 ± 12
Г	500	470 ± 20	94 ± 4
	50	42 ± 3	84 ± 6
	5	4,6 ± 0,6	92 ± 12

Таблица 4.18. Точность и правильность определения аналитов на концентрации 0,5 мкг/л

Параметр	Повторяемость (24 ч)		
	НДМГ	МГ	Г
Определенная концентрация, мкг/л	0,51 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,51 ± 0,03
Правильность, %	102	96	102
±, %	8	6	6
Промежуточная прецизионность (48 ч)			
	НДМГ	МГ	Г
Определенная концентрация, мкг/л	0,51 ± 0,05	0,53 ± 0,03	0,48 ± 0,04
Правильность, %	102	106	96
±, %	10	6	8

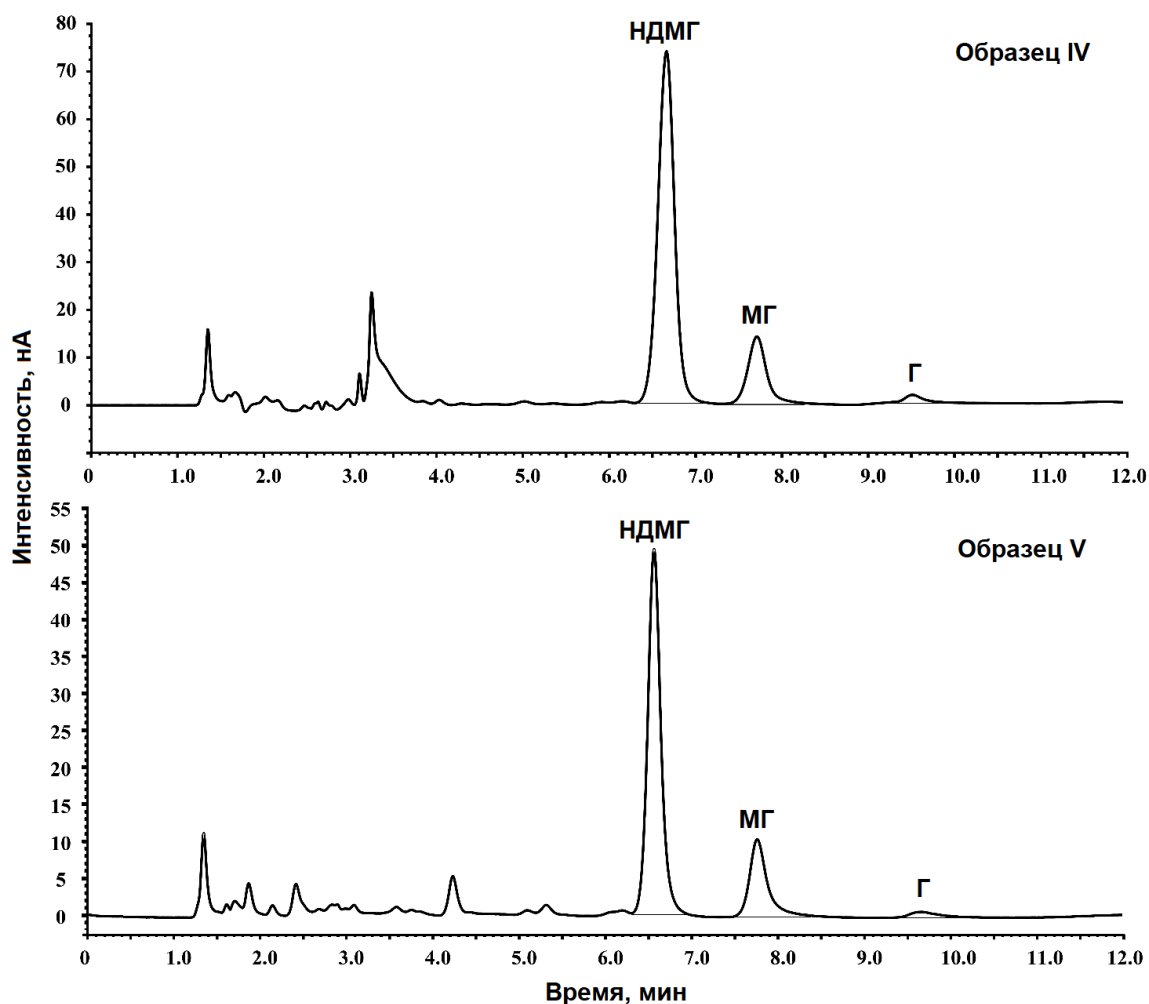


Рисунок 4.30. Хроматограммы образцов почвы IV и V после перегонки с паром.

Хроматографические условия: ацетонитрил – 20 мМ фосфатный буферный раствор с рН 2,5 (78:22 по объему), 40°С

Полученные хроматограммы (рис. 4.30) свидетельствуют об отсутствии значительных матричных эффектов – пики аналитов полностью отделены от пиков посторонних компонентов. Для подтверждения адекватности использованного подхода проведено сравнение результатов анализа почв методами НІІС-АД и ІХ-АД, а также ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием (табл. 4.19). Последний включал предколоночную дериватизацию глиоксалем и не позволял определять гидразин. Обнаруженные при этом различия в содержании аналитов являются несущественными и укладываются в диапазон погрешности использованных методик. Высокая чувствительность метода НІІС-АД при практически одинаковом с ионной хроматографией времени анализа позволяет рассматривать гидрофильную хроматографию в качестве предпочтительного метода определения гидразинов в почвах [215].

Таблица 4.19. Определение гидразинов в почвах, загрязненных ракетным топливом в режиме HPLC, ионной хроматографии с амперометрическим детектированием и ОФ ВЭЖХ с предварительной дериватизацией глиоксалем и спектрофотометрическим детектированием. Анализ в режиме HPLC проводили в оптимальных условиях (ацетонитрил - 20 мМ фосфатный буферный раствор с рН 2,5 (78:22 %об), 40 °С) (n = 3, P = 0,95)

Аналит	HPLC		ИХ		ОФ ВЭЖХ	
	Образец IV, мг/кг	Образец V, мг/кг	Образец IV, мг/кг	Образец V, мг/кг	Образец IV, мг/кг	Образец V, мг/кг
НДМГ	108 ± 11	73 ± 6	115 ± 9	77 ± 5	103 ± 4	65 ± 5
МГ	11 ± 4	12 ± 2	13 ± 3	10 ± 3	8 ± 3	9 ± 3
Г	0,90 ± 0,06	0,79 ± 0,08	0,79 ± 0,05	0,72 ± 0,06	-	-

Таким образом, предложена методика одновременного определения гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина в природных водах и почвах, основанный на сочетании хроматографического разделения на сульфобетаиновой цвиттерионной неподвижной фазе в режиме HPLC с амперометрическим детектированием. Преимуществами метода являются отсутствие необходимости дериватизации аналитов, высокая эффективность разделения, экспрессность, высокая чувствительность и широкий динамический диапазон концентраций аналитов, охватывающий 4 порядка. Достигнутые величины ПО аналитов находятся в диапазоне 0,07-0,13 мкг/л, что на два порядка ниже по сравнению с используемыми в настоящее время методами ионной хроматографии с электрохимическим и масс-спектрометрическим детектированием [215].

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований, связанных с расширением круга определяемых продуктов трансформации ракетного топлива, дальнейшим повышением чувствительности и селективности анализа за счет сочетания гидрофильной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

4.6 Гидрофильная хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием

Сочетание ионной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием позволило решить ряд важнейших проблем, связанных с одновременным высокочувствительным определением НДМГ и родственных ему соединений в сложных матрицах [216]. Тем не менее, в силу специфики ионохроматографического разделения, его применение не позволяет добиться наилучших условий для генерации ионов в источнике

масс-спектрометра. Так, применение высоких концентраций солей в подвижной фазе способно приводить к существенному подавлению ионизации аналитов, а элюенты с высоким содержанием воды отличаются высоким поверхностным натяжением, снижающим эффективность ионизации электрораспылением. Кроме того, отсутствие ультраэффективных (с размером частиц менее 5 мкм) сорбентов для ИХ накладывает существенные ограничения, как на пиковую емкость колонки, так и на возможность применения сверхбыстрой хроматографии, обеспечивающей максимальный пробопоток.

В связи с этим, дальнейшее совершенствование масс-спектрометрических методов для экологического сопровождения ракетно-космической деятельности должно быть связано с поиском альтернативного режима разделения аналитов, лишенного указанных недостатков.

В данном аспекте, особое внимание привлекает быстро развивающийся в последние годы метод гидрофильной хроматографии (hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC), успешно применяемый для полярных соединений и отличающийся хорошей совместимостью с масс-спектрометрическим детектированием за счет применения высоких концентраций органических растворителей [164].

В разделе 4.5 показана перспективность применения данного режима для разделения гидразинов в сочетании с амперометрическим детектированием. Для расширения круга анализируемых соединений, а также повышения селективности определения нами была поставлена задача оценки возможности реализации метода HILIC-МС/МС как альтернативы для определения гидразинов и продуктов их трансформации. Ее решение подразумевает, с одной стороны, изучение закономерностей удерживания исследуемых соединений на сульфобетаиновой неподвижной фазе для гидрофильной хроматографии и выбор на этой основе оптимального режима хроматографирования, а, с другой стороны, учет влияния параметров хроматографического разделения на чувствительность масс-спектрометрического детектирования. Ключевыми факторами, определяющими результаты работ в обоих указанных направлениях, являются выбор неподвижной фазы, состава элюента, его рН и ионной силы.

Условия ионизации аналитов и их детектирования в режиме мониторинга заданных реакций подробно описаны в разделе 4.4. Предварительные эксперименты показали, что такие важные аналиты как диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также диметилгидразид муравьиной кислоты нестабильны при относительно низком уровне рН подвижной фазы, поэтому они были исключены из перечня определяемых компонентов.

Использование спиртов (метанол, 2-пропанол) как органических компонентов элюента не позволило добиться приемлемого удерживания гидразинов на HILIC сорбенте

(отмечено также авторами [164]) вследствие конкуренции протонных растворителей с водой в слое жидкости, удерживаемом на поверхности неподвижной фазы. Вследствие этого, в качестве элюента использовалась система ацетонитрил-вода, наиболее широко применяемая в хроматографии HILIC.

Для оценки влияния элюирующей силы подвижной фазы на удерживание и разделение аналитов, в ходе эксперимента варьировали содержание ацетонитрила в элюенте в диапазоне концентраций от 75 до 90%. При этом в качестве полярного компонента подвижной фазы использовали водный буферный раствор с концентрацией формиата аммония 20 мМ с рН 2,5. Добавка буферных солей необходима при работе с цвиттерионным сорбентом для регулирования степени ионизации активных центров бетаиновых группировок, а также подавления нежелательных ионообменных взаимодействий с аналитами. Обнаружено, что времена выхода для ДМФА, МТ, НДМА и ТМТ слабо зависят от состава подвижной фазы, при этом для них характерны низкие коэффициенты емкости ($k' \leq 1$). Алкилгидразины и ДМГУ, напротив, характеризуются сильным удерживанием, а также резким возрастанием величин k' при увеличении содержания органического растворителя в элюенте (рис. 4.31). Примечательно, что элюирование этих соединений происходит в обратном порядке по сравнению с ионохроматографическим разделением и коррелирует с наличием в структуре молекул гидрофобных групп. Это отражает определяющий вклад в механизм удерживания неионообменных взаимодействий (распределение аналитов между водной стационарной и неводной подвижной фазами).

Содержание органического растворителя в элюенте оказывает сильное влияние и на чувствительность масс-спектрометрического детектирования (рис. 4.32). При увеличении доли ацетонитрила интенсивность хроматографических пиков снижается (исключением является ТМТ). При этом эффективность генерации ионов-предшественников падает не для всех соединений, что отражается на зависимостях площадей пиков от доли ацетонитрила в элюенте. Это свидетельствует о том, что положительное влияние добавок ацетонитрила на процесс электрораспыления в источнике ионов преобладает по отношению к подавлению ионизации апротонным растворителем.

В связи с этим, основным фактором, определяющим понижение чувствительности метода с увеличением содержания органического компонента подвижной фазы, является размывание хроматографических зон. Учитывая данные, представленные на рис. 4.32, в качестве оптимального состава элюента можно принять содержание ацетонитрила в диапазоне 75-85%, являющееся компромиссом между качеством хроматографического разделения и эффективностью генерации родительских ионов. Дальнейшее изучение

влияния состава элюента проводилось при соотношении ацетонитрил : водный буферный раствор, равном 80:20 [218].

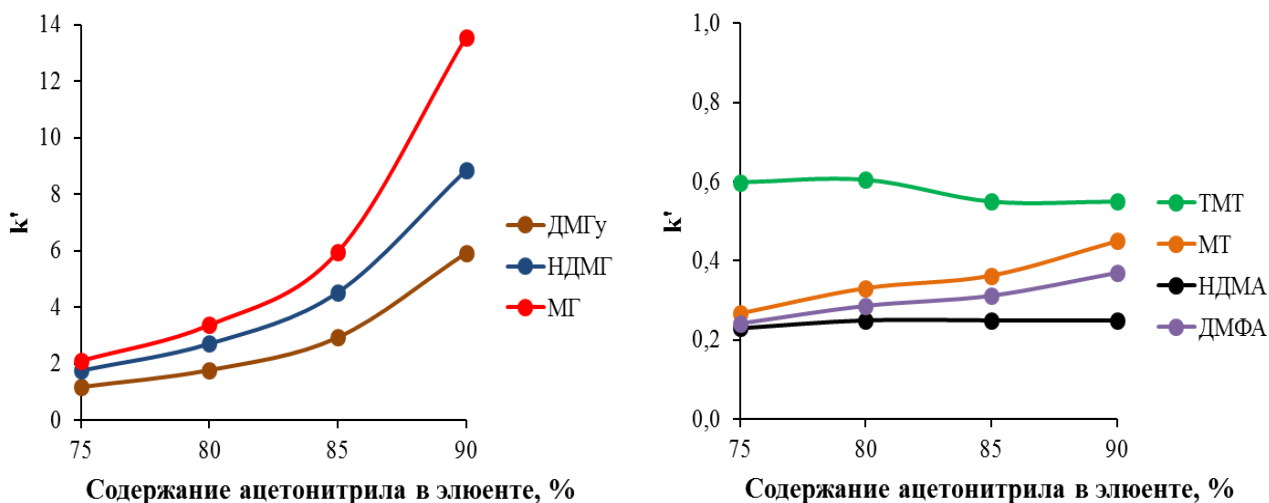


Рисунок 4.31. Зависимость коэффициентов емкости определяемых компонентов от содержания ацетонитрила в элюенте

Для создания требуемого значения pH водного формиатного буферного раствора тестировались муравьиная и трифторуксусная кислоты. Установлено, что последняя вступает в ион-парные взаимодействия с определяемыми веществами, приводя к потере хроматографического разделения - все изучаемые соединения элюируются с фронтом независимо от состава подвижной фазы. В связи с этим, регулирование pH проводили только с использованием муравьиной кислоты.

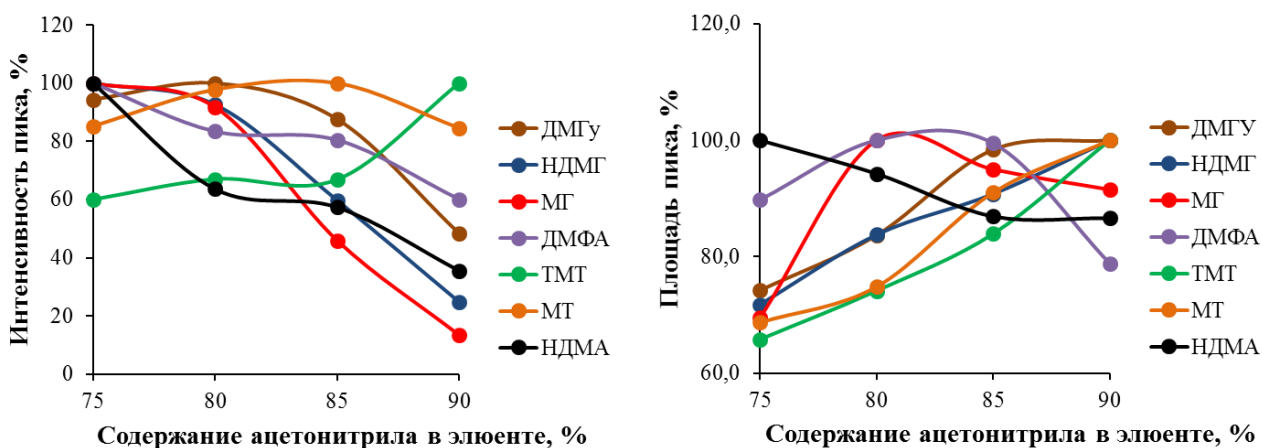


Рисунок 4.32. Влияние состава подвижной фазы на интенсивность (слева) и площадь (справа) хроматографических пиков исследуемых соединений, полученных в режиме МЗР

Исследования проводили в диапазоне рН 2,5 – 6,2, границы которого определяются устойчивостью цвиттерионного сорбента на основе силикагеля. Установлено, что удерживание ДМФА, НДМА и МГ не зависит от величины рН во всем исследуемом диапазоне (рис. 4.33).

ТМГ характеризуется слабым удерживанием на сорбенте, однако использование рН менее 3,5 позволяет повысить коэффициент k' до значения 0,65 и, таким образом, снизить вероятность интерференций в ионном источнике со стороны неудерживаемых на неподвижной фазе компонентов при анализе сложных матриц.

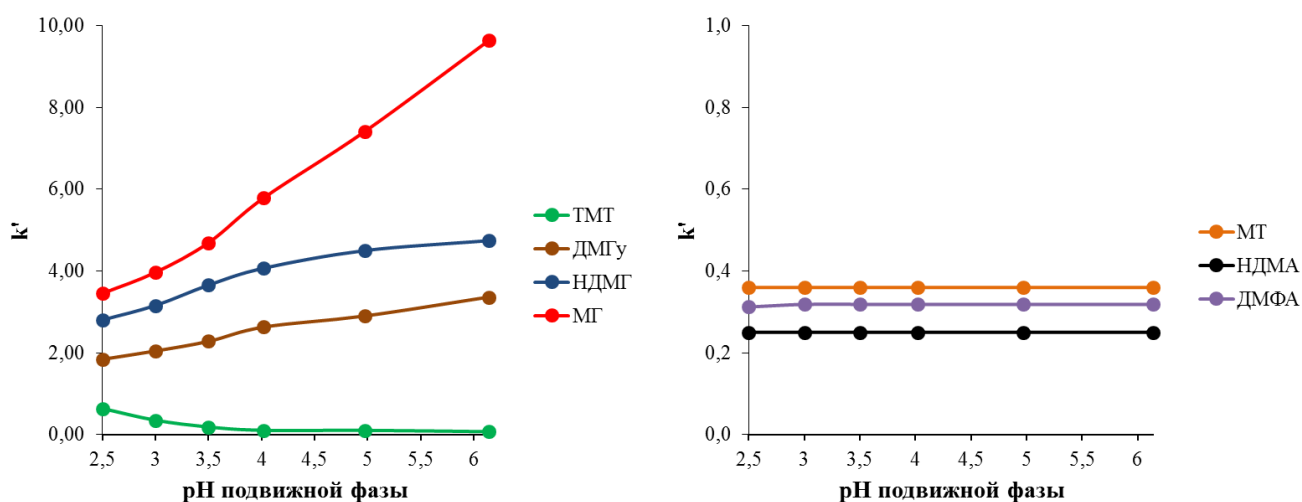


Рисунок 4.33. Зависимость коэффициентов емкости определяемых компонентов от рН элюента при соотношении ацетонитрил : вода равном 80:20

Коэффициенты емкости остальных компонентов практически линейно возрастают с увеличением рН. Это отражает вклад ионообменных взаимодействий катионов алкилгидразинов и диметилгуанидина с сульфогруппами сорбента, подавление диссоциации которых в кислых средах ведет к снижению времен удерживания. При значениях рН 4 и выше наблюдается существенное размывание хроматографических пиков ДМГу, МГ и НДМГ, которое может быть связано как с появлением в растворе их молекулярных форм, так и взаимодействиями с активными центрами сорбента.

Использование масс-спектрометрического режима регистрации положительно заряженных ионов обуславливает положительное влияние добавок кислоты на чувствительность детектирования (рис. 4.34). Для всех исследуемых аналитов наблюдается резкое возрастание как высот хроматографических пиков, так и их площадей при снижении рН от 4 до 2,5 вследствие роста эффективности протонирования в источнике ионов.

На основании представленных результатов предпочтительным является использование максимально низких значений водородного показателя элюента. В связи с этим, в качестве рабочего выбрано значение рН 2,50.

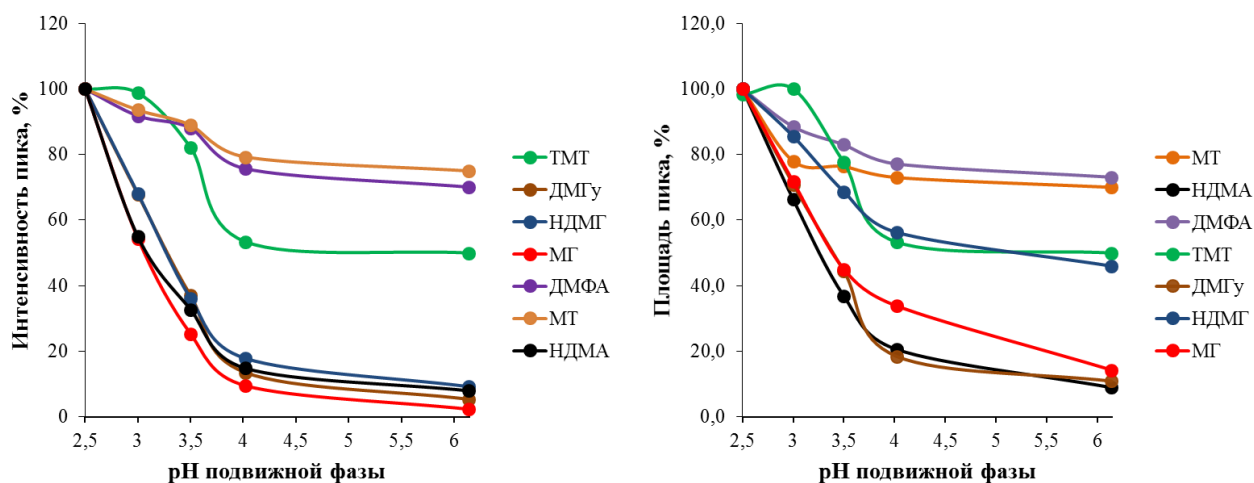


Рисунок 4.34. Влияние рН подвижной фазы на интенсивность (слева) и площадь (справа) хроматографических пиков исследуемых соединений, полученных в режиме МЗР

Изучение влияния ионной силы буфера в диапазоне 0 – 100 ммоль/л показало, что использование концентрации формиата аммония менее 15 ммоль/л приводит к потере разрешающей способности и размыванию хроматографических пиков. В диапазоне концентрации 10 – 100 ммоль/л содержание формиата аммония практически не влияет на коэффициенты емкости изучаемых соединений, которые незначительно снижаются при увеличении ионной силы элюента. В то же время, высокая концентрация ионов в подвижной фазе (50 ммоль/л и более) подавляет ионизацию аналитов в источнике ионов масс-спектрометра. Оптимальные результаты с точки зрения сохранения хроматографического разрешения и чувствительности масс-спектрометрического детектирования достигаются при ионной силе 25 мМ.

Для достижения полного разделения компонентов и снижения продолжительности хроматографического анализа был подобран профиль градиентного элюирования, позволяющий проводить анализ менее чем за 10 минут [218]. Уравновешивание колонки после использования градиента не требует больших затрат времени и занимает не более 5 минут. С целью повышения соотношения сигнал/шум была использована временная программа регистрации ионных переходов. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений представлена на рис. 4.35.

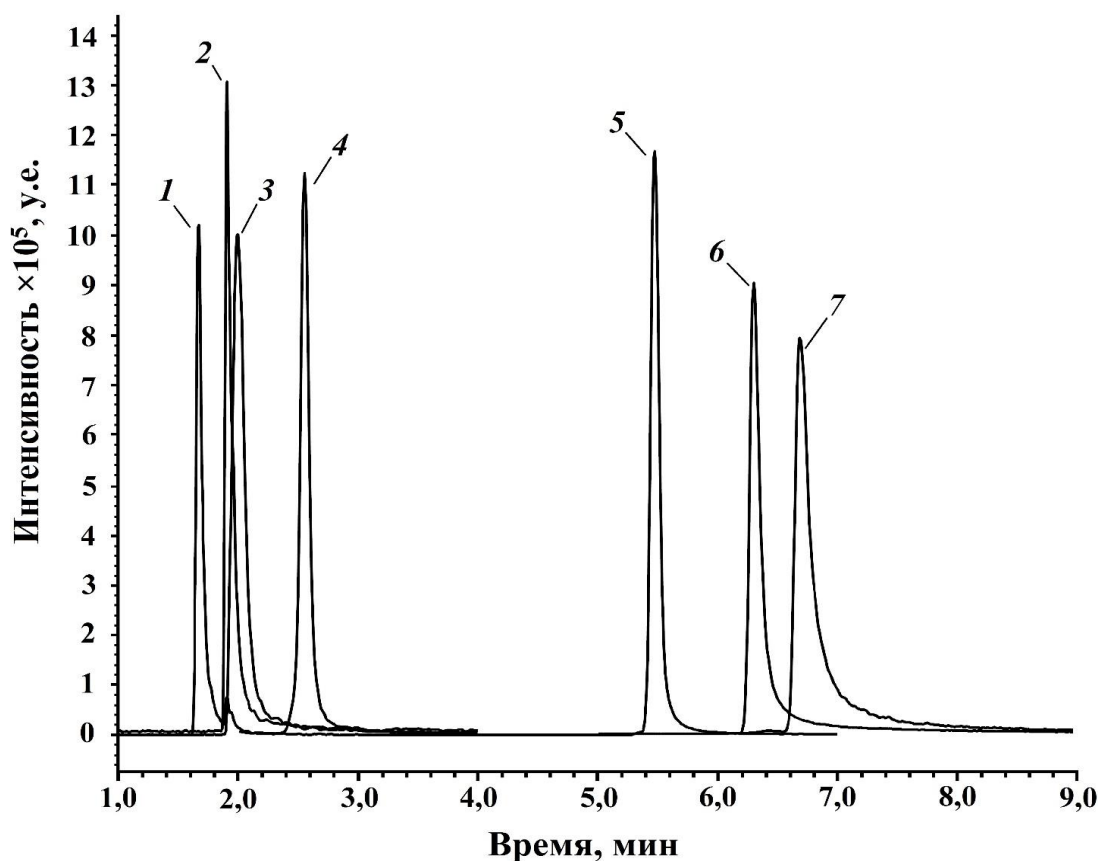


Рисунок 4.35. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений с концентрацией каждого компонента 10 мг/л (ТМТ 0,5 мг/л и ДМГУ 0,05 мг/л), где 1 - НДМА, 2 - ДМФА, 3 - МТ, 4 – ТМТ, 5 – ДМГУ, 6 – НДМГ, 7 – МГ. Программа градиента: 0-2 мин 85% ацетонитрила, со 2 по 5 мин снижение доли ацетонитрила до 75%, 5-7 мин 75% ацетонитрила, с 7 по 8 мин повышение доли ацетонитрила до 85%

Изучение стандартных растворов исследуемых соединений в широком диапазоне концентраций (3-4 порядка) показало соблюдение линейности градуировочной зависимости для всех компонентов, уравнения описываются видом $y=ax$ с коэффициентом корреляции (r^2) более 0,995 (табл. 4.20). На основе оценок среднеквадратичного отклонения сигналов базовой линии (σ) на хроматограммах для соответствующих ионных переходов рассчитаны пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых концентраций (НГОК) на основе критериев 3σ и 10σ , соответственно [218].

Гидрофильная хроматография позволяет проводить определение НДМГ и продуктов его трансформации в два раза быстрее по сравнению с ИХ при существенно большей эффективности разделения. Кроме того, применение HILIC сорбентов с размером частиц менее 2 мкм открывает возможности для дальнейшего сокращения времени анализа за счет использования более коротких хроматографических колонок.

Таблица 4.20. Метрологические характеристики HILIC-МС/МС определения НДМГ и продуктов трансформации

Аналит	ЛДОК, нг/мл	a	r ²	ПО, нг/мл	НГОК, нг/мл
МТ	20-10000	50865	0,997	7	20
ТМТ	1-1000	519562	0,999	0,3	1,0
ДМФА	20-10000	85616	0,999	7	20
НДМА	20-10000	13091	0,998	6	20
ДМГу	0,1-100	4231663	0,998	0,02	0,1
НДМГ	6-10000	718027	0,997	2	6
МГ	20-10000	224765	0,995	7	20

Полученные значения пределов обнаружения для 1-метил-1,2,4-триазола и диметилформамида в режиме гидрофильной хроматографии выше соответствующих величин для ИХ в 3-4 раза. Для остальных определяемых компонентов, и, особенно, для 1,1-диметилгидразина, тетраметил-2-тетразена и метилгидразина, достигаемая чувствительность анализа в 3-8 раз выше по сравнению с методом ИХ-МС/МС.

Применение гидрофильной хроматографии существенно зависит от используемых для ввода образцов растворителей [164], которые могут оказывать отрицательное влияние на форму пиков и времена удерживания. Исходя из этого, проведена оценка возможности ввода исследуемых растворов в следующих растворителях: ацетонитрил; вода; метанол; формиатный буферный раствор с рН 2,5 и 10; 1 М соляная кислота. Для таких исследований выбраны два слабоудерживаемых компонента (МТ и ДМФА) и два сильноудерживаемых (НДМГ и МГ). Влияние оценивали по времени удерживания компонентов и ширине пика на полувысоте ($w_{1/2}$). Полученные результаты представлены в табл. 4.21.

Очевидно, что при использовании разделения в режиме гидрофильной хроматографии для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации предпочтительным является применение ацетонитрила в качестве растворителя определяемых компонентов, имеющего наименьшую элюирующую силу. Применение метанола и воды, в том числе водных формиатных буферных растворов и кислот, в HILIC режиме следует избегать. Так, использование кислоты существенно влияет на времена удерживания компонентов, при этом наблюдается также потеря воспроизводимости величин t_R . В случае остальных растворителей времена удерживания остаются постоянными, либо изменяются незначительно. В то же время применение метанола, воды и водных буферных растворов вызывает искажение формы хроматографических пиков, особенно для слабоудерживаемых компонентов. Наибольшее негативное влияние в этом случае оказывает спирт, при вводе в котором ширина пика 1-

метил-1,2,4-триазола увеличивается в 3 раза по сравнению с ацетонитрилом, а для ДМФА в 2 раза.

Таблица 4.21. Влияние растворителя пробы на время выхода и форму пика в режиме гидрофильной хроматографии

Параметр	Определяемый компонент			
	МТ	ДМФА	НДМГ	МГ
<i>Ацетонитрил</i>				
Время выхода, мин	2,16	2,09	6,46	6,87
w _{1/2} , мин	0,112	0,102	0,134	0,157
<i>Вода</i>				
Время выхода, мин	2,09	2,01	6,44	6,84
w _{1/2} , мин	0,174	0,122	0,149	0,177
<i>Метанол</i>				
Время выхода, мин	2,17	2,03	6,45	6,86
w _{1/2} , мин	0,337	0,237	0,145	0,180
<i>Формиатный буферный раствор с рН = 2,5</i>				
Время выхода, мин	2,08	2,01	6,43	6,84
w _{1/2} , мин	0,171	0,124	0,159	0,197
<i>Формиатный буферный раствор с рН = 10,0</i>				
Время выхода, мин	2,09	2,01	6,44	6,85
w _{1/2} , мин	0,173	0,115	0,148	0,186
<i>1 М соляная кислота</i>				
Время выхода, мин	2,37	2,08	5,12	6,45
w _{1/2} , мин	0,164	0,128	0,103	0,167

Необходимость использования ацетонитрила для ввода исследуемых образцов при анализе реальных объектов требует введения дополнительной стадии пробоподготовки, включающей смену растворителя. В простейшем случае, в качестве такой стадии может использоваться разбавление образца ацетонитрилом, ведущее к существенному повышению пределов обнаружения. Более перспективным является создание новых методик извлечения аналитов, максимально совместимых с требованиями гидрофильной хроматографии.

Необходимость применения ацетонитрила в качестве растворителя для инъекции требует введения дополнительных стадий подготовки образцов, включая смену растворителя. В простейшем случае может быть использовано разбавление образца ацетонитрилом, приводящего к значительному увеличению пределов обнаружения. В связи с этим наиболее перспективным выглядит применение экстракции почв ацетонитрилом под давлением. Этот способ пробоподготовки был разработан и успешно апробирован при

определении широкого круга продуктов превращения НДМГ в торфяной почве методом ГХ-МС/МС (раздел 3.3).

Таблица 4.22. Оценка матричных эффектов методом «введено-найдено» на ацетонитрильном экстракте незагрязненной торфяной почвы (n=5, P=0,95)

Аналит	Концентрация, мкг/л		Правильность, %
	Введено	Найдено	
ТМТ	50	47 ± 2	94 ± 4
НДМА	50	45 ± 6	90 ± 13
ДМФА	50	53 ± 5	106 ± 10
МТ	50	44 ± 5	88 ± 10
НДМГ	50	46 ± 3	92 ± 6
МГ	50	45 ± 7	90 ± 14
ДМГу	50	51 ± 2	102 ± 4

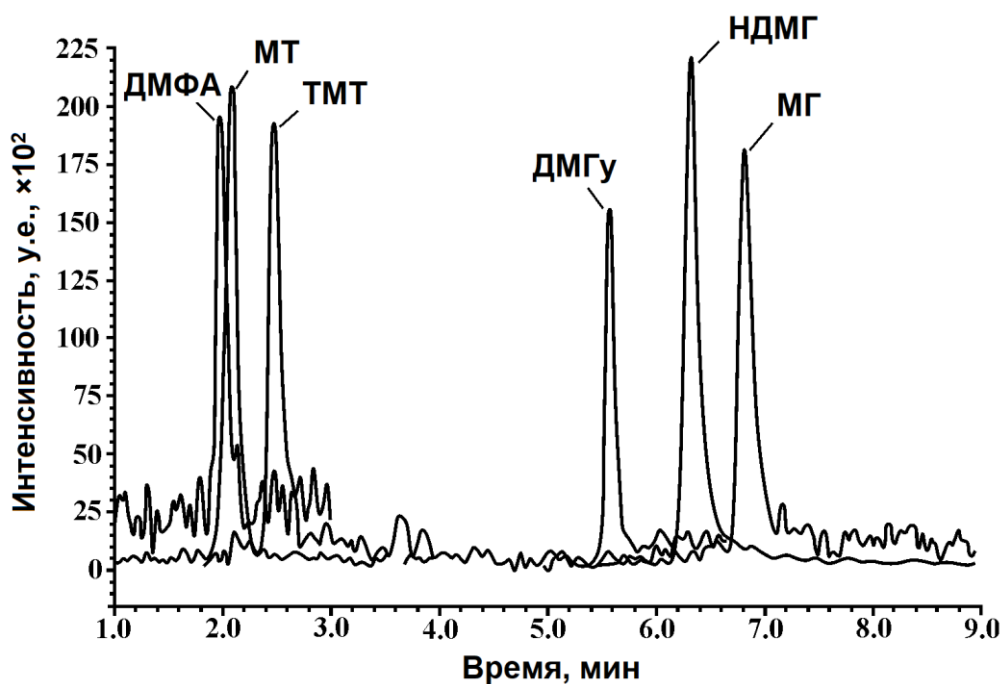


Рисунок 4.36. HPLC-МС/МС хроматограмма экстракта торфяной болотной почвы

Отсутствие матричных интерференций было продемонстрировано методом «введено-найдено» на ацетонитрильном экстракте незагрязненного ракетным топливом образца торфяной почвы (табл. 4.22). Значения извлечения для всех аналитов лежат в диапазоне 88–106% при уровне концентрации 50 мкг/л.

Анализ полученного ацетонитрильного экстракта торфяной почвы (рис. 4.36), отобранного на месте падения первой ступени ракеты-носителя (образец IV), без дополнительных стадий пробоподготовки (помимо добавления серной кислоты для нейтрализации гидроксида бария), позволил обнаружить присутствие 6 из 7 целевых

соединений (за исключением НДМА). Основным продуктом превращения выступает 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, концентрация которого составляет 15 ± 1 мг / кг (табл. 4.23). Наименьшее содержание характерно для ТМТ и ДМГ ($0,010 \pm 0,001$ и $0,025 \pm 0,004$ мг/кг соответственно). НДМГ и МГ были обнаружены в близких количествах (8,6 и 10 мг/кг соответственно) [218].

Таблица 4.23. Результаты анализа торфяной болотной почвы, загрязненной ракетным топливом (образец IV), методами НІІІС-МС/МС и подтверждающими методами (n=3, P=0,95)

Аналит	Содержание в почве, мг/кг			
	НІІІС-МС/МС	ГХ-МС/МС	ІХ-МС/МС	НІІІС-АД
ТМТ	$0,010 \pm 0,001$	< ПО*	< ПО	-
НДМА	< ПО	$0,024 \pm 0,008$	< ПО	-
ДМФА	$1,7 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	-
МТ	15 ± 1	14 ± 2	16 ± 1	-
НДМГ	$8,6 \pm 0,8$	-	$7,7 \pm 0,9$	108 ± 11
МГ	10 ± 1	-	$9,9 \pm 0,9$	11 ± 4
ДМГу	$0,025 \pm 0,004$	-	$0,018 \pm 0,003$	-

* - ниже предела обнаружения методики

Стоит отметить простоту и оперативность разработанной методики. Она позволяет с минимальным количеством операций провести анализ почвы за 40 минут, включая проведение экстракции образца.

При определении таких реакционноспособных соединений, как несимметричный диметилгидразин и большинство продуктов его деградации требуется тщательная проверка применяемого способа определения по причине быстрого взаимодействия аналитов с гуминовыми веществами почв и образование нескольких форм аналитов с разной степенью подвижности [53]. В связи с этим для подтверждения правильности разработанной методики было использовано сравнение результатов анализа исследуемого образца почвы, полученных различными независимыми методами. К ним относятся ІХ-МС/МС с предварительным разбавлением экстракта ацетонитрила водой (1: 3), а также ГХ-МС/МС с непосредственным введением экстракта в хроматографическую систему.

Полученные результаты (табл. 4.23) показывают, что из-за более высокой чувствительности только метод НІІІС-МС/МС позволил определить ТМТ. При определении ДМФА и МТ концентрации, полученные тремя методами, практически идентичны. Точно так же идентичные результаты были получены НІІІС-МС/МС и ІХ-МС/МС при определении НДМГ, МГ и ДМГу, для которых газохроматографическое

разделение не может быть реализовано без предварительной дериватизации. Это говорит об отсутствии значительных матричных эффектов при определении аналитов с использованием разделения в режиме гидрофильной хроматографии и, следовательно, о применимости разработанного подхода к анализу реальных объектов.

Важно отметить результаты, полученные методом HILIC-АД с предварительной перегонкой анализируемых компонентов из почвы с 50% водным раствором NaOH. В то время как для метилгидразина оба метода позволили определить содержание, которое отличается в пределах погрешности анализа, при использовании экстракции ацетонитрилом под давлением наблюдается десятикратное снижение содержания НДМГ по сравнению с отгонкой с паром. Это объясняется тем, что во время экстракции под давлением извлекаются только подвижные формы НДМГ, в то время как более жесткие условия перегонки обеспечивают высвобождение НДМГ из соответствующих гидразонов и, таким образом, позволяют проводить определение общего содержания 1,1-диметилгидразина [179]. Метилгидразин, являясь промежуточным звеном деградации НДМГ, предпочтительно присутствует в почве в свободном состоянии, что демонстрируется результатами, полученными с помощью двух различных методов пробоподготовки.

4.7 Разработка подхода к определению продуктов трансформации НДМГ методом ВЭЖХ-МС с разделением аналитов на пористом графитизированном углероде

Несмотря на все преимущества ионной хроматографии и хроматографии гидрофильных взаимодействий при анализе азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина для ряда аналитов наблюдается слабое удерживание многих аналитов, а также существенно снижается чувствительность масс-спектрометрического детектирования за счет применения высоких концентраций буферных растворов. Решением проблемы является применение неподвижных фаз со смешанным механизмом удерживания, способных эффективно разделять продукты трансформации НДМГ, обеспечивая хорошее отделение от матрицы.

Наиболее перспективным в этом плане представляется неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углерода (ПГУ). Этот сорбент обладает такими преимуществами, как возможность работать со 100%-ными водными подвижными фазами, устойчивость в широких диапазонах pH и температур. Благодаря эффекту “полярного удерживания” [219, 220] ПГУ демонстрирует значительное увеличение коэффициентов удерживания (k) полярных и ионных аналитов по сравнению с октадецильными

неподвижными фазами. В работах [221, 222] изучено удерживание азотсодержащих гетероциклических соединений различных классов (1,2,4-триазола, имидазола и др.) на неподвижной фазе Nupercarb и показана перспективность применения ПГУ для хроматографического разделения указанных аналитов. При этом установлено, что гидрофобность и дисперсионные взаимодействия, хотя и оказывают влияние на разделение, не определяют порядок элюирования. Удерживание исследуемых соединений определялось преимущественно взаимодействием полярных групп аналитов с поверхностью ПГУ с образованием на ней индуцированных зарядов. Помимо ограниченного круга азотсодержащих гетероциклических соединений, имеются сведения о применении неподвижной фазы на основе ПГУ для хроматографического определения нитрозаминов (в частности, НДМА) [223].

С целью оценки возможности применения неподвижной фазы на основе ПГУ для определения важнейших продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ–МС в качестве аналитов были выбраны пять соединений, для которых характерно слабое удерживание как в обращенно-фазовом, так и в ионообменном режимах хроматографии: МТ, НДМА, ДМФА, диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида.

Учитывая смешанный механизм удерживания на ПГУ, важнейшими факторами, определяющими взаимодействия аналитов с неподвижной фазой, являются природа и содержание органического растворителя в подвижной фазе, температура, рН и ионная сила среды.

Элюирование чистой водой обеспечивает близкое к оптимальному удерживание всех исследуемых аналитов – величины k для них лежат в диапазоне от 2 до 6. Добавление в подвижную фазу органического растворителя (ацетонитрила или метанола) приводит к значительному снижению факторов удерживания (рис. 4.37), при этом наибольшее влияние состав подвижной фазы оказывает на поведение МТ, характеризующегося наибольшей величиной k в водной среде. Примечательно, что при использовании в качестве органического растворителя ацетонитрила наблюдается инверсия времен удерживания для пар МТ–ДМГА (3% CH_3CN) и МТ–ДМГФ (8% CH_3CN), в то время как в случае водно-метанольного элюента порядок выхода аналитов остается неизменным независимо от состава подвижной фазы. Это означает дифференцированное изменение вкладов различных типов взаимодействий в удерживание МТ и гидразонов (или смену преобладающего механизма удерживания) при добавлении даже небольших количеств ацетонитрила в подвижную фазу.

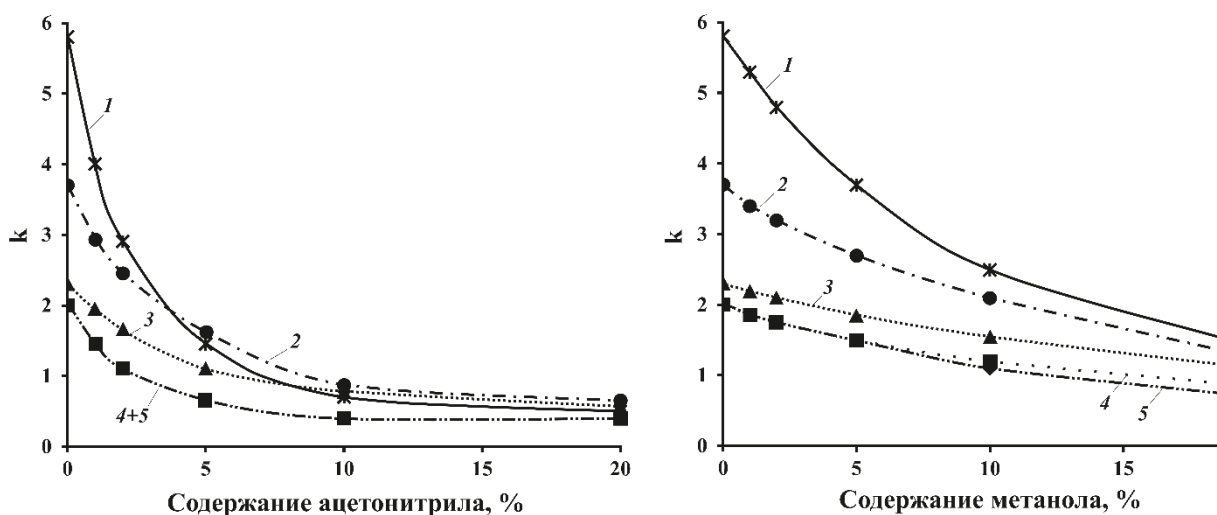


Рисунок 4.37. Зависимость фактора удерживания (k) от типа органического модификатора и его содержания в подвижной фазе. 1 – МТ, 2 – ДМГА, 3 – ДМГФ, 4 – НДМА, 5 – ДМФА. Расход подвижной фазы 0,3 мл/мин, рН 6,5

Так, причиной наблюдаемого явления может служить конкуренция МТ с высокоосновными молекулами ацетонитрила или комплексами ацетонитрил–вода [224] при реализации удерживания за счет взаимодействий неподеленных электронных пар сорбата с поверхностью ПГУ, важность которых отмечалась ранее [225, 226]. В случае полярных молекул гидразонов, обладающих способной к протонированию аминогруппой, во взаимодействиях с ПГУ ведущую роль должны играть индукционные эффекты.

Добавление в подвижную фазу органических растворителей, несмотря на нежелательное снижение величин k аналитов, благоприятно сказывается как на ширине и форме хроматографических пиков, так и на чувствительности масс-спектрометрического детектирования. Компромиссное использование для элюирования 5%-ного водного раствора метанола позволяет повысить интенсивность сигнала в 2–3 раза при сохранении хорошего разрешения пиков МТ и ДМГА и приемлемых величинах факторов удерживания всех аналитов (1.5–4). В то же время добиться полного разделения НДМА и ДМФА не удалось в изучаемом диапазоне составов элюента.

Варьирование величины рН элюента в диапазоне от 1,8 до 6,5 выявило нестабильность диметилгидразонов при рН < 5 – наблюдали ухудшение воспроизводимости площадей хроматографических пиков и их существенное уменьшение при снижении рН. Данное наблюдение согласуется с литературными данными [227]. Для МТ, НДМА и ДМФА величины k снижаются при повышении кислотности элюента (рис. 4.38), что может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, происходит

протонирование МТ, для сопряженной кислоты (протонированной формы) которого величины pK_a лежат в диапазоне 3–3,5 [228]. Это способствует уменьшению гидрофобных взаимодействий между неподвижной фазой и аналитами и приводит к значительному снижению времен удерживания. Во-вторых, для создания низких величин рН (2–3) требуется добавка существенного количества муравьиной кислоты, что приводит к увеличению доли органического компонента в подвижной фазе и соответствующему изменению ее элюирующей силы (по аналогии с рассмотренным выше действием небольших добавок ацетонитрила и метанола). Этим фактором можно объяснить снижение k для ДМФА и НДМА, которые не протонируются в указанном диапазоне рН. Наилучшие результаты с учетом необходимости обеспечения стабильности диметилгидразонов достигаются в диапазоне рН 6–6,5, что приводит к необходимости контроля этой величины, особенно при анализе экстрактов торфяных болотных почв, имеющих кислую реакцию среды.

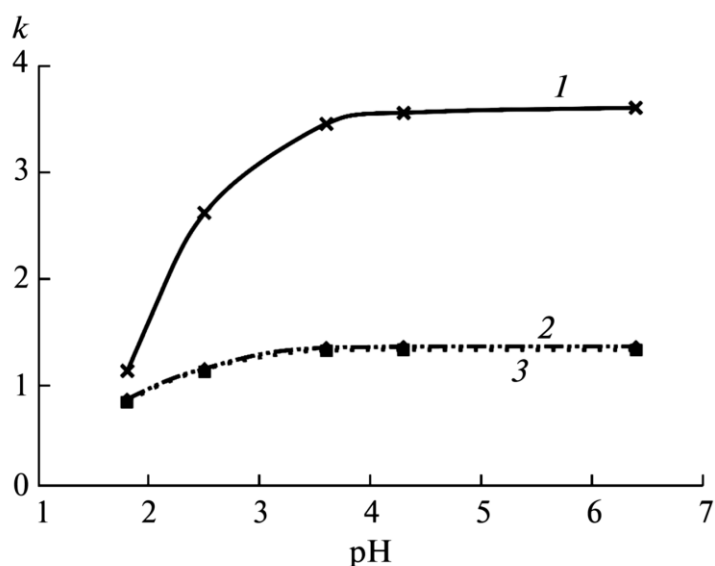


Рисунок 4.38. Зависимость факторов удерживания МТ (1), НДМА (2) и ДМФА (3) от рН подвижной фазы. Подвижная фаза: вода–метанол (95 : 5, по объему), расход 0,3 мл/мин

Для создания достаточной буферной емкости подвижной фазы при заданном уровне рН использовали добавки формиата аммония, при этом концентрацию соли варьировали в диапазоне 0–50 мМ. Установлено, что факторы удерживания аналитов практически не зависят от концентрации формиата аммония во всем исследуемом диапазоне, что в свою очередь свидетельствует о незначительной роли межмолекулярных взаимодействий между аналитами в подвижной фазе и пористым графитизированным углеродным сорбентом.

Повышение концентрации буферной соли более 20 мМ вызывает существенное подавление ионизации аналитов в источнике ионов масс-спектрометра.

Варьирование температуры хроматографической колонки в диапазоне 30–50°C не привело к заметным изменениям удерживания аналитов, что свидетельствует о небольших значениях теплот адсорбции аналитов на неподвижной фазе. По-видимому, существенное изменение удерживания и селективности может быть достигнуто лишь в условиях субкритического состояния подвижной фазы, в первую очередь, путем снижения полярности растворителя.

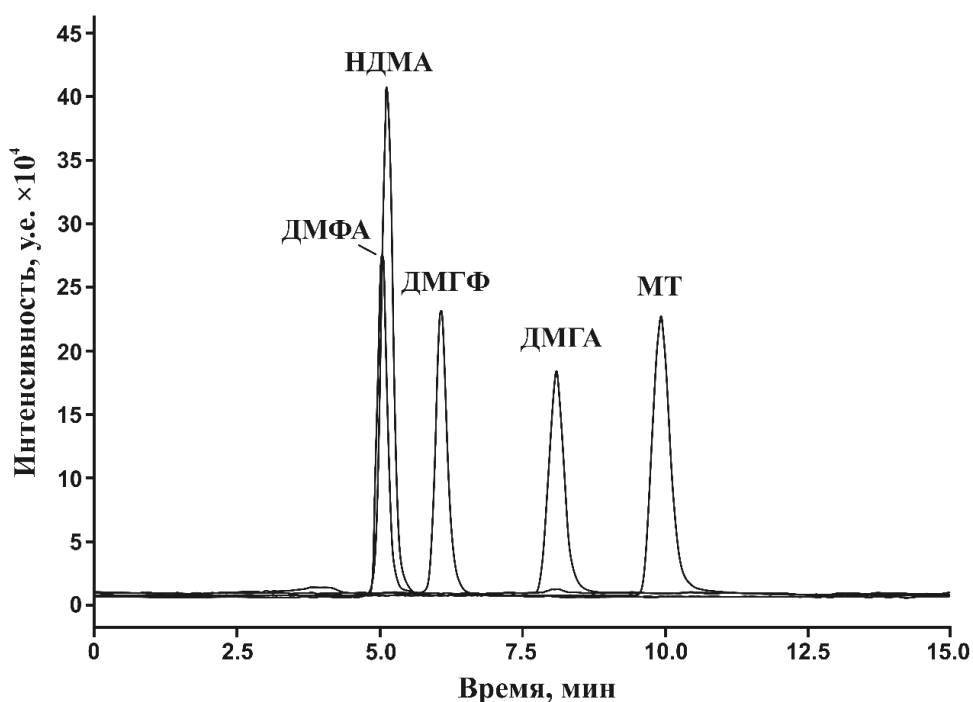


Рисунок 4.39. Хроматограмма модельной смеси исследуемых аналитов с концентрацией 1 мг/л каждого компонента в режиме мониторинга выделенных ионов. Подвижная фаза: 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6,4), содержащий 5 об. % метанола, расход 0,3 мл/мин

Суммируя полученные данные по влиянию состава подвижной фазы, величины рН и ионной силы, можно предположить, что основной вклад в удерживание исследуемых продуктов трансформации НДМГ вносят гидрофобные и индукционные (образование наведенных диполей на поверхности графита) взаимодействия с неподвижной фазой, вклады которых определяются составом подвижной фазы, рН и природой аналитов. Благодаря такому смешанному механизму, азотсодержащие соединения хорошо удерживаются на неподвижной фазе на основе ПГУ, который можно рассматривать в качестве альтернативы применявшимся ранее для определения продуктов трансформации

НДМГ обращенно-фазовым и ионообменным сорбентам, а также полярным неподвижным фазам в режиме HILIC.

В качестве оптимальной подвижной фазы для разделения выбранных аналитов можно рекомендовать 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6,4), содержащий 5 об.% метанола [229]. Пример хроматограммы модельной смеси аналитов в оптимальных условиях представлен на рис. 4.39.

Анализ модельных растворов аналитов в режимах МВИ и МЗР показал, что градуировочные зависимости линейны в широком диапазоне концентраций, охватывающем не менее трех порядков (табл. 4.24), с коэффициентами корреляции более 0,99 для каждого компонента. На основе критериев отношения сигнал/шум, равных 3 и 10, рассчитаны пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых концентраций (НГОК) соответственно. Полученные значения подтверждены путем анализа модельного раствора с концентрациями аналитов, близкими к НГОК. Минимальные пределы обнаружения при детектировании в режиме МВИ достигнуты для МТ (1,5 мкг/л), максимальные – для ДМГФ и ДМГА (13 и 10 мкг/л соответственно). Диметилформамид и нитрозодиметиламин характеризуются величинами ПО на уровне нескольких единиц мкг/л. Переход к детектированию в режиме МЗР позволил повысить чувствительность в 2–5 раз в зависимости от аналита (табл. 4.24) [229].

Таблица 4.24. Метрологические характеристики разработанного подхода

Аналит	Режим анализа	Линейный диапазон, мкг/л	R^2	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л
ДМФА	МВИ	10–5000	0,9987	4	10
	МЗР	3–5000	0,9993	0,8	3
НДМА	МВИ	20–5000	0,9998	6	20
	МЗР	7–5000	0,9996	2	7
ДМГФ	МВИ	40–10000	0,9996	13	40
	МЗР	20–10000	0,9985	7	20
ДМГА	МВИ	30–10000	0,9994	10	30
	МЗР	20–10000	0,9988	5	20
МТ	МВИ	7–5000	0,9963	2	7
	МЗР	2–5000	0,9991	0,6	2

Достигнутые пределы обнаружения для ДМФА, НДМА и МТ в 2–11 раз ниже полученных нами ранее методом ИХ–МС/МС, и в 2–5 раз ниже по сравнению с методом HILIC–МС/МС. Такое различие можно объяснить более подходящими для масс-спектрометрического детектирования условиями хроматографического разделения

(высокая эффективность, низкая ионная сила подвижной фазы, отделение пиков аналитов от мертвого объема и др.), а также использованием ХИАД [229].

Еще более значительное повышение чувствительности наблюдается при сравнении разработанной методики с результатами, полученными с применением методов ИХ–МС и ИПХ–МС [167, 168]. В последнем случае выигрыш в чувствительности при разделении на неподвижной фазе Нурегсарб составляет до 2 порядков. Разработанный подход значительно уступает по чувствительности (особенно для ДМГФ – в 25 раз) лишь методам, основанным на применении газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ГХ–МС/МС). Более того, чувствительность метода ГХ–МС/МС можно дополнительно повысить за счет концентрирования продуктов трансформации НДМГ твердофазной микроэкстракцией [119]. Следует отметить, что разработанный подход по чувствительности удовлетворяет действующим нормативам по содержанию НДМА, предельно-допустимая концентрация которого для водных объектов хозяйственно-бытового назначения установлена на уровне 0,01 мг/л [230], а для почв – 0,01 мг/кг. Достигнутые пределы обнаружения ДМФА и МТ на 2–3 порядка ниже установленных в Республике Казахстан нормативов [72].

Правильность определения МТ, НДМА, ДМФА, ДМГФ и ДМГА оценивали методом введено–найдено на двух уровнях концентрации (в 10 и 100 раз выше величины c_n для режима МВИ). Вследствие связывания аналитов торфяной болотной почвой эксперименты проводили только с образцами природных вод I–III. Правильность определения (табл. 4.25) оценивали на основе отклонения получаемых результатов от заданных ($n = 3$) как относительное извлечение добавки. Видно, что даже при применении режима МВИ для анализа образцов I и II степень извлечения добавки составила 84–100% в зависимости от соединения и уровня концентрации. При переходе к поверхностной воде болота (образец III), характеризующейся повышенным содержанием растворенного органического вещества, возникают проблемы с определением диметилгидразонов. Например, даже после введения добавки ДМГФ высокой концентрации (6580 мкг/л) удается определить не более 10% от заданного содержания. При меньших уровнях вносимых концентраций диметилгидразонов данные аналиты обнаружить не удалось. Этот факт может быть обусловлен разложением гидразонов в кислой среде с высвобождением НДМГ и дальнейшими процессами его связывания и трансформации под действием растворенных гуминовых веществ.

Анализ хроматограмм образцов природных вод I–III с введенными в разных концентрациях аналитами и без них показал отсутствие мешающего влияния со стороны матрицы, что свидетельствует о достаточной селективности метода ВЭЖХ–МС при определении продуктов трансформации НДМГ в поверхностных водах. Для оценки

влияния потенциальных помех со стороны НДСМГ на ионизацию аналитов, который может присутствовать в объектах исследования в значительных концентрациях, сравнивали площади пиков аналитов (концентрация каждого соединения в смеси составляла 5 мг/л), полученные в отсутствие НДСМГ в пробе и с добавкой его в концентрации 10 мг/л. Значимых различий в площадях пиков не обнаружено (расхождение составило менее 5% для всех аналитов), что свидетельствует об отсутствии мешающего влияния НДСМГ.

Таблица 4.25. Результаты оценки правильности определения аналитов в природных водах методом введено–найдено в режиме мониторинга выделенных ионов ($n = 3, P = 0,95$)

Компонент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Степень извлечения добавки, %
Образец I			
НДМА	250	240 ± 30	96 ± 12
	25	23 ± 4	92 ± 16
ДМФА	1010	960 ± 60	95 ± 6
	101	94 ± 8	93 ± 8
ДМГФ	6580	6220 ± 490	95 ± 7
	658	644 ± 53	98 ± 8
ДМГА	2500	2240 ± 330	90 ± 13
	250	210 ± 36	84 ± 14
МТ	55	53 ± 6	96 ± 11
	5,5	5,0 ± 0,7	91 ± 13
Образец II			
НДМА	250	250 ± 27	100 ± 11
	25	21 ± 4	84 ± 16
ДМФА	1010	921 ± 94	91 ± 9
	101	90 ± 12	89 ± 12
ДМГФ	6580	6460 ± 530	98 ± 8
	658	579 ± 80	88 ± 14
ДМГА	2500	2375 ± 290	95 ± 12
	250	230 ± 26	92 ± 10
МТ	55	54 ± 5	98 ± 9
	5,5	4,9 ± 08	89 ± 15
Образец III			
НДМА	250	260 ± 44	104 ± 18
	25	20 ± 6	80 ± 24
ДМФА	1010	990 ± 110	98 ± 11
	101	92 ± 15	91 ± 15
ДМГФ	6580	626 ± 60	10 ± 1
	658	-	-
ДМГА	2500	-	-
	250	-	-
МТ	55	53 ± 9	96 ± 16
	5,5	4,8 ± 0,8	87 ± 15

Эксперименты по оценке внутрилабораторной воспроизводимости (на протяжении 24 ч при $n = 7$) на уровне концентраций 30–60 мкг/л показали, что величина относительного стандартного отклонения не превысила 16% для каждого аналита.

Особое внимание уделено надежности предложенного подхода к хроматографическому разделению продуктов трансформации НДМГ, основанного на применении химически стойкой неподвижной фазы ПГУ. Времена удерживания аналитов хорошо воспроизводятся (отклонение менее 1%) на протяжении сотен вводов проб при родных вод с проведением анализа в разные дни с различными партиями подвижной фазы. При работе с сильнозагрязненными природным органическим веществом образцами (болотная вода и экстракты почв) полная регенерация хроматографической колонки и восстановление времен удерживания аналитов достигалась промывкой органическими растворителями и растворами щелочей для полного удаления гуминовых кислот и полифенольных соединений. Это невозможно при использовании неподвижных фаз на основе силикагеля.

Исследование образца торфяной болотной почвы, отобранной в месте падения отработанной ступени ракеты-носителя, показало применимость разработанных подходов для решения задач экологического мониторинга объектов окружающей среды, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности. В экстракте обнаружены три из пяти исследуемых аналитов – НДМА, МТ и ДМФА (рис. 4.40). Как и следовало ожидать исходя из результатов экспериментов по введению диметилгидразонов в поверхностную воду болота, вследствие нестабильности в кислых средах ДМГФ и ДМГА не могут присутствовать в свободном виде в метанольном экстракте торфа. По-видимому, в сильнокислых почвах, богатых органическим веществом, такие соединения могут присутствовать только в связанных формах, разложение которых может приводить к высвобождению гидразонов в почвенный раствор или экстракт. Соответственно определение этих аналитов в торфяных болотных почвах возможно лишь при использовании более жестких методов извлечения в щелочных средах, например, предложенной нами ранее субкритической экстракцией ацетонитрилом в присутствии гидроксида бария.

Применение режима МВИ для анализа таких сложных объектов, как экстракты торфяных почв, не обеспечивает достаточной селективности – на полученной хроматограмме (рис. 4.40а) наблюдаются интенсивные пики изобарных и/или изомерных соединений, особенно в области, близкой к мертвому объему. При тандемном масс-спектрометрическом детектировании матричные эффекты на хроматограмме оказались незначительными (рис. 4.40б).

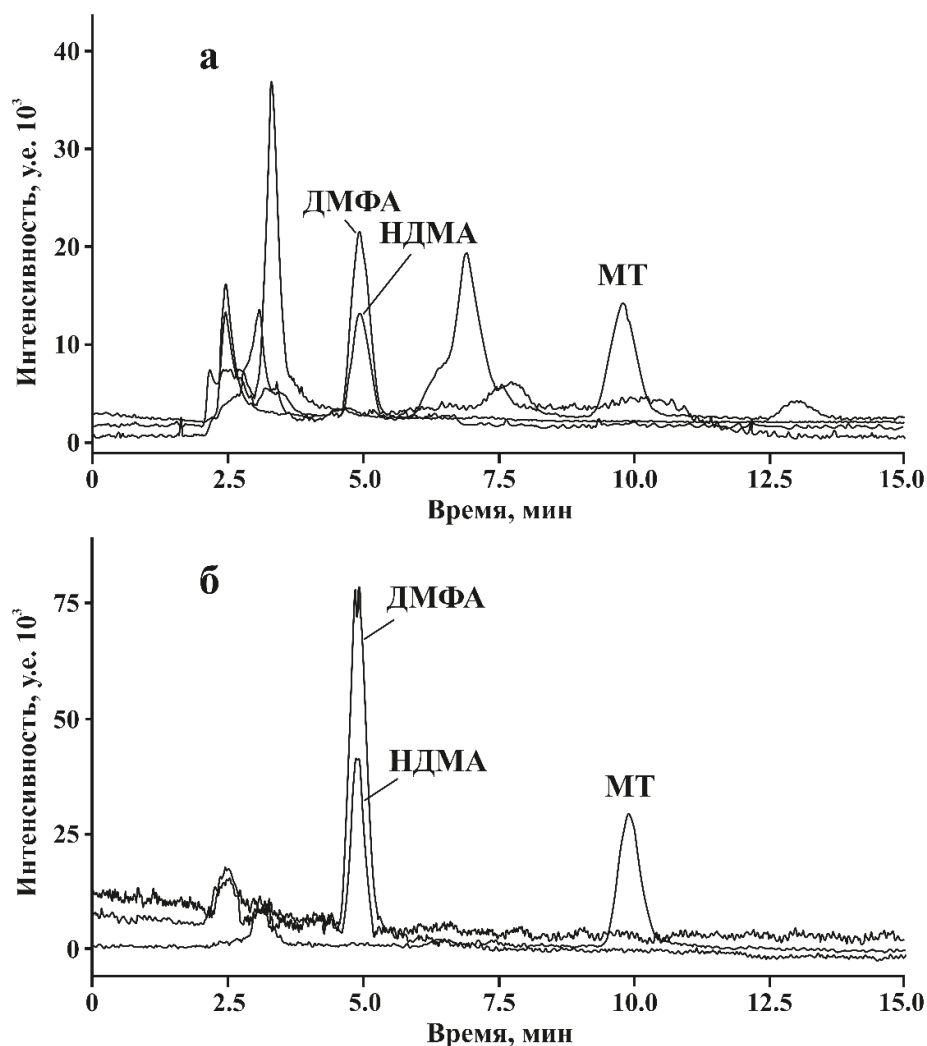


Рисунок 4.40. Хроматограмма экстракта почвы, загрязненной ракетным топливом, в режимах мониторинга выделенных ионов (а) и мониторинга заданных реакций (б).
Подвижная фаза: 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6,4), содержащий 5 об. % метанола, расход 0,3 мл/мин

Тем не менее, применение неподвижной фазы на основе ПГУ позволило практически полностью отделить целевые аналиты от матрицы. Вследствие этого результаты анализа образца IV, полученные в режимах МВИ и МЗР, практически совпали (табл. 4.26). Такое преимущество ПГУ существенно снижает требования к аппаратному оформлению анализа и, как следствие, стоимость его выполнения [229].

Концентрации обнаруженных в экстракте аналитов находятся на уровне нескольких единиц мг/кг, при этом основным продуктом трансформации при использовании выбранного способа экстрагирования из почвы является ДМФА (4,6 мг/кг), присутствующий в почве в количествах, в два раза больших по сравнению с МТ и НДМА (табл. 4.26).

Таблица 4.26. Результаты (мг/кг а.с.в.) определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной болотной почве (n = 3, P = 0,95)

Аналит	МВИ	МЗР
МТ	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2
ДМГФ	—*	—
ДМГА	—	—
НДМА	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,1
ДМФА	4,6 ± 0,6	4,8 ± 0,5

*Не обнаружено

Таким образом, хроматографическое разделение азотсодержащих продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива на неподвижной фазе на основе ПГУ является перспективной альтернативной имеющимся подходам, применяемым в экологическом сопровождении ракетно-космической деятельности. Они открывают серьезные перспективы для создания способов нецелевого скрининга и одновременного определения широкого круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, относящихся к различным классам.

Еще одним потенциальным направлением повышения надежности анализа является использование селективного высокочувствительного детектирования целевых аналитов. В случае масс-спектрометрии, помимо применения масс-анализаторов высокого разрешения, серьезные перспективы могут быть связаны с использованием фотоионизации аналитов при атмосферном давлении. Последняя отличается более высокой толерантностью к матричным эффектам и образованию аддуктов по сравнению с электрораспылением, а также меньшей, чем в ХИАД, деградацией многих аналитов при сравнимой или даже большей эффективности ионизации. Несмотря на растущую популярность ФИАД, в настоящее время отсутствуют какие-либо литературные данные о возможности использования этого метода ионизации для азотсодержащих продуктов трансформации ракетного топлива.

Для оценки возможности применения ФИАД качестве тестовых аналитов нами выбраны некоторые важнейшие продукты трансформации 1,1-диметилгидразина – ДМГФ, ДМФА и ДМГУ, а также пять гетероциклических азотсодержащих соединений, являющихся родоначальниками соответствующих гомологических рядов продуктов трансформации – 1,2,4-триазол, пиридин, имидазол, пиазин и пиазол. Масс-спектрометрическое детектирование осуществляли с использованием тандемного масс-

спектрометра 3200 QTRAP (AB Sciex, Канада), оснащенного источниками ионов Photospray с ортогональной геометрией спрея и криптоновой лампой.

Таблица 4.27. Масс-спектры ФИАД исследуемых соединений (T = 500°C)

Соединение	ион	<i>m/z</i>	Интенсивность, у.е., ×10 ³
ДМГУ	[M+H] ⁺	88	1 150
	[M+H-NH ₃] ⁺	71	250
	[M+H-NH ₂ CN] ⁺ ([NH(CH ₃) ₂ +H] ⁺)	46	120
ДМФА	[M+H] ⁺	74	1 800
ДМГФ	[M+H] ⁺	73	75
	[M+H ₂ O+H-CH ₂ O] ⁺	61	190
	[M+H-NHCH ₂] ⁺	44	95
1,2,4-триазол	[M+H] ⁺	70	1 400
	[M-H] ⁻	68	340
пиридин	[M+H] ⁺	80	1 900
пиразин	[M+H] ⁺	81	950
пиразол	[M+H] ⁺	69	1 400
	[M-H] ⁻	67	85
имидазол	[M+H] ⁺	69	1 300
	[M-H] ⁻	67	380

В режиме регистрации положительно заряженных ионов, независимо от температуры источника, в масс-спектрах всех исследуемых аналитов отсутствуют характерные для фотоионизации сигналы молекулярных ионов (катион-радикалов) [M]^{+•} и наблюдаются пики соответствующих протонированных молекул [M+H]⁺ (табл. 4.27). Такое поведение вполне характерно для азотсодержащих соединений, обладающих высоким сродством к протону, и свидетельствует о реализации механизма фотоионизации с участием растворителя. Он может включать как взаимодействие молекулярного иона аналита с протонодонорным растворителем [231, 232], так и более сложные процессы, основанные на возможности фотоионизации кластеров молекул метанола с последующим протонированием нейтральных молекул аналитов [233].

В последнем случае кластеризация, в том числе с участием молекул воды [234], приводит к понижению энергии ионизации растворителя (< 10 эВ) и позволяет ему выступать в качестве своеобразного допанта.

Некоторый вклад в генерацию протонированных молекул аналитов может вносить и термоионизация, не связанная с действием электромагнитного излучения и заключающаяся в простом переносе протона от растворителя к высокоосновному аналиту. Учитывая наблюдаемое нами падение интенсивности сигналов аналитов в масс-спектрах как минимум на порядок при отключении источника излучения, данный механизм не является определяющим.

Сравнение интенсивностей пиков протонированных молекул исследуемых аналитов, отличающихся не более чем в два раза, демонстрирует близость эффективностей их ионизации. Исключением является ДМГФ, сигнал которого оказался более чем на порядок ниже по сравнению с другими аналитами (табл. 4.27). Это связано с крайней лабильностью данного соединения, подвергающегося фрагментации в условиях ФИАД с отщеплением метанимина и образованием протонированной молекулы *N*-метилметанимина (m/z 44). Другим направлением деградации является образование 1,1-диметилгидразина (m/z 61), которое происходит, по-видимому, в результате гидратации и выброса молекулы формальдегида.

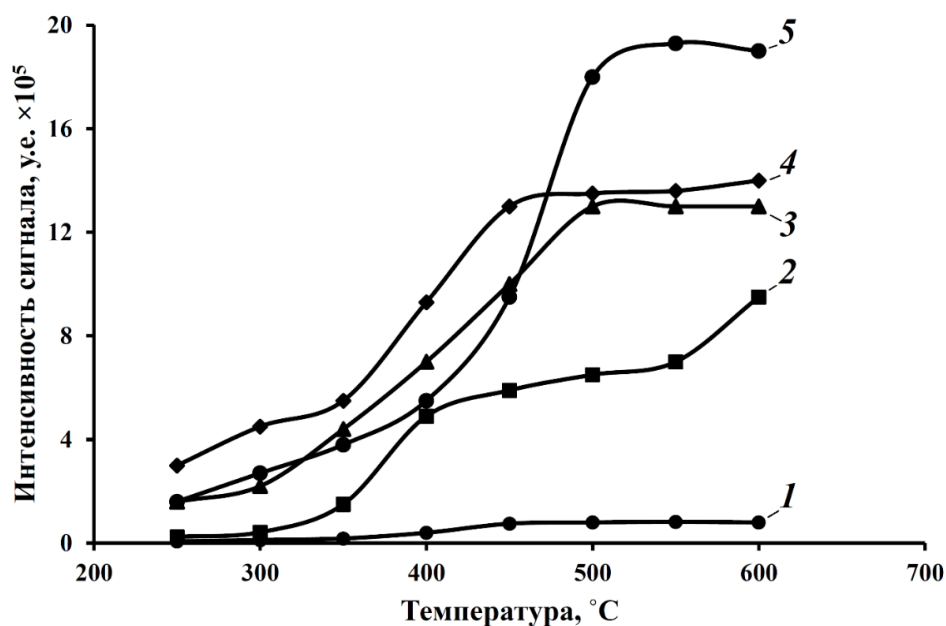


Рисунок 4.41. Зависимость интенсивности сигнала аналитов в ФИАД от температуры источника ионов масс-спектрометра, где 1 – ДМГФ, 2 – пиазин, 3 – имидазол, 4 – 1,2,4-триазол, 5 – пиридин

Фрагментация, хотя и гораздо менее выраженная, характерна также для ДМГу. Она протекает с выбросом аммиака или цианамиды и образованием протонированных молекул диметилцианамиды (m/z 71) и диметиламина (m/z 46), соответственно.

Как и ожидалось, генерация положительно заряженных ионов в ходе ФИАД отличается несравнимо большей эффективностью по сравнению с режимом генерации отрицательно заряженных ионов, который непригоден для исследуемых аналитов. Низкоинтенсивные сигналы депротонированных молекул удалось зарегистрировать лишь для трех аналитов – 1,2,4-триазола, пиразола и имидазола (табл. 4.27), имеющих в своей структуре подвижный атом водорода (в N-H группе). В связи с этим, во всех последующих экспериментах нами использовался только режим детектирования положительно заряженных ионов.

Реализация механизма ФИАД с участием растворителя предполагает значительное влияние на эффективность ионизации аналитов температуры источника ионов, состава растворителя (подвижной фазы), а также скорости его потока.

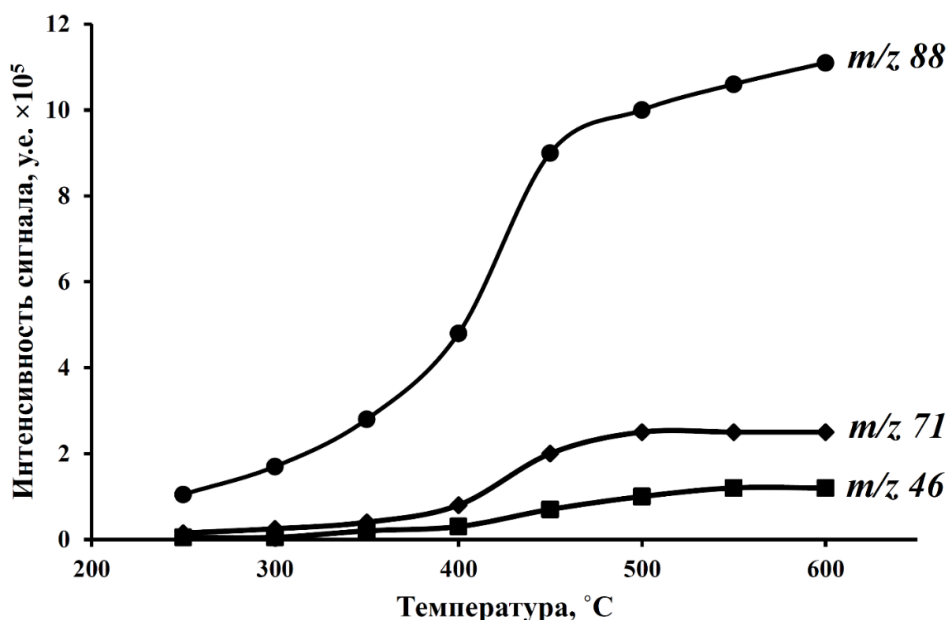


Рисунок 4.42. Зависимость интенсивности пика $[M+H]^+$ и фрагментных ионов N,N -диметилгуанадина от температуры источника ионов масс-спектрометра

Результаты экспериментов по варьированию температуры показывают, что она является ключевым фактором, определяющим генерирование ионов, благодаря влиянию на частоту и энергию соударений молекул или катион-радикалов аналита с растворителем. Повышение температуры от 250 до 600 $^{\circ}\text{C}$ для всех исследуемых соединений ведет к росту

интенсивности пиков протонированных молекул в масс-спектрах на порядок, при этом полученные зависимости носят выраженный S-образный характер с максимальным приращением эффективности ионизации в диапазоне 350–500°C (рис. 4.41). Это позволяет выбрать значение 500°C в качестве оптимального для последующей разработки хроматографической методики. Интересно, что в случае ДМГФ и ДМГу, подвергающихся распаду в источнике, повышение температуры не приводит к росту доли фрагментных ионов в суммарной интенсивности пиков в масс-спектре. Напротив, для ДМГу интенсивность пика $[M+H]^+$ с ростом температуры увеличивается существенно быстрее чем сигналы фрагментных ионов (рис. 4.42). Это свидетельствует о том, что термическая деструкция не является определяющим фактором в протекании распада аналитов в источнике ионов, а основную роль в этом процессе играет фотовозбуждение с последующим разрывом внутримолекулярных связей.

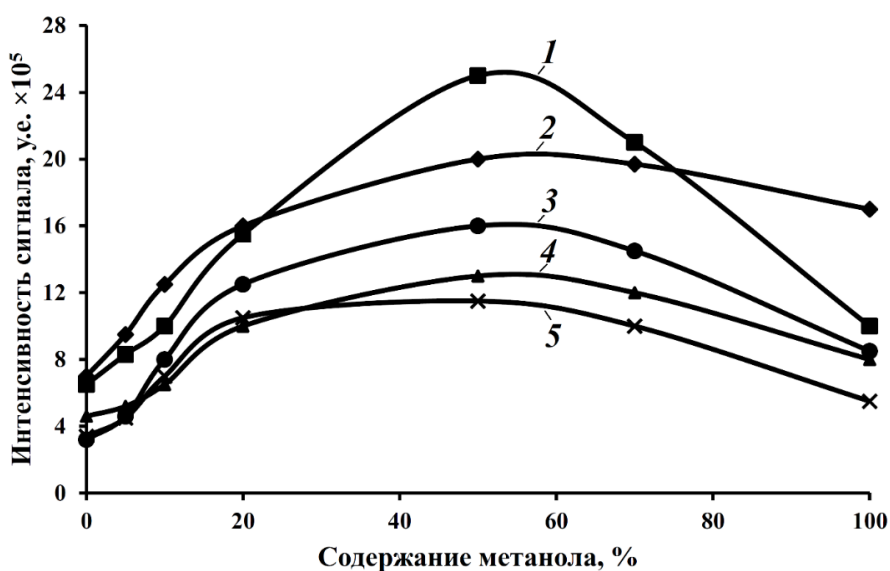


Рисунок 4.43. Зависимость интенсивности сигналов протонированных молекул аналитов в ФИАД от содержания метанола в подвижной фазе, где 1 – ДМФА, 2 – имидазол, 3 – 1,2,4-триазол, 4 – пиразин, 5 – пиразол

Влияние на эффективность ФИАД состава водно-метанольного растворителя носит выраженный экстремальный характер для всех исследуемых соединений, при этом максимальная интенсивность пиков протонированных молекул достигается при объемном соотношении воды и метанола, равном 1 (рис. 4.43).

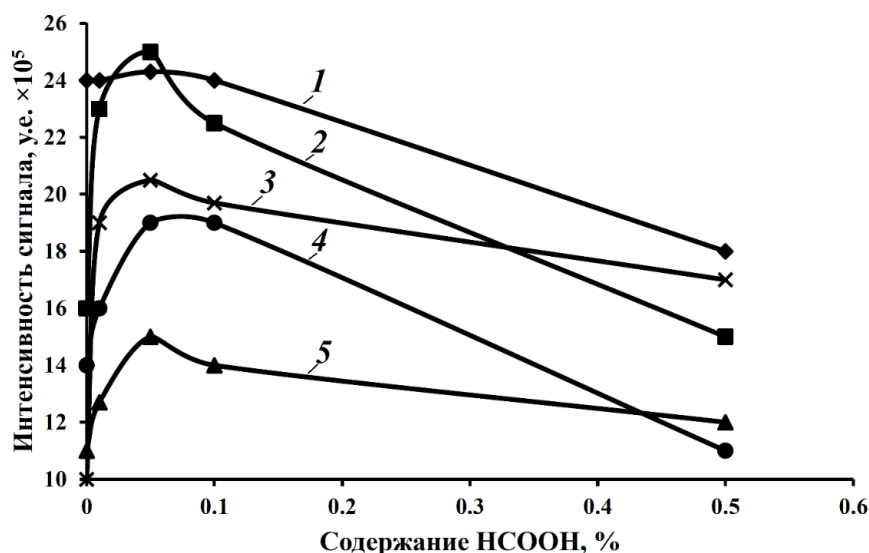


Рисунок 4.44. Зависимость интенсивности сигналов протонированных молекул аналитов в ФИАД от содержания муравьиной кислоты в подвижной фазе, где 1 – имидазол, 2 – ДМФА, 3 – пиразол, 4 – 1,2,4-триазол, 5 – пиразин

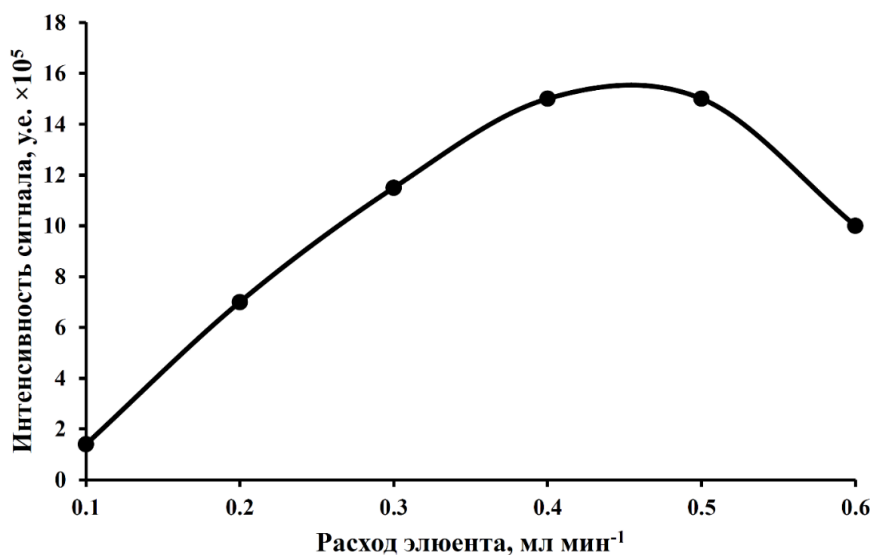


Рисунок 4.45. Зависимость интенсивности сигнала протонированной молекулы 1,2,4-триазола от скорости подачи подвижной фазы

Данный эффект может объясняться изменением состава преобладающих в газовой фазе кластеров метанол-вода, что отражается как на их протонодонорных свойствах, так и на величине энергии ионизации. В целом, столь ярко выраженный рост эффективности ФИАД при переходе от воды к 50%-ному метанолу (в 2–5 раз), сопоставимый с влиянием температуры. В пользу этого предположения свидетельствуют и результаты экспериментов по введению в растворитель дополнительного донора протонов – муравьиной кислоты.

Максимальный положительный эффект от такой добавки не превышает 20–30% и достигается при содержании HCOOH в подвижной фазе на уровне 0,1%, при этом дальнейший рост концентрации кислоты не только не способствует ионизации аналитов, но, напротив, подавляет ее (рис. 4.44).

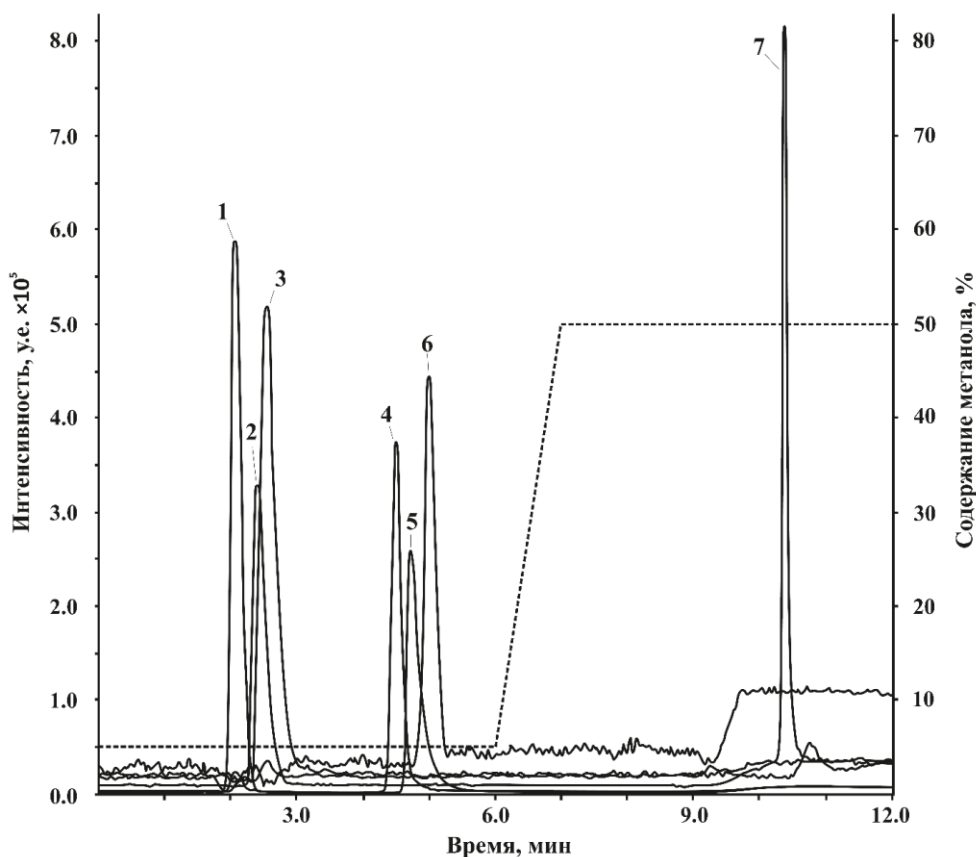


Рисунок 4.46. Хроматограмма модельного раствора исследуемых аналитов с концентрацией каждого компонента 3 мг/л, а также профиль градиентного элюирования, применяемого при разделении, где 1 – имидазол, 2 – ДМГу, 3 – пиридин, 4 – 1,2,4-триазол, 5 – пирозол, 6 – ДМФА, 7 – пиазин

Для ФИАД характерна пропорциональность сигнала количеству аналита, поступающего в зону ионизации в единицу времени [235-237]. В связи с этим, интенсивности пиков протонированных молекул исследуемых нами соединений практически линейно возрастают с ростом скорости потока подвижной фазы в диапазоне 100–400 мкл/мин (рис. 4.45). Дальнейшее повышение данного параметра (> 500 мкл/мин) к снижению эффективности ФИАД за счет проявления эффекта внутреннего фильтра – поглощения значительной части излучения криптоновой лампы парами растворителя. Наблюдаемая нами картина хорошо согласуется с литературными данными, также

демонстрирующими достижение максимального сигнала ионов $[M+H]^+$ при скорости потока 500 мкл/мин в случае бездопантной ионизации акридина в сходном по конструкции источнике ионов [237].

Таблица 4.28. Метрологические характеристики ВЭЖХ-МС методики определения НДМГ и продуктов его трансформации с разделением на ПГУ

Аналит	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л	ЛДОК, мкг/л	R ²	a ₁ [*]	a ₂ ^{**}	Δa ^{***} , %
1,2,4-триазол	0,50	1,7	2 – 5 000	0,992	6 900	7 500	9
ДМФА	3,0	10	10 – 10 000	0,996	2 400	2 300	4
пиридин	1,0	3,3	5 – 1 000	0,999	27 000	29 000	7
пиразол	1,2	4,0	5 – 10 000	0,999	2 500	2 300	8
ДМГУ	10	33	35 – 5 000	0,999	15 000	14 000	7
имидазол	0,4	1,3	2 – 5 000	0,997	6 700	6 050	10
пиразин	1,0	3,3	5 – 10 000	0,995	11 300	10 600	6

*a₁ – угловой коэффициент градуировочной зависимости при приготовлении растворов на деионизованной воде.

**a₂ – угловой коэффициент градуировочной зависимости при приготовлении растворов на речной воде (образец I).

***Δa – различие между угловыми коэффициентами a₁ и a₂.

Учитывая слабое удерживание большинства исследуемых соединений в условиях обращенно-фазовой хроматографии, в основу хроматографического разделения аналитов положен недавно разработанный подход [229], основанный на применении в качестве неподвижной фазы пористого графитизированного углерода (Hypercarb). Поскольку оптимальные условия хроматографирования, установленные в [229], не идентичны оптимальным условиям ФИАД, описанным выше, разработка комбинированного подхода ВЭЖХ-ФИАД-МС предполагает компромисс между требованиями двух методов. Для его достижения нами использовано низкое начальное содержание метанола в подвижной фазе (5 об. %), обеспечивающее оптимальные значения факторов удерживания аналитов (за исключением пиразина, время удерживания которого превышает 20 мин), добавка 0,1% муравьиной кислоты и повышение скорости потока элюента до 0,4 мл/мин. В данных условиях хроматографирования имеет место частичная деградация ДМГФ [229], что негативно влияет на воспроизводимость анализа. В связи с этим данный аналит был исключен из перечня определяемых соединений. Для ускоренного элюирования пиразина после выхода остальных аналитов нами использовано быстрое повышение содержания

метанола в подвижной фазе (с 5 до 50% за 1 мин), позволившее ограничить общее время анализа двенадцатью минутами (рис. 4.46).

С использованием 3σ и 10σ критериев (соотношение сигнал/шум) при исследовании модельных растворов аналитов были рассчитаны пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых концентраций (НГОК), соответственно (табл. 4.28). Достигнутые величины ПО для ДМФА сопоставимы с представленными в литературе, полученными при использовании методов ВЭЖХ-МС/МС [216, 218] или ГХ-МС/МС [207]. Разработанный нами подход существенно уступает в чувствительности методу ГХ-МС с предварительной твердофазной микроэкстракцией [119], отличаясь простотой пробоподготовки и экспрессностью анализа.

Градуировочные зависимости площадей пиков (y) аналитов от концентрации (x) вида $y = ax + b$ линейны в широком диапазоне концентраций (более 3 порядков) с коэффициентами корреляции $> 0,99$. Для оценки возможности интерференций со стороны матрицы при анализе природных вод, использовались градуировочные растворы с аналогичными концентрациями в речной воде (образец I) с высоким содержанием растворенного органического вещества. С этой целью (табл. 4.28) сравнивались величины угловых коэффициентов a , полученные на деионизованной воде и образце I. Обнаруженные различия не превысили 10% для всех исследуемых аналитов, что показывает отсутствие значительных матричных эффектов при использовании ФИАД.

Разработанный подход успешно применен для изучения состава продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в образцах подвергшегося значительной деградации водного раствора 1,1-диметилгидразина, а также продуктов пиролиза ракетного топлива в среде сверхкритической воды. В образцах V и VI обнаружено присутствие пяти исследуемых аналитов (рис. 4.47). Среди них доминирует *N,N*-диметилформамид, концентрация которого составляет $3,8 \pm 0,5$ (образец V) и 56 ± 7 мг/л (образец VI). В обоих пробах обнаруживается также имидазол (120 ± 15 и 160 ± 18 мкг/л, соответственно). Обработка сверхкритической водой способствует образованию 1,2,4-триазола и пиридина (250 ± 30 и 50 ± 4 мкг/л, соответственно), которые не обнаружены в образце VI. Наличие последнего среди продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина представляет значительный интерес, поскольку предположение о возможности образования пиридина. Отличием продуктов окисления ракетного топлива в водном растворе кислородом воздуха является образование в заметных концентрациях (13 ± 2 мг/л) еще одного гетероциклического продукта – пиразола.

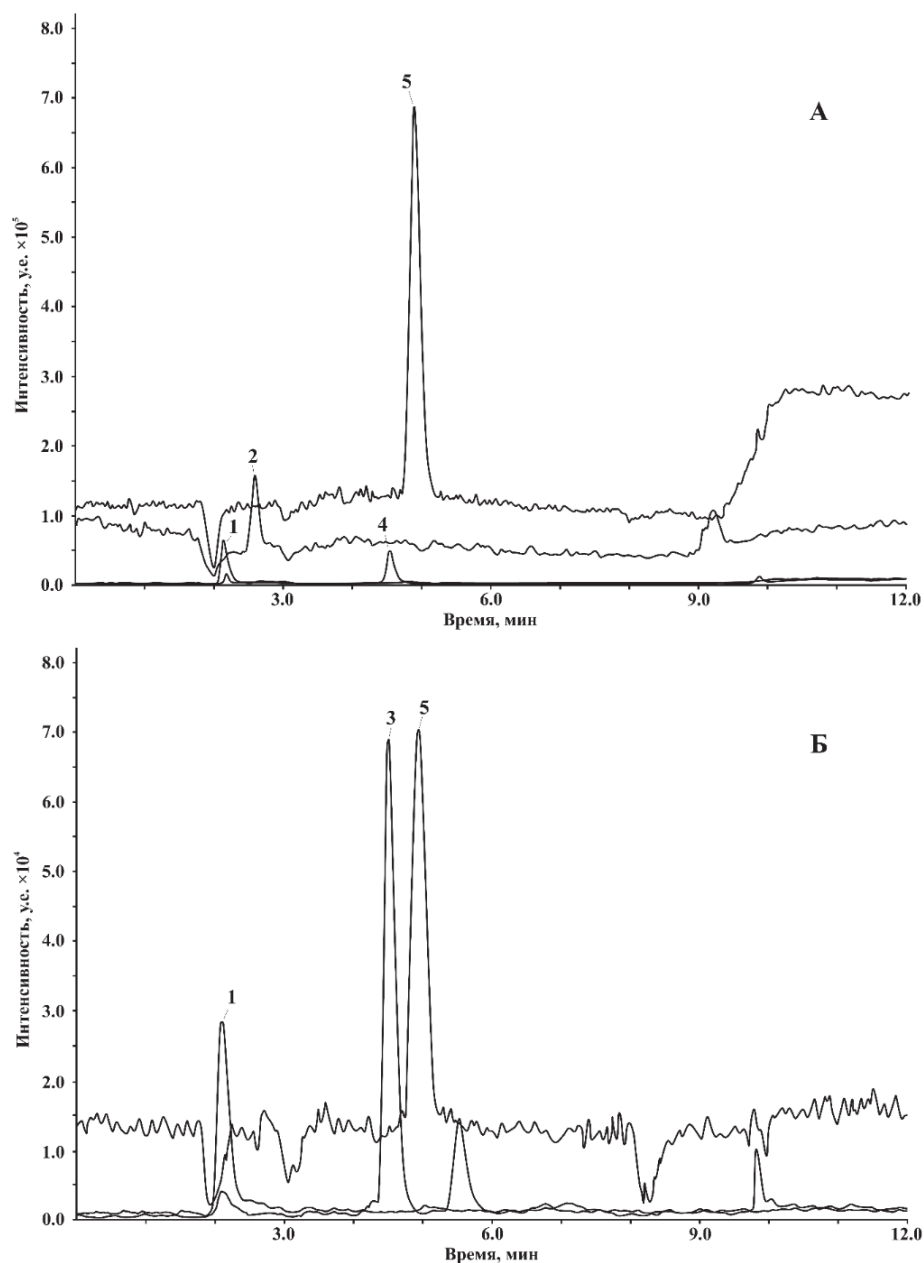


Рисунок 4.47. Хроматограммы реальных образцов, изначально содержащих высокотоксичное ракетное топливо. А – после обработки в условиях сверхкритической воды при 500 °С в течение 2 часов (образец V), Б – окисление кислородом воздуха в течение 4 лет (образец VI), где 1 – имидазол, 2 – пиридин, 3 – пиразол, 4 – 1,2,4-триазол, 5 – ДМФА

Таким образом, азотсодержащие соединения, являющиеся продуктами трансформации ракетного топлива 1,1-диметилгидразина, подвергаются фотоионизации при атмосферном давлении без применения допанта с образованием протонированных молекул. Эффективность ионизации определяется температурой, составом растворителя и скоростью его подачи в источник ионов. Оптимизация данных параметров позволила достичь чувствительности масс-спектрометрического детектирования аналитов, не

уступающей методам электрораспылительной ионизации и химической ионизации при атмосферном давлении. Сочетание ФИАД-МС с предварительным хроматографическим разделением аналитов на пористом графитизированном углеродном сорбенте позволяет достичь величин пределов обнаружения на уровне единиц мкг/л без дополнительного концентрирования. Разработанный подход характеризуется широким линейным диапазоном и отсутствием интерференций со стороны матрицы при определении продуктов трансформации ракетного топлива в реальных объектах.

Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием позволило проводить одновременное прямое определение гидразинов с важнейшими продуктами их трансформации в различных объектах окружающей среды. Предложен новый реагент для дериватизации – 5-нитро-2-фураальдегид. Разработаны способы определения НДМГ, МГ и Г в вариантах предколоночной и постколоночной дериватизации со спектрофотометрическим детектированием, достигнутые пределы обнаружения всех аналитов для обоих режимов находятся в диапазоне 0,3-1,0 мкг/л. Разработаны подходы к определению НДМГ и важнейших продуктов его трансформации, основанные на сочетании тандемного масс-спектрометрического детектирования с предварительным разделением в режимах ионной и гидрофильной хроматографии и характеризующиеся высокой селективностью и чувствительностью анализа, достигаемые пределы обнаружения находятся в диапазоне 0,02-20 мкг/л. Установлено, что неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углерода обеспечивает эффективное хроматографическое удерживание и разделение азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина за счет реализации смешанного механизма, включающего как гидрофобные, так и индукционные взаимодействия с аналитами. Сочетание разделения на пористом графитизированном углероде с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении характеризуется высокой чувствительностью и отличается минимальными интерференциями со стороны матрицы. На основе полученных данных разработан комплекс методик определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в различных объектах окружающей среды методом ВЭЖХ.

ГЛАВА 5. МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ТОРФЯНЫХ БОЛОТНЫХ ПОЧВАХ МЕСТ ПАДЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ СТУПЕНЕЙ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ НА СЕВЕРЕ РОССИИ

Описанное в предыдущих главах создание комплекса методик и подходов к высокоэффективному извлечению и быстрому одновременному определению НДМГ и важнейших продуктов его окислительной трансформации в таких сложных объектах, как почвы с высоким содержанием органического вещества, позволило решать задачи оценки загрязненности ракетным топливом мест падения ступеней ракет-носителей не только в зоне действия космодрома Байконур, но и на Севере РФ в операционном районе космодрома Плесецк. Как было отмечено выше (гл. 1), спецификой данного региона является преобладание торфяных болотных почв, способных к активному связыванию НДМГ и продуктов его деградации, что может оказывать существенное влияние как на способность токсичных соединений к миграции в почве и грунтовых водах, так и на протекание процессов трансформации 1,1-диметилгидразина.

Настоящая глава посвящена проведенному впервые детальному исследованию места падения первой ступени ракеты-носителя на северо-востоке Архангельской области, включающему изучение пространственного распределения и уровней концентраций связанных форм НДМГ и десяти важнейших продуктов трансформации (ПТ) в торфяной почве.

5.1 Характеристика места падения отработанных частей ракет-носителей

Место падения первой ступени РН среднего класса "Циклон-3" (запущена в 2004 году) расположено в северной части района падения "Койда" в Мезенском районе Архангельской области (рис. 5.1). Территория района падения ($> 2000 \text{ км}^2$) представляет собой заболоченную равнину (лесотундра) и длительное время использовалась для приема первых ступеней ракет с топливом на основе 1,1-диметилгидразина (окислитель - N_2O_4).

Как для места падения, так и для всего района «Койда» характерна толщина торфяного слоя порядка 150 см с суглинистой почвой в основании. Подземные воды залегают на глубине 20–120 см и имеют низкую соленость. Почва характеризуется преобладанием восстановительной среды, кислотной реакцией (значения рН водного и 1 М КСl экстрактов составляют 3,78 и 2,82 соответственно), высокой влажностью (~ 90%) и низкой зольностью (2,6% для воздушно сухого образца). Основу минеральной части торфа составляют оксиды кремния и железа. Медь, марганец, цинк и хром присутствуют в следовых количествах (50–200 мг/кг). Среднегодовая температура воздуха и почвы

составляет $-1,1^{\circ}\text{C}$ и -10°C соответственно. Зимой (ноябрь-май) почва промерзает на глубину ~ 60 см.



Рисунок 5.1. Расположение космодрома «Плесецк» и района падения отработанных частей ракет-носителей «Койда»



Рисунок 5.2. Исследуемое место падения первой ступени ракеты-носителя "Циклон-3"

Исследуемое место падения представляет собой воронку диаметром 6 м и глубиной ~ 1,5 м, заполненную водой и содержащую фрагменты ракеты-носителя, с прилегающим участком болотистой местности, покрытой мхом (рис. 5.2).

5.2 Экспериментальная часть

5.2.1 Отбор проб

Отбор проб почвы проводили во время однодневной вертолетной экспедиции в октябре 2015 года на границе кратера (3 м от центра), а также на расстоянии 5, 8 и 13 м от центра в четырех основных направлениях (рис. 5.3). Пробы почвы (~ 1 кг каждая) были взяты с шести глубин: 0–20, 20–40, 40–60, 60–80, 80–100 и 130–150 см в каждой из 16 точек отбора проб. Сразу после отбора проб они были упакованы в герметичные полипропиленовые контейнеры и после доставки в лабораторию в тот же день были глубоко заморожены при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве образцов сравнения использовали четыре дополнительных образца почвы, взятых на глубине 20–60 см на расстоянии 100 м от центра в кардинальных направлениях. В день анализа образцы почвы размораживали при комнатной температуре и тщательно усредняли путем перемешивания. В дополнение к образцам почвы из кратера была взята проба воды в стеклянную бутылку емкостью 1 л, которую проанализировали сразу после доставки в лабораторию.

5.2.2 Реагенты и материалы

1,1-диметилгидразин и десять основных продуктов его трансформации были выбраны в качестве целевых аналитов: метилгидразин, гидразин, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, диметилгидразоны формальдегида, ацетальдегида и 2-фуральдегида, диметилгидразид муравьиной кислоты, *N,N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол и *N*-нитрозодиметиламин.

Диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида синтезировали по известной методике [202], ДМГМК синтезировали в соответствии с процедурой [203]. Остальные аналиты использовали в качестве коммерчески доступных препаратов без дополнительной очистки: гидразина сульфат (> 99%, Alfa Aesar, Великобритания), метилгидразина сульфат (98%, Alfa Aesar, Великобритания), 1,1-диметилгидразин (98% , Sigma-Aldrich, США), 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол (98%, Fluorochem, Великобритания), *N*-нитрозодиметиламин (аналитический стандарт, Supelco, США), диметилгидразон 2-фуральдегида (97%, Sigma-Aldrich, США), 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен (аналитический стандарт, Ecoanalytica, Россия).

Ацетонитрил (сорт 0, Криохром, Россия), дихлорметан ($\geq 99,8\%$, Panreac, Испания), безводный сульфат натрия (Panreac, Испания), гидроксида бария октагидрат (особо чистый, Panreac, Испания), уксусную кислоту ($99,8\%$, Нева Реактив, Россия), ацетат аммония (реагент ACS, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich, США), 50% водный раствор гидроксида натрия (Компонент-Реактив, Россия), хлорид натрия ($\geq 99,9\%$ Компонент-Реактив, Россия), серную кислоту (хч., Компонент-Реактив, Россия), а также сверхчистую воду I типа, полученную в системе Milli-Q (Millipore, Франция) использовали в процедурах экстракции и для подготовки подвижной фазы в анализе ВЭЖХ.

Исходные растворы аналитов с концентрацией 1 мг/мл готовили весовым методом (исключая NDMA и TMT из-за использования сертифицированных растворов этих соединений в ацетонитриле) и хранили при 4°C не более 48 ч. Стандартные растворы для калибровки готовили непосредственно перед анализами в диапазонах концентраций 0,01–20 мкг/мл и 0,001–20 мкг / мл для анализов ГХ-МС/МС и ВЭЖХ, соответственно, путем последовательных разведений исходных растворов ацетонитрилом.

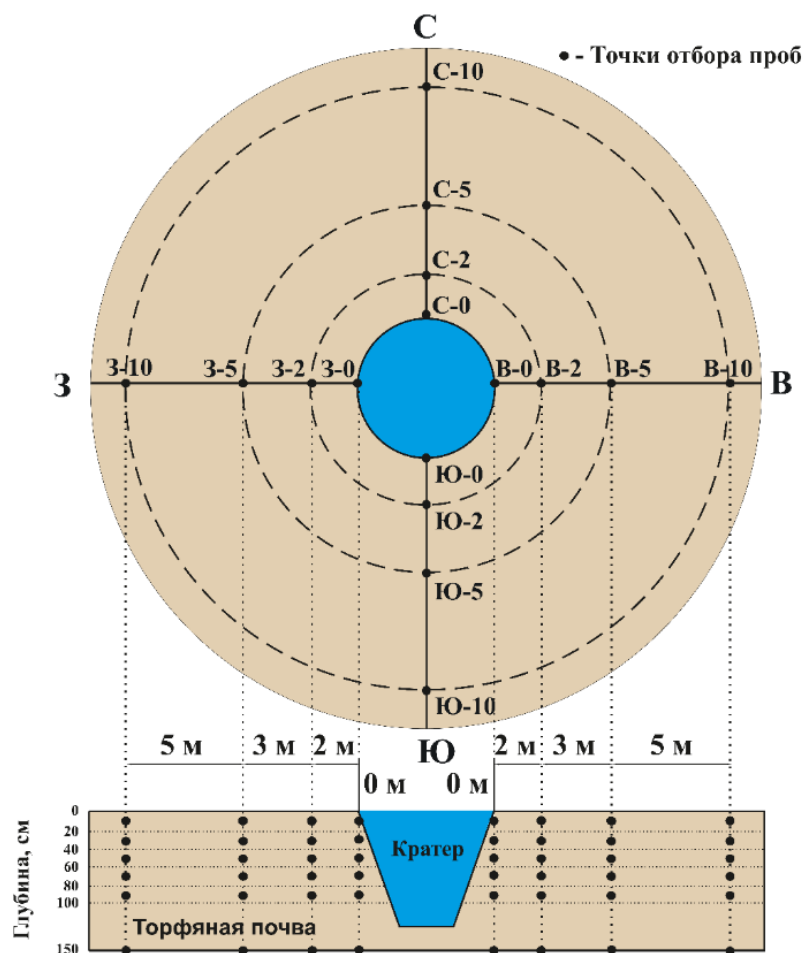


Рисунок 5.3. Схема отбора проб почвы и точки отбора проб на месте падения ступени ракеты-носителя

5.2.3 Аналитические процедуры

Для извлечения гидразинов из почвы использовали подход, основанный на перегонке с паром из сильнощелочной среды [179], который был оптимизирован ранее в работе для торфяной почвы с последующим разделением гидразинов в режиме гидрофильной хроматографии с амперометрическим детектированием (Раздел 4.5). Для этого почву массой 5 г помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл и заливали 40 мл 50%-ного водного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревали до кипения и перегоняли досуха в приемную колбу, содержащую 10 мл 0,01 М раствора H_2SO_4 в ацетонитриле. Полученные дистилляты доводили до объема 100 мл ацетонитрилом, фильтровали через мембранный нейлоновый фильтр (размер пор 0,22 мкм) и вводили в ВЭЖХ систему. Для извлечения остальных восьми продуктов трансформации использовали жидкостную экстракцию ацетонитрилом под давлением (ЖЭД) с использованием системы ASE-350 (Thermo, США) с рабочим давлением 100 бар. Подробная процедура экстракции описана в разделе 3.4.

Образец воды, отобранный из воронки, анализировали методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием без дополнительных стадий подготовки образца для определения концентраций НДМГ, МГ и Г. Предварительную жидкость-жидкостную экстракцию ацетонитрилом использовали для определения восьми других продуктов трансформации методом ГХ-МС/МС. Образец воды объемом 1 мл насыщали хлоридом натрия, подщелачивали до $pH > 10$ гидроксидом натрия и смешивали с 2 мл ацетонитрила. Смесь осторожно встряхивали в течение 2 минут при 2500 об/мин. После разделения фаз отбирали верхний слой и вводили в ГХ-МС/МС систему.

Определение НДМГ, МГ и Г в полученных почвенных дистиллятах проводили методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием по ранее разработанной процедуре. В работе использовали ВЭЖХ системы Prominence LC-20 (Shimadzu, Япония), состоящую из насоса LC-20 ADsp, автосамплера SIL-20A, термостата колонок СТО-20А, вакуумного дегазатора DGU-20A5R, системного контроллера СВМ-20, и электрохимического детектора DECADE II (Antec Leiden, Нидерланды). Подробная процедура хроматографического анализа приведена в разделе 4.5.

Анализ почвенных ацетонитрильных экстрактов (экстракция под давлением) проводили методом газовой тандемной хромото-масс-спектрометрии с использованием системы Agilent 7000B (Agilent, США), состоящей из газового хроматографа Agilent 7890A и тандемного (QqQ) масс-спектрометрического детектора. Разделение проводили на капиллярной колонке HP INNOWax (Agilent, США), 30 м × 0,25 мм, толщина пленки

неподвижной фазы 0,25 мкм. Детектирование проводили в режиме мониторинга заданных реакций. Подробное описание параметров хроматографического анализа и масс-спектрометрического детектирования приведено в разделе 3.3.

Для определения аналитов использовали метод внешней калибровки. Системы ВЭЖХ и ГХ-МС/МС калибровали ежедневно непосредственно перед анализом. Для каждого исследуемого образца выполняли не менее 3 параллельных процедуры пробоподготовки и последующего анализа. Значения пределов обнаружения аналитов в образцах воды и почвы при использовании указанных методик приведены в разделах 3.3 и 4.5.

5.3 Пространственное распределение НДМГ и продуктов трансформации в почве

Результаты определения НДМГ и продуктов его превращения в 96 пробах почвы, взятых с разных глубин и на разных расстояниях от эпицентра места падения, представлены в таблицах 5.1 и 5.2.

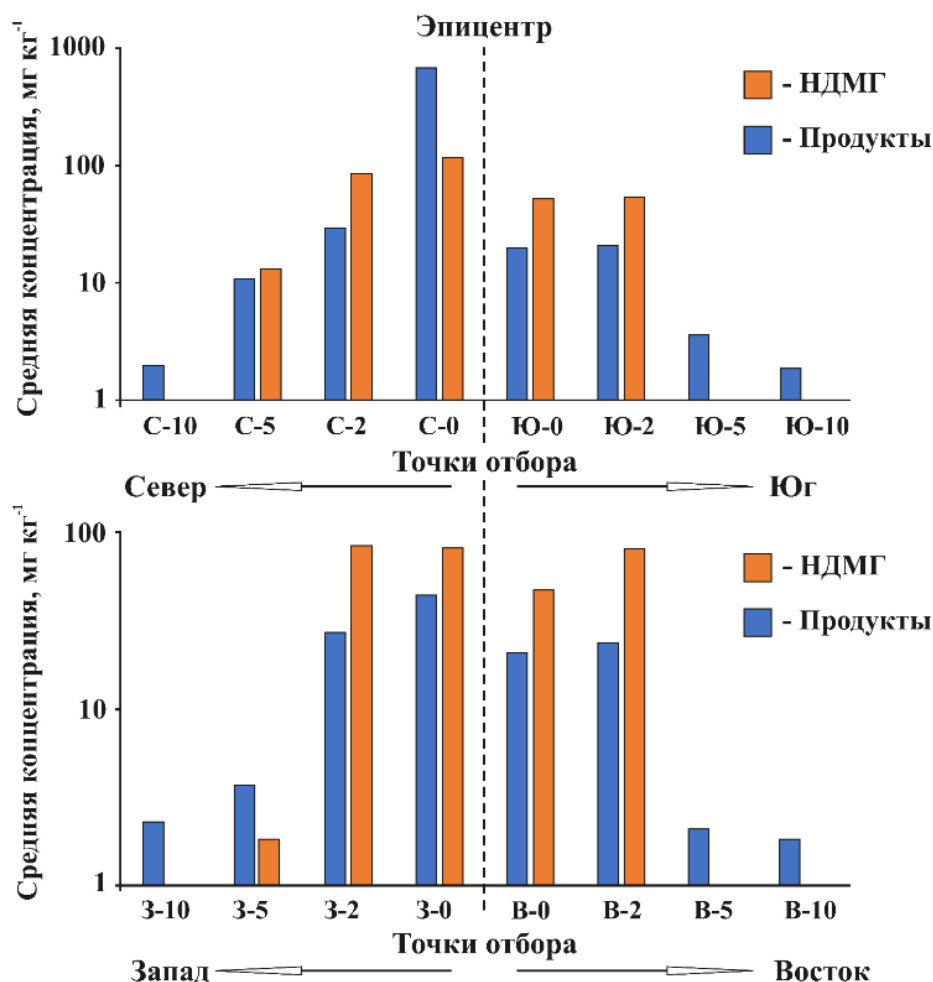


Рисунок 5.4. Радиальное распределение НДМГ и суммарного содержания продуктов его трансформации в почве на месте падения ступени ракеты-носителя

Таблица 5.1. Содержание гидразинов в образцах почвы с места падения отработанной ступени ракеты-носителя (n=3, P=0,95)

Сторона света	Удаление от края воронки, м	Глубина отбора, см	Содержание в почве, мг/кг			Сторона света	Удаление от края воронки, м	Глубина отбора, см	Содержание в почве, мг/кг		
			НДМГ	МГ	Г				НДМГ	МГ	Г
Север	0	0-20	87 ± 13	27 ± 5	0,67 ± 0,07	Юг	0	0-20	45 ± 7	7,8 ± 1,2	1,1 ± 0,3
		20-40	158 ± 16	16 ± 2	1,4 ± 0,1			20-40	103 ± 16	11 ± 2	1,4 ± 0,2
		40-60	148 ± 12	6,4 ± 0,7	0,39 ± 0,05			40-60	54 ± 7	5,2 ± 0,9	<ПО
		60-80	182 ± 23	19 ± 3	0,98 ± 0,10			60-80	25 ± 4	7,0 ± 1,2	0,44 ± 0,06
		80-100	67 ± 8	5,9 ± 0,8	0,39 ± 0,06			80-100	76 ± 11	2,8 ± 0,4	<ПО
Север	2	150	54 ± 7	5,5 ± 0,6	0,58 ± 0,08	Юг	2	150	11 ± 2	4,4 ± 0,6	0,52 ± 0,07
		0-20	140 ± 22	13 ± 2	0,96 ± 0,12			0-20	78 ± 13	12 ± 2	0,84 ± 0,12
		20-40	132 ± 12	11 ± 1	0,71 ± 0,06			20-40	99 ± 15	19 ± 4	1,7 ± 0,2
		40-60	111 ± 10	6,0 ± 0,8	0,46 ± 0,05			40-60	58 ± 8	9,1 ± 0,8	0,57 ± 0,08
		60-80	88 ± 9	4,2 ± 0,2	0,55 ± 0,07			60-80	39 ± 6	9,5 ± 0,9	1,5 ± 0,2
Север	5	80-100	43 ± 5	2,4 ± 0,3	0,29 ± 0,04	Юг	5	80-100	46 ± 6	14 ± 3	2,2 ± 0,3
		150	3,8 ± 0,7	1,6 ± 0,2	0,23 ± 0,05			150	6,7 ± 1,2	2,6 ± 0,4	0,33 ± 0,06
		0-20	35 ± 5	9,4 ± 1,7	1,1 ± 0,2			0-20	<ПО	<ПО	<ПО
		20-40	22 ± 4	9,1 ± 1,5	0,88 ± 0,15			20-40	<ПО	<ПО	<ПО
		40-60	12 ± 2	7,5 ± 1,2	0,58 ± 0,12			40-60	<ПО	<ПО	<ПО
Север	10	60-80	7,7 ± 1,1	3,0 ± 0,4	0,7 ± 0,7	Юг	10	60-80	<ПО	<ПО	<ПО
		80-100	3,6 ± 0,6	1,9 ± 0,2	0,32 ± 0,07			80-100	<ПО	<ПО	<ПО
		150	<ПО	<ПО	<ПО			150	<ПО	<ПО	<ПО
		0-150	<ПО	<ПО	<ПО			0-150	<ПО	<ПО	<ПО
		0-20	166 ± 22	37 ± 7	2,8 ± 0,5			0-20	84 ± 9	12 ± 2	3,3 ± 0,4
Запад	0	20-40	97 ± 16	33 ± 5	2,2 ± 0,4	Восток	0	20-40	59 ± 6	5,2 ± 0,8	0,52 ± 0,11
		40-60	81 ± 12	16 ± 3	0,91 ± 0,16			40-60	44 ± 6	7,5 ± 1,2	0,68 ± 0,12
		60-80	59 ± 9	17 ± 3	1,0 ± 0,1			60-80	39 ± 5	4,4 ± 0,7	0,28 ± 0,05
		80-100	60 ± 11	18 ± 4	0,41 ± 0,06			80-100	52 ± 7	9,1 ± 1,6	0,38 ± 0,07
		150	36 ± 5	5,6 ± 0,9	0,52 ± 0,07			150	8,3 ± 1,3	1,4 ± 0,3	0,22 ± 0,02
Запад	2	0-20	242 ± 25	44 ± 7	3,9 ± 0,5	Восток	2	0-20	41 ± 5	7,2 ± 1,0	0,98 ± 0,21
		20-40	96 ± 14	6,2 ± 1,0	0,86 ± 0,18			20-40	180 ± 14	36 ± 6	4,6 ± 0,6
		40-60	70 ± 9	8,3 ± 1,5	0,85 ± 0,16			40-60	93 ± 9	9,9 ± 1,4	1,6 ± 0,3
		60-80	51 ± 6	10 ± 2	0,38 ± 0,06			60-80	96 ± 10	3,2 ± 0,5	0,43 ± 0,05
		80-100	42 ± 6	5,9 ± 1,1	0,37 ± 0,06			80-100	58 ± 8	6,2 ± 1,3	0,51 ± 0,08
Запад	5	150	3,0 ± 0,5	2,3 ± 0,4	0,25 ± 0,05	Восток	5	150	15 ± 2	5,0 ± 1,1	0,60 ± 0,13
		0-20	5,5 ± 0,9	1,1 ± 0,2	0,63 ± 0,12			0-20	<ПО	<ПО	<ПО
		20-40	3,8 ± 0,6	1,8 ± 0,3	0,45 ± 0,10			20-40	<ПО	<ПО	<ПО
		40-60	2,1 ± 0,4	1,0 ± 0,1	0,20 ± 0,03			40-60	<ПО	<ПО	<ПО
		60-80	<ПО	<ПО	<ПО			60-80	<ПО	<ПО	<ПО
Запад	10	80-100	<ПО	<ПО	<ПО	Восток	10	80-100	<ПО	<ПО	<ПО
		150	<ПО	<ПО	<ПО			150	<ПО	<ПО	<ПО
		0-150	<ПО	<ПО	<ПО			0-150	<ПО	<ПО	<ПО

Таблица 5.2. Содержание продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с места падения отработавшей ступени ракеты-носителя (n=3, P=0,95)

Сторона света	Удаление от края воронки, м	Глубина отбора, см	Содержание в почве, мг/кг					
			ДМГФ	ДМГА	НДМА	ДМФА	МТ	ДМГМК
Север	0	0-20	8,5 ± 1,2	32 ± 5	0,74 ± 0,13	3,2 ± 0,5	6,2 ± 1,4	1397 ± 180
		20-40	6,3 ± 0,9	43 ± 4	1,1 ± 0,2	4,9 ± 1,0	5,7 ± 1,1	910 ± 130
		40-60	7,5 ± 1,1	54 ± 7	2,5 ± 0,5	4,1 ± 0,8	5,7 ± 1,2	546 ± 80
		60-80	5,8 ± 0,9	44 ± 5	3,3 ± 0,7	2,7 ± 10,3	6,7 ± 1,5	523 ± 70
		80-100	4,4 ± 0,6	25 ± 3	3,6 ± 0,7	1,6 ± 0,2	5,1 ± 0,9	220 ± 35
Север	2	150	1,9 ± 0,4	12 ± 2	3,1 ± 0,5	1,4 ± 0,1	3,9 ± 0,4	67 ± 11
		0-20	2,1 ± 0,3	10 ± 2	1,0 ± 0,2	1,7 ± 0,2	4,9 ± 0,5	3,3 ± 0,4
		20-40	1,7 ± 0,3	7,6 ± 1,3	1,8 ± 0,3	2,6 ± 0,4	7,5 ± 1,3	6,4 ± 1,1
		40-60	1,3 ± 0,2	7,5 ± 1,2	2,4 ± 0,3	2,7 ± 0,5	10 ± 2	6,2 ± 1,0
		60-80	1,2 ± 0,2	4,0 ± 0,6	2,5 ± 0,4	2,6 ± 0,5	10 ± 1	3,0 ± 0,3
Север	5	80-100	1,3 ± 0,3	6,0 ± 1,1	2,9 ± 0,5	2,6 ± 0,4	11 ± 1	4,5 ± 0,7
		150	1,1 ± 0,2	0,31 ± 0,07	0,68 ± 0,11	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,3	0,48 ± 0,05
		0-20	1,1 ± 0,1	4,6 ± 0,6	<ПО	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,2	<ПО
		20-40	0,89 ± 0,14	7,0 ± 1,2	<ПО	1,5 ± 0,2	0,83 ± 0,13	<ПО
		40-60	0,68 ± 0,13	3,2 ± 0,5	<ПО	0,88 ± 0,15	0,46 ± 0,07	<ПО
Север	10	60-80	0,54 ± 0,09	0,55 ± 0,09	<ПО	0,95 ± 0,17	0,48 ± 0,09	<ПО
		80-100	0,77 ± 0,14	0,42 ± 0,07	<ПО	0,98 ± 0,20	0,34 ± 0,04	<ПО
		150	1,1 ± 0,1	<ПО	<ПО	0,64 ± 0,11	<ПО	<ПО
		0-20	0,57 ± 0,07	1,4 ± 0,3	<ПО	1,3 ± 0,2	<ПО	<ПО
		20-40	0,49 ± 0,05	0,43 ± 0,04	<ПО	1,1 ± 0,1	<ПО	<ПО
Запад	0	40-60	0,40 ± 0,03	0,56 ± 0,08	<ПО	0,7 ± 0,12	<ПО	<ПО
		60-80	0,39 ± 0,03	0,22 ± 0,02	<ПО	0,9 ± 0,16	<ПО	<ПО
		80-100	0,46 ± 0,04	0,43 ± 0,03	<ПО	1,3 ± 0,2	<ПО	<ПО
		150	0,27 ± 0,03	0,13 ± 0,01	<ПО	0,8 ± 0,13	<ПО	<ПО
		0-20	5,8 ± 0,8	13 ± 2	0,55 ± 0,08	3,8 ± 0,5	13 ± 2	1,2 ± 0,2
Запад	2	20-40	1,5 ± 0,2	8,0 ± 1,3	0,31 ± 0,05	1,4 ± 0,2	4,5 ± 0,5	1,1 ± 0,1
		40-60	1,3 ± 0,2	12 ± 1	0,61 ± 0,10	2,0 ± 0,3	6,0 ± 1,0	1,9 ± 0,3
		60-80	1,9 ± 0,3	8,9 ± 1,5	0,52 ± 0,07	1,4 ± 0,2	3,9 ± 0,4	1,7 ± 0,2
		80-100	1,4 ± 0,2	15 ± 2	0,69 ± 0,09	1,0 ± 0,1	4,7 ± 0,6	1,4 ± 0,1
		150	1,3 ± 0,2	5,0 ± 0,8	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,3	4,1 ± 0,5	1,9 ± 0,2
Запад	5	0-20	6,5 ± 1,1	11 ± 1	0,50 ± 0,07	3,0 ± 0,5	7,5 ± 1,2	1,6 ± 0,2
		20-40	3,6 ± 0,5	5,5 ± 0,9	0,26 ± 0,04	2,5 ± 0,3	3,9 ± 0,5	1,7 ± 0,3
		40-60	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,3	0,10 ± 0,01	2,7 ± 0,4	1,8 ± 0,3	0,57 ± 0,08
		60-80	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,10 ± 0,01	1,9 ± 0,3	1,7 ± 0,2	0,86 ± 0,13
		80-100	1,3 ± 0,2	3,3 ± 0,4	0,11 ± 0,02	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,2	0,92 ± 0,14
Запад	10	150	1,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2	0,25 ± 0,03	2,4 ± 0,4	1,8 ± 0,3	0,35 ± 0,05
		0-20	0,74 ± 0,10	0,74 ± 0,12	<ПО	2,5 ± 0,4	0,58 ± 0,08	<ПО
		20-40	0,59 ± 0,08	0,65 ± 0,11	<ПО	1,7 ± 0,3	0,32 ± 0,05	<ПО
		40-60	0,76 ± 0,11	0,60 ± 0,10	<ПО	1,3 ± 0,2	0,25 ± 0,04	<ПО
		60-80	0,53 ± 0,07	0,46 ± 0,06	<ПО	0,62 ± 0,11	0,15 ± 0,02	<ПО
Юг	0	80-100	0,70 ± 0,10	0,54 ± 0,08	<ПО	1,2 ± 0,1	0,12 ± 0,02	<ПО
		150	0,86 ± 0,15	0,39 ± 0,05	<ПО	0,78 ± 0,13	<ПО	<ПО
		0-20	0,73 ± 0,12	0,58 ± 0,09	<ПО	1,0 ± 0,2	0,30 ± 0,04	<ПО
		20-40	1,3 ± 0,2	0,43 ± 0,05	<ПО	0,9 ± 0,16	0,34 ± 0,03	<ПО
		40-60	1,1 ± 0,2	0,36 ± 0,05	<ПО	0,57 ± 0,09	0,14 ± 0,02	<ПО
Юг	2	60-80	0,81 ± 0,14	0,27 ± 0,03	<ПО	0,43 ± 0,06	<ПО	<ПО
		80-100	0,78 ± 0,12	<ПО	<ПО	1,5 ± 0,2	<ПО	<ПО
		150	1,0 ± 0,1	<ПО	<ПО	1,2 ± 0,2	<ПО	<ПО
		0-20	1,5 ± 0,2	2,6 ± 0,4	<ПО	1,6 ± 0,3	2,7 ± 0,3	0,83 ± 0,10
		20-40	1,9 ± 0,3	13 ± 2	<ПО	3,1 ± 0,5	3,3 ± 0,4	1,9 ± 0,2
Юг	0	40-60	1,0 ± 0,1	7,5 ± 1,3	<ПО	2,2 ± 0,3	5,1 ± 0,8	1,3 ± 0,1
		60-80	1,1 ± 0,2	5,6 ± 0,9	<ПО	1,2 ± 0,1	3,9 ± 0,6	0,52 ± 0,06
		80-100	1,4 ± 0,2	5,9 ± 1,0	<ПО	1,6 ± 0,2	2,6 ± 0,4	<ПО
Юг	2	150	0,94 ± 0,15	0,98 ± 0,16	<ПО	0,76 ± 0,12	1,2 ± 0,2	<ПО
Юг	2	0-20	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,3	<ПО	1,4 ± 0,2	5,0 ± 0,7	2,2 ± 0,4

Сторона света	Удаление от края воронки, м	Глубина отбора, см	Содержание в почве, мг/кг					
			ДМГФ	ДМГА	НДМА	ДМФА	МТ	ДМГМК
Юг	5	20-40	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,3	<ПО	2,7 ± 0,4	4,1 ± 0,6	0,54 ± 0,09
		40-60	2,1 ± 0,3	2,9 ± 0,4	<ПО	1,9 ± 0,2	3,1 ± 0,4	0,40 ± 0,05
		60-80	1,1 ± 0,2	0,98 ± 0,16	<ПО	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,3	0,26 ± 0,04
		80-100	1,0 ± 0,1	0,90 ± 0,14	<ПО	0,44 ± 0,06	0,91 ± 0,15	<ПО
		150	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,3	<ПО	1,7 ± 0,2	2,7 ± 0,5	<ПО
	10	0-20	1,0 ± 0,1	6,1 ± 1,1	<ПО	1,8 ± 0,3	1,4 ± 0,2	<ПО
		20-40	0,71 ± 0,12	0,63 ± 0,09	<ПО	1,1 ± 0,1	0,36 ± 0,05	<ПО
		40-60	0,55 ± 0,07	0,14 ± 0,02	<ПО	1,8 ± 0,3	0,25 ± 0,04	<ПО
		60-80	0,60 ± 0,08	<ПО	<ПО	1,2 ± 0,2	<ПО	<ПО
		80-100	0,61 ± 0,09	<ПО	<ПО	1,9 ± 0,3	<ПО	<ПО
Восток	0	150	0,84 ± 0,13	<ПО	<ПО	0,81 ± 0,14	<ПО	<ПО
		0-20	0,87 ± 0,14	0,75 ± 0,13	<ПО	1,2 ± 0,2	<ПО	<ПО
		20-40	0,94 ± 0,16	<ПО	<ПО	0,9 ± 0,11	<ПО	<ПО
		40-60	1,0 ± 0,2	<ПО	<ПО	0,6 ± 0,08	<ПО	<ПО
		60-80	0,87 ± 0,15	<ПО	<ПО	0,7 ± 0,09	<ПО	<ПО
	2	80-100	0,84 ± 0,14	<ПО	<ПО	0,98 ± 0,12	<ПО	<ПО
		150	1,1 ± 0,2	<ПО	<ПО	0,57 ± 0,07	<ПО	<ПО
		0-20	2,4 ± 0,3	4,8 ± 0,7	<ПО	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	0,84 ± 0,13
		20-40	1,1 ± 0,2	25 ± 3	<ПО	2,0 ± 0,3	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,2
		40-60	1,3 ± 0,2	5,1 ± 0,8	<ПО	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,4
Восток	5	60-80	1,3 ± 0,2	11 ± 1	<ПО	1,3 ± 0,1	0,65 ± 0,11	2,1 ± 0,3
		80-100	0,76 ± 0,12	2,1 ± 0,3	<ПО	0,47 ± 0,06	0,42 ± 0,06	1,9 ± 0,3
		150	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2	<ПО	0,49 ± 0,07	0,95 ± 0,15	0,56 ± 0,09
		0-20	0,93 ± 0,15	0,55 ± 0,07	<ПО	2,1 ± 0,3	0,99 ± 0,17	2,5 ± 0,4
		20-40	1,1 ± 0,2	1,6 ± 0,3	<ПО	2,9 ± 0,4	1,4 ± 0,2	6,0 ± 1,0
	10	40-60	1,1 ± 0,1	3,5 ± 0,5	<ПО	3,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1	4,3 ± 0,7
		60-80	1,2 ± 0,2	6,2 ± 1,0	<ПО	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,4 ± 0,4
		80-100	1,0 ± 0,1	6,5 ± 1,1	<ПО	1,9 ± 0,3	2,3 ± 0,3	2,0 ± 0,3
		150	0,97 ± 0,16	0,74 ± 0,11	<ПО	1,5 ± 0,2	2,5 ± 0,4	0,44 ± 0,05
		0-20	0,57 ± 0,08	<ПО	<ПО	1,8 ± 0,3	0,44 ± 0,06	<ПО
Восток	5	20-40	0,61 ± 0,08	<ПО	<ПО	1,6 ± 0,2	0,49 ± 0,07	<ПО
		40-60	0,61 ± 0,09	<ПО	<ПО	1,3 ± 0,2	0,30 ± 0,04	<ПО
		60-80	0,62 ± 0,09	<ПО	<ПО	0,79 ± 0,10	0,12 ± 0,02	<ПО
		80-100	0,90 ± 0,15	<ПО	<ПО	1,8 ± 0,2	<ПО	<ПО
		150	0,13 ± 0,02	<ПО	<ПО	0,35 ± 0,04	<ПО	<ПО
	10	0-20	0,65 ± 0,09	<ПО	<ПО	1,4 ± 0,2	<ПО	<ПО
		20-40	0,82 ± 0,13	<ПО	<ПО	1,1 ± 0,2	<ПО	<ПО
		40-60	0,76 ± 0,11	<ПО	<ПО	1,0 ± 0,1	<ПО	<ПО
		60-80	1,0 ± 0,2	<ПО	<ПО	0,95 ± 0,13	<ПО	<ПО
		80-100	1,0 ± 0,2	<ПО	<ПО	0,87 ± 0,11	<ПО	<ПО
		150	0,81 ± 0,12	<ПО	<ПО	0,53 ± 0,07	<ПО	

Радиальное распределение загрязнения (рис. 5.4) демонстрирует крайне низкую способность НДМГ и продуктов его трансформации к миграции от эпицентра – значительные усредненные по профилю почвы концентрации аналитов (десятки и сотни мг/кг сухой почвы) наблюдаются только на краях воронки и на расстоянии 2 м от нее. В точках отбора, находящихся на расстоянии 5 и 10 м от кратера, содержание поллютантов падает на порядок.

В наибольшей степени данный эффект выражен для НДМГ – в то время как на расстояниях до 2 м ракетное топливо преобладает над продуктами его трансформации (исключением является точка С-0 с чрезвычайно высокой концентрацией ПТ), при

дальнейшем удалении от эпицентра соотношение становится обратным, а в большинстве точек обнаруживаются только ПТ. Такая картина характерна и для остальных гидразинов, что говорит о прочном их связывании торфяной почвой за счет ионообменных взаимодействий (образование солей с гуминовыми кислотами) и образования гидразонов с карбонилсодержащими соединениями в составе торфа.

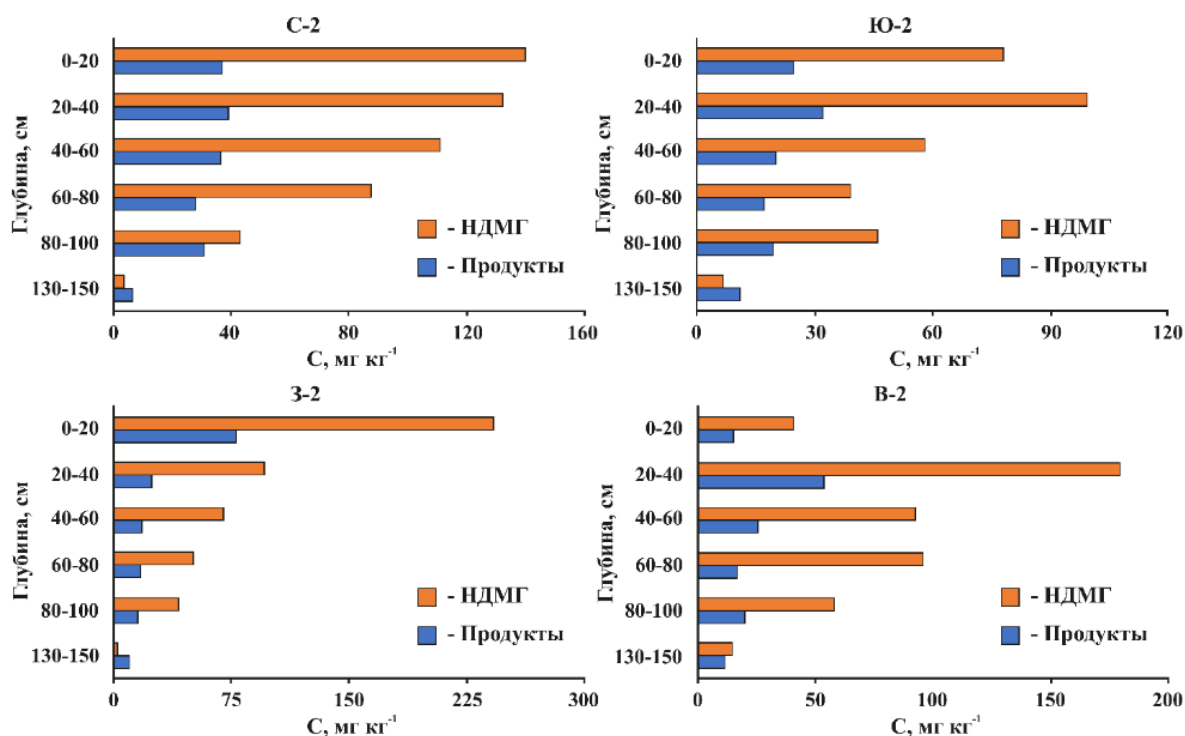


Рисунок 5.5. Распределение НДМГ и суммы продуктов его трансформации по профилю почвы в четырех точках отбора проб на расстоянии 2 м от края воронки

Как и ожидалось, распределение аналитов по сторонам света не является равномерным и максимальные содержания НДМГ и ПТ (до 116 и 676 мг/кг соответственно, в пересчете на абсолютно сухую почву) наблюдаются в северном направлении ракеты-носителя (точка С-0). Это связано с разрушением ступени ракеты при падении и выбросом содержимого топливных баков по направлению траектории полета (рис. 5.1). Анализ проб почвы, отобранных в четырех дополнительных точках на расстоянии 100 м от воронки, показал отсутствие целевых аналитов (концентрации не превышают ПО), что является убедительным подтверждением локального характера загрязнения и крайне ограниченной миграции поллютантов при попадании ракетного топлива в болотную торфяную почву.

Распределение загрязнения по профилю почвы (рис. 5.5) несколько варьируется для разных точек отбора, демонстрируя, тем не менее, четкую тенденцию к значительному снижению концентрации поллютантов с глубиной. При этом наибольшая загрязненность

может наблюдаться как в поверхностном слое почвы (0-20 см), так и в следующем за ним горизонте (20-40 см). Максимальная концентрация НДМГ (240 мг/кг) была обнаружена в точке 3-2 и соответствовала превышению ПДК в 2400 раз [1, 168, 238], несмотря на 11 лет, прошедших с момента падения ступени ракеты. В точке С-0 с наивысшим уровнем загрязнения НДМГ почти равномерно распределен на глубинах 20–80 см, а его концентрация в почве достигает 180 мг/кг. При достижении самого нижнего слоя торфа (130-150 см) общий уровень загрязнения снижается примерно на порядок. Следует отметить, что такое распределение НДМГ и ПТ контрастирует с данными, полученными при обследовании места аварийного падения ракеты-носителя Протон вблизи космодрома Байконур [118] и показывающими наивысшие содержания ПТ в средних горизонтах почв (20-60 см). Наблюдаемое различие может быть обусловлено как быстрым испарением азотсодержащих соединений с поверхности почвы в условиях жаркого климата, так и различным кислородным режимом песчаных и торфяных почв (содержание кислорода в восстановительной среде болотной органической почвы незначительно, что препятствует окислительной трансформации НДМГ). В случае НДМГ, важным фактором, определяющим его распределение по профилю почвы, является также прочное связывание с гуминовыми веществами, препятствующее миграции как в радиальных направлениях (см выше), так и в глубинные горизонты почвы [239].

5.4 Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их содержание в почве

Из десяти целевых ПТ в исследованных образцах почв обнаружено 8 соединений. Содержание ТМТ и ДМГФур оказалось ниже пределов обнаружения, что согласуется с полученными ранее результатами исследования образца торфяной почвы с места падения ракеты-носителя в том же районе [210]. Следует отметить, что значительные количества ТМТ были обнаружены лишь при применении предварительной кислотной экстракции торфяной почвы 0,1 М раствором HCl в течение 24 ч. [216], способствующей, за счет гидролитического воздействия, высвобождению связанных форм ПТ и протеканию побочных процессов трансформации азотсодержащих соединений [180].

Как видно из рис. 5.4 и 5.5, общее содержание продуктов трансформации в почвах в целом коррелирует с содержанием НДМГ. Для индивидуальных компонентов данная взаимосвязь также прослеживается (табл. 5.3), при этом, как и следовало ожидать, наибольшие величины коэффициентов парной корреляции (r) характерны для первичных продуктов дегградации (деметилирования) НДМГ – метилгидразина и гидразина (0,83 и 0,75, соответственно). Учитывая, что образование ПТ из НДМГ должно сопровождаться уменьшением содержания последнего, можно предполагать, что величины r для конечных

продуктов трансформации должны быть отрицательными. Отсутствие в табл. 5.3 корреляций с $r < 0$ свидетельствует о наличии равновесия (или квазиравновесия вследствие медленности процессов трансформации) между связанными формами НДМГ и ПТ.

Значительный интерес представляет соотношение отдельных ПТ и его изменение в радиальном направлении от эпицентра (рис. 5.6). В образцах с высоким содержанием НДМГ, отобранных вблизи воронки (расстояния 0 и 2 м), основным продуктом трансформации является МГ, на долю которого приходится до половины всей массы ПТ (Рис. 5.6). Его содержание в поверхностном горизонте почвы (0-20 см) колеблется от 7 (В-2) до 44 (З-2) мг/кг. Концентрации гидразина как продукта дальнейшей деградации МГ оказываются на порядок меньше, что делает его минорным представителем продуктов трансформации НДМГ.

Таблица 5.3. Коэффициенты парной корреляции (r) концентраций 1,1-диметилгидразина и его важнейших продуктов окислительной трансформации в торфяной почве ($r_{critical} = 0,196$, $\alpha = 0,05$, $f = 100$)

	НДМГ	МГ	Г	ДМГФ	ДМГА	НДМА	ДМФА	МТ	ДМГМК
НДМГ	1	0,83	0,75	0,69	0,64	0,47	0,74	0,74	0,35
МГ	0,83	1	0,86	0,62	0,42	0,20	0,54	0,61	0,30
Г	0,75	0,86	1	0,42	0,41	0,08	0,49	0,43	0,08
ДМГФ	0,69	0,62	0,42	1	0,83	0,50	0,66	0,61	0,77
ДМГА	0,64	0,42	0,41	0,83	1	0,61	0,62	0,53	0,74
НДМА	0,47	0,20	0,08	0,50	0,61	1	0,40	0,69	0,36
ДМФА	0,74	0,54	0,49	0,66	0,62	0,40	1	0,65	0,47
МТ	0,74	0,61	0,43	0,61	0,53	0,69	0,65	1	0,30
ДМГМК	0,35	0,30	0,08	0,77	0,74	0,36	0,47	0,30	1

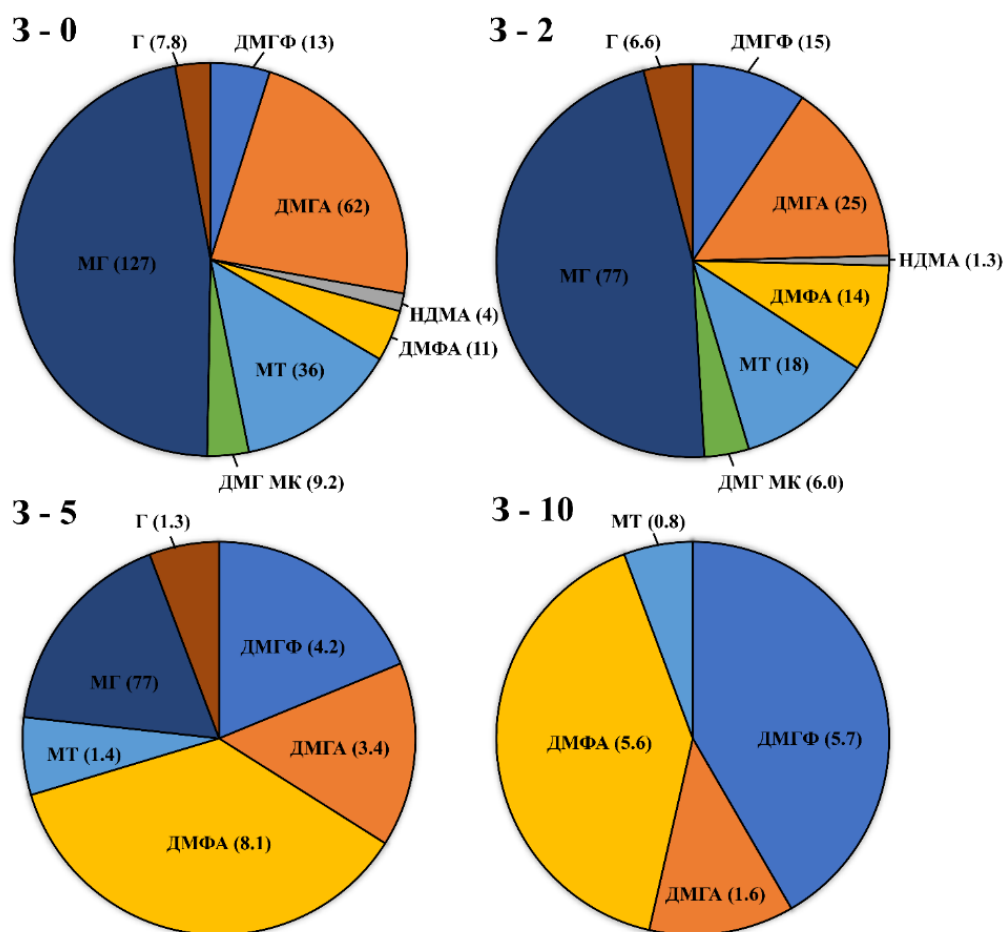


Рисунок 5.6. Соотношения отдельных продуктов трансформации НДМГ и их содержания в почве (в скобках, мг/кг) вдоль радиального направления от края воронки

Наряду с МГ, в качестве важнейших продуктов трансформации выступают *N,N*-диметилгидразоны, максимальные содержания которых на расстояниях 0 и 2 м в большинстве точек составляет единицы (ДМГФ) и десятки (ДМГА) мг/кг. К мажорным продуктам трансформации необходимо отнести также МТ, а также ДМГМК. Содержание последнего является аномальным в точке наибольшего загрязнения (С-0) и в поверхностном слое почвы достигает 1400 мг/кг. Возможной причиной этого факта являются особые условия трансформации НДМГ при его содержаниях, превышающих сорбционную емкость торфяной почвы. Окислительные процессы в этом случае протекают с участием свободного НДМГ, а не его связанных форм. Еще одной причиной необычного компонентного состава ПТ в точке С-0 может быть разлив ракетного окислителя (N_2O_4), инициирующего активное окисление НДМГ с образованием разнообразных продуктов и, в том числе, высокотоксичного НДМА [240]. Действительно, концентрация НДМА в точке С-0 превышает 3 мг/кг на глубинах более 60 см при величине ПДК 0,01 мг/кг [72], в то время

как в большинстве других локаций данный ПТ не обнаруживается или присутствует в количествах, меньших на порядок.

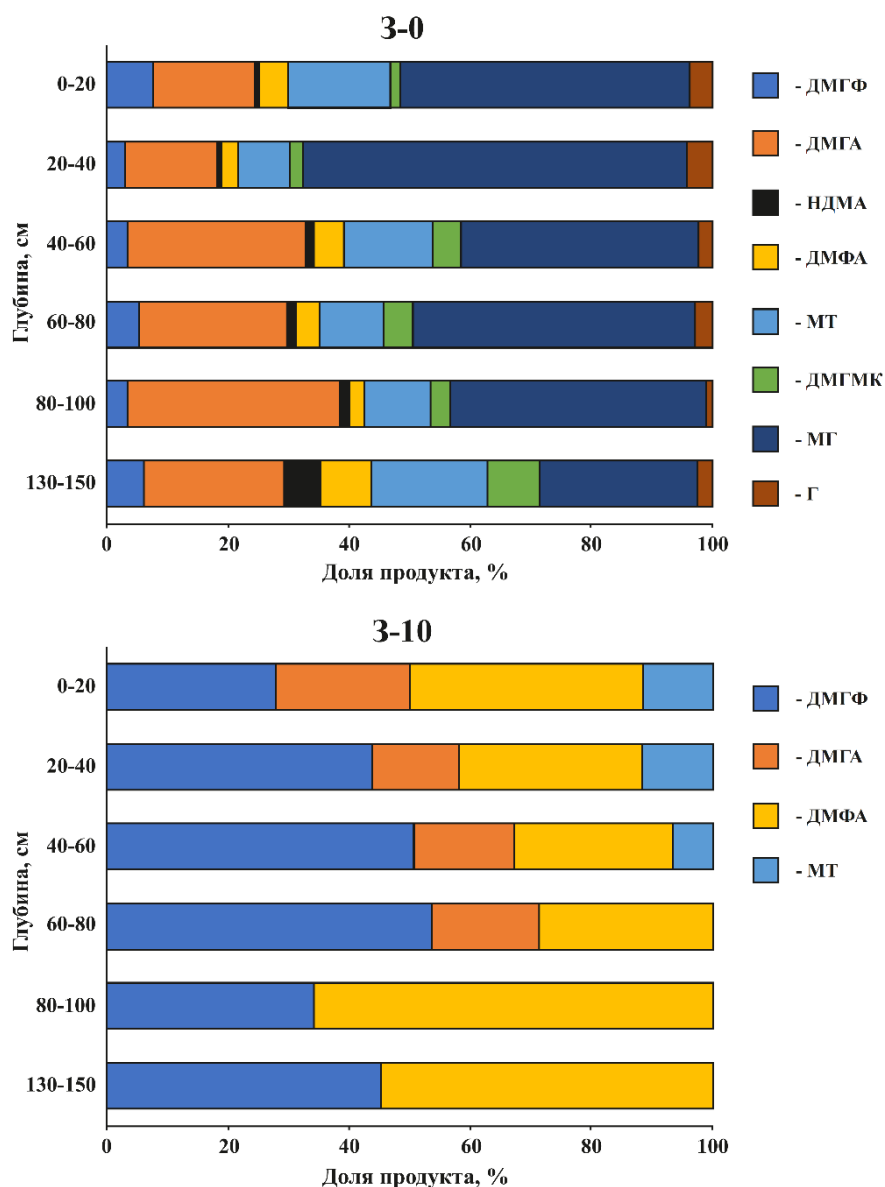


Рисунок 5.7. Распределение продуктов трансформации UDMH по профилю почвы для точек отбора проб 3-0 и 3-10

В то время как для точек отбора, находящихся на расстояниях 0 и 2 м от воронки, соотношение отдельных ПТ практически одинаково (рис. 5.6, т. 3-0 и 3-2), при дальнейшем увеличении расстояния от эпицентра оно существенно меняется (рис. 5.6, 3-5 и 3-10). В первую очередь, помимо уже отмеченного исчезновения НДМА, обращает на себя внимание резкое снижение доли МГ (5 м) и полное отсутствие этого анализа на расстоянии 10 м от воронки. При этом основу компонентного состава ПТ образуют только три компонента – ДМГФ, ДМГА и ДМФА (в точке 3-10 обнаруживается также небольшое

количество МТ). Если для ДМФА это обусловлено его стабильностью и высокой подвижностью с грунтовыми водами, то для *N,N*-диметилгидразонов ситуация существенно сложнее. ДМГА и ДМГФ обладают ограниченной стабильностью при пониженных рН, характерных для торфяной болотной почвы [34], и не могут присутствовать в заметных количествах в грунтовых водах. Это означает, что извлекаемые из почвы в ходе ЖЭД *N,N*-диметилгидразоны могут быть продуктами разрушения каких-либо связанных форм НДМГ или продуктов его трансформации. Независимо от механизма образования, ДМГФ и ДМФА могут рассматриваться как надежные маркеры загрязнения торфяной болотной почвы ракетным топливом. Это кардинальным образом отличает ее от песчаных почв мест падения ступеней ракет в зоне действия космодрома Байконур, для которых, как было отмечено выше (Глава 1), маркерным соединением является МТ. Такое различие может являться следствием медленности окислительных процессов в торфяных болотных почвах в условиях субарктического климата, в которых образование МТ как конечного продукта цепи превращений НДМГ требует значительного времени.

В отличие от радиального распределения, изменение соотношений ПТ вдоль профиля почвы (рис. 5.7) не является столь значительным. В большей степени оно проявляется на удалении от воронки (5 и 10 м) и связано, в основном, с исчезновением в глубоких слоях торфа гидразинов и преобладанием ДМГФ и ДМФА.

Разделение площади исследуемого места падения на кольцевые зоны с усреднением концентраций НДМГ и ПТ по сторонам света для каждой такой зоны и каждого горизонта почвы позволило оценить минимальное общее количество определяемых соединений, находящееся в почве.

Таблица 5.4. Содержание (в граммах) НДМГ и продуктов трансформации в почвенных горизонтах на месте падения отработанной ступени ракеты-носителя

Глубина, см	ДМГФ	ДМГА	НДМА	ДМФА	МТ	ДМГ МК	НДМГ	МГ	Г	Суммарное содержание в почвенном горизонте
0-20	16	33	0,8	23	15	160	292	52	5	597
20-40	15	27	1,0	20	11	108	283	49	5	520
40-60	13	22	1,4	17	10	66	188	27	2	347
60-80	12	15	1,5	14	9	61	155	20	2	289
80-100	12	14	1,7	19	8	28	110	18	2	213
130-150	30	12	2,2	31	11	21	60	17	2	186
Всего	98	123	8,5	124	65	444	1089	181	19	2152

Результаты расчета (табл. 5.4) показывают, что в объеме почвы на расстоянии до 12,5 м от краев воронки до глубины 150 см на момент отбора проб находится более 1 кг НДМГ

(связанная форма), 440 г ДМГМК, по 100 г и более ДМГФ, ДМГА, ДМФА и МГ, по 10 г и более сверхтоксичного НДМА, а также МТ и Г. Общая масса НДМГ и определяемых продуктов трансформации превышает 2,1 кг, что является весьма значительным количеством с учетом того, что от падения ступени ракеты до отбора проб прошло более 11 лет. Кроме того, необходимо принимать во внимание, что приведенная оценка не учитывает потенциально значительные количества НДМГ и ПТ, находящиеся в растворенном состоянии и связанные с донными отложениями в кратере, проникшие в более глубокие горизонты почв, а также рассеянные до следовых концентраций в большом объеме почвы вне обследованной площадки.

5.5 Загрязнение воды в месте падения

ВЭЖХ анализ образца воды, отобранного из воронки, показал отсутствие в нем гидразинов в обнаруживаемых концентрациях, что нетрудно объяснить высокой реакционной способностью таких соединений и их быстрым связыванием с растворенным органическим веществом и компонентами почвы. Из восьми ПТ, определяемых методом ГХ-МС/МС, обнаружено четыре соединения – НДМА, ДМФА, ДМГМК и МТ. Отсутствие в поверхностной воде болота *N,N*-диметилгидразонов, и ТМТ, является вполне логичным, учитывая недостаточную стабильность таких соединений в водных растворах с пониженным рН (гидразоны), а также отрицательные результаты анализа ТМТ в образцах почвы. ДМГМК и МТ являются мажорными ПТ и содержатся в концентрациях 309 ± 56 и 224 ± 29 мкг/л, соответственно. Концентрация ДМФА оказалась почти на порядок меньше и составила 37 ± 5 мкг/л, что несопоставимо меньше величины ПДК этого соединения (10 мг/л [72]). Совершенно иная ситуация складывается с загрязнением воды НДМА. Хотя концентрация этого ПТ в воде незначительно выше, чем для ДМФА, и составляет 51 ± 6 мкг/л, она соответствует превышению ПДК (10 мкг/л [72]) в 5 раз. Учитывая большой промежуток времени, прошедший с момента падения ступени ракеты-носителя, можно предполагать, что в первые месяцы после попадания ракетного топлива в окружающую среду, уровень загрязнения поверхностных вод болота НДМА был весьма большим и представлял серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека.

Присутствие указанных ПТ в воде в концентрациях, сопоставимых с прилегающими почвами, является подтверждением их высокой подвижности и способности к миграции с поверхностными и грунтовыми водами, что дополнительно повышает опасность загрязнения мест падения ракетным топливом.

Попадание ракетного топлива в торфяные почвы, характерные для субарктических территорий Российской Федерации, сопровождается активными процессами связывания 1,1-диметилгидразина органическими веществами торфа. Это ограничивает миграцию загрязняющих веществ и способствует долгосрочному поддержанию высоких уровней загрязнения почвы в местах падения отработанных ступеней ракет-носителей. Значимые количества НДМГ и большинства продуктов его трансформации в почвах обнаруживаются на расстоянии не более 10 м от эпицентра падения ступени, уже на расстоянии 100 м загрязнение не наблюдается. Максимальная концентрация НДМГ (240 мг/кг) была обнаружена вблизи воронки и соответствовала 2400-кратному превышению максимально допустимой концентрации даже спустя 11 лет после падения ступени. Наибольшее загрязнение может наблюдаться как в поверхностном слое почвы (0–20 см), так и в следующем за ним горизонте (20–40 см). Метилгидразин, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин, *N,N*-диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также *N,N*-диметилформамид являются основными продуктами превращения НДМГ в торфяной почве. *N,N*-диметилгидразон формальдегида и *N,N*-диметилформамид присутствуют во всех пробах почвы и могут выступать надежными маркерами загрязнения ракетным топливом. Поверхностная вода, отобранная из воронки, образовавшейся в результате падения ступени, содержит четыре продукта превращения НДМГ в заметных концентрациях - 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин, *N,N*-диметилформамид и *N*-нитрозодиметиламин, которые обладают наибольшей подвижностью и способны мигрировать из почвы в природную воду. Концентрация НДМА в воде соответствует 5-кратному превышению ПДК, что может представлять угрозу для экосистем и здоровья человека и требует постоянного мониторинга состояния мест падения независимо от времени, прошедшего после попадания в почву ракетного топлива. Полученные данные имеют большое значение для понимания воздействия ракетно-космической деятельности на окружающую среду в субарктических регионах (Приложение 2).

ГЛАВА 6. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Разработанные и описанные в предыдущих главах подходы и методики ориентированы, в первую очередь, на решение задач селективного и высокочувствительного определения НДМГ и набора важнейших известных продуктов его трансформации в объектах окружающей среды. В то же время, как было показано выше (Глава 1), в последние годы круг идентифицированных азотсодержащих соединений, образующихся в процессах окисления 1,1-диметилгидразина, непрерывно расширялся по мере внедрения в аналитическую практику наиболее современных инструментальных методов исследования. Не смотря на достигнутые в данном направлении успехи, задача максимально полной характеристики компонентного состава продуктов трансформации НДМГ до сих пор далека от решения. Это связано с такими факторами, как вариабельность условий окисления ракетного топлива (окисление кислородом воздуха, применение разнообразных окислителей и катализаторов для детоксикации почв и вод в широком интервале температур), сложность протекающих процессов в системе НДМГ – окислитель, трудности хроматографического разделения исключительно сложных смесей азотсодержащих соединений, образующихся в результате окислительных обработок, ограниченность традиционно используемых методов газовой хроматографии – масс-спектрометрии при исследовании термолабильных и нелетучих соединений. Отдельную проблему представляет собой идентификация минорных продуктов трансформации НДМГ, присутствующих в исследуемых объектах в низких концентрациях, с использованием масс-спектрометров с квадрупольными масс-анализаторами в режиме сканирования спектра, приводящем к потере чувствительности на несколько порядков по сравнению с мониторингом заданных ионов.

Указанные трудности могут быть в значительной степени преодолены за счет использования наиболее информативных методов масс-спектрометрии высокого разрешения с применением времяпролетных масс-анализаторов, а также быстро внедряющихся в практику химического анализа систем с Фурье-преобразованием на основе орбитальных ионных ловушек. Возможности практически непрерывной регистрации полного спектра без потери чувствительности, дискриминации изобарных соединений, а также получения информации об элементных составах всех присутствующих в исследуемом образце аналитов открывают большие перспективы для использования технологий МСВР при изучении процессов трансформации НДМГ.

Развитию данного направления посвящены исследования, результаты которых изложены в настоящей главе. Они охватывают вопросы совершенствования методологии МСВР при исследовании продуктов трансформации НДМГ, расширения круга идентифицированных соединений, изучения путей и особенностей протекания процессов окисления ракетного топлива при действии окислителей различной природы как в природных условиях, так и в технологиях окислительной детоксикации вод и почв.

6.1 Экспериментальная часть

6.1.1 Реагенты и материалы

В работе использовали 1,1-диметилгидразин (98%), приобретенный у компании Sigma-Aldrich (Германия) без дополнительной очистки. НДМГ хранили в атмосфере азота для исключения протекания побочных процессов окисления.

Для приготовления растворов окислителей использовали 30% водный раствор пероксида водорода (особо чистый, Химмед, Россия), перманганат калия (особо чистый, Вектон, Россия), дигидрат натриевой соли ЭДТА железа (III) (х. ч., Вектон, Россия), соль Мора (стандарт-титр, Уралхиминвест, Россия), сульфата меди (II) пентагидрат ($\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich, США). Все растворы были приготовлены с использованием ультрачистой воды Milli-Q.

Водный раствор хлорноватистой кислоты готовили насыщением воды газообразным Cl_2 при 0°C . Хлор получали реакцией соляной кислоты (35–38%, осч, Компонент-Реактив, Россия) с перманганатом калия [241]. Концентрацию активного хлора определяли йодометрическим титрованием [242] непосредственно перед экспериментами по окислению НДМГ.

Диоксид азота синтезировали общеизвестным методом путем растворения металлической меди (х.ч., Нева-Реактив, Россия) в концентрированной (70%) азотной кислоте (ос. ч., Химмед, Россия). Реакцию проводили в стеклянной круглодонной колбе на 250 мл со шлифом и каплеуловителем, выделяющийся газ отводили с помощью силиконовой трубки в приемный сосуд (поглотитель Полежаева), охлаждаемый смесью льда с хлоридом натрия с температурой около -10°C . Полученный жидкий NO_2 (N_2O_4) немедленно использовали для приготовления реакционной смеси.

Стандартные растворы нитрозаминов для градуировки ВЭЖХ-МС системы и получения МС/МС спектров при изучении взаимодействия НДМГ с диоксидом азота готовили из сертифицированного раствора (ЕРА 8270, Supelco, США), содержащего *N*-нитрозодиметиламин, *N*-нитрозометилэтиламин, *N*-нитрозодиэтиламин, *N*-нитрозоди-*n*-

пропиламин, *N*-нитрозодибутиламин, *N*-нитрозодифениламин, нитрозоморфолин, 1-нитрозопирролидин и 1-нитрозопиперидин с концентрацией каждого компонента 2000 мкг/мл.

Метанол марки «LC-MS grade» (J.T. Baker, США) использовали в качестве подвижной фазы для прямого ввода исследуемых образцов в ионный источник масс-спектрометра. Для извлечения аналитов из образцов почвы использовали ацетонитрил (сорт 0, Криохром, Россия).

Для приготовления реакционных смесей использовали свежеприготовленный исходный водный раствор НДМГ ($C = 10000$ мг/л), полученный весовым методом.

6.1.2 Объекты исследования

Исследования проводили на модельных смесях водных растворов 1,1-диметилгидразина с различными окислителями, а также на реальных образцах почв, загрязнённых ракетным топливом.

Восемь стеклянных пробирок объемом 20 мл (табл. 6.1) заполняли 10 мл водного раствора окислителя (примерно 5-кратный избыток относительно НДМГ), 0,20 мл водного раствора катализатора (или воды, если катализатор не применялся) и 1,00 мл исходного раствора НДМГ. Пробирки интенсивно перемешивали для инициирования реакции.

Таблица 6.1. Состав реакционных смесей

Образец	Количество НДМГ (ммоль) / концентрация (мМ)	Окислитель	Количество окислителя (ммоль) / концентрация (мМ)	Катализатор	Количество катализатора (ммоль) / концентрация (мМ)
I	0,167/14,9	O ₂	-	-	-
II	0,167/14,9	O ₂	-	Na[Fe(EDTA)]	0,009/0,804
III	0,167/14,9	H ₂ O ₂	0,882/78,8	-	-
IV	0,167/14,9	H ₂ O ₂	0,882/78,8	Na[Fe(EDTA)]	0,009/0,804
V	0,167/14,9	H ₂ O ₂	0,882/78,8	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	0,009/0,804
VI	0,167/14,9	H ₂ O ₂	0,882/78,8	CuSO ₄	0,009/0,804
VII	0,167/14,9	KMnO ₄	0,835/74,6	-	-
VIII	0,167/14,9	HOCl	0,882/78,8	-	-

Приготовленные реакционные смеси выдерживали при температуре 20 ± 1 °С в темноте в течение 40 сут. Небольшие порции (100 мкл) периодически отбирали для масс-спектрометрического анализа. Интервалы отбора проб составляли: 1) 1 ч в течение первых

4 ч от начала реакции, 2) 24 ч в течение первых 14 сут и 3) 48 ч в течение следующих 26 сут. Для обеспечения воспроизводимости полученных данных каждый эксперимент проводили дважды.

В дополнение к этим реакционным смесям исследовали водный раствор НДМГ (20 мл) с концентрацией 1,00 г/л, который хранили при комнатной температуре в течение трех лет в колбе на 100 мл. Колбу периодически открывали и тщательно перемешивали для насыщения кислородом воздуха (образец IX). Этот образец служил в качестве эталона, характеризующегося существенной глубиной протекания процессов окисления в течение столь длительного периода времени.

Для изучения продуктов взаимодействия 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота (ракетный окислитель) в стеклянную пробирку со шлифом и герметичной пробкой помещали 10 мл свежеприготовленного раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/мл (16,7 мМ) и при помощи предварительно охлажденного шприца добавляли жидкий диоксид азота до концентрации 23 мг/мл (504 мМ), что обеспечивало его ~ 30-кратный избыток по отношению к окисляемому веществу (образец X). Точное количество добавленного NO₂ определяли весовым методом. Полученный раствор тщательно перемешивали и оставляли в защищенном от света месте при комнатной температуре (18–20°C), периодически отбирая пробы объемом 100 мкл для масс-спектрометрического исследования.

В качестве реальных объектов исследования использовали три образца почвы (XI – XIII), отобранные на месте аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» вблизи космодрома Байконур в 2013 году. Они представляют собой типичные казахстанские серо-коричневые пустынные почвы, характеризующиеся низким содержанием гумуса (0,09–0,7%), влажностью не более 8–9% и слабощелочной реакцией водных экстрактов (рН 8,2–9,4).

Образец XI собирали в эпицентре катастрофы с глубины 30–40 см через день после аварии. Общая концентрация НДМГ, определенная методом гидрофильной хроматографии с амперометрическим детектированием (разд. 4.5, [215]) при использовании предварительного извлечения аналита отгонкой с водяным паром из сильнощелочной среды [179], составила 520 ± 20 мг/кг.

Образец XII собирали в эпицентре аварии с глубины 30 – 40 см на следующий день после первой обработки на месте окислительным реагентом (H₂O₂ + Na[Fe(EDTA)]) в соответствии с действующими правилами [100]. Расход реагентов при детоксикации был следующим: 7 л воды, 150 г Na[Fe(ЭДТА)] и 1,4 кг H₂O₂ на 1 м³ почвы.

Образец XIII собирали в том же месте, что и образцы X и XI, через месяц после аварии. В течение этого периода почву неоднократно обрабатывали окислительным реагентом, как описано для образца XII.

Все образцы почвы хранили в герметичных контейнерах в темноте при комнатной температуре.

Образцы почвы подвергали жидкостной экстракции под давлением с использованием экстракционной системы ASE 350 (Dionex, США) в соответствии с процедурой, разработанной ранее (разд. 3.4) [210] и позволяющей проводить высокоэффективную одновременную экстракцию широкого диапазона азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ разных классов.

6.1.3 Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектры регистрировали в диапазоне m/z 50–750 при спектральном разрешении 70 000 FWHM (для m/z 200) с использованием гибридного масс-спектрометра Q Exactive Plus (Thermo Scientific, USA) с орбитальной ионной ловушкой и ионным источником IonMax HESI II в режиме положительной электрораспылительной ионизации (ЭРИ+). ВЭЖХ система LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония), состоящая из хроматографического насоса LC-30AD, вакуумного дегазатора DGU-5 и автосамплера SIL-30AC, использовалась для подачи исследуемых образцов (1,0 мкл) в источник ионов с потоком метанола (200 мкл/мин) без предварительного хроматографического разделения. Каждый образец вводили и анализировали, по меньшей мере, дважды.

Для каждого образца накапливали и усредняли не менее десяти масс-спектров с дальнейшим вычитанием фонового сигнала подвижной фазы. Использовали режим автоматической регулировки усиления (AGC) с целевым значением заполнения квадрупольной ионной ловушки (C-Trap), равным 10^5 .

Для обеспечения максимальной интенсивности сигналов анализируемых веществ в масс-спектрах использовали оптимальные параметры источника ионов, установленные в результате предварительных экспериментов: напряжение на капилляре ЭРИ 3,5 кВ; скорости потока распыляющего, осушающего и газа-завесы (N_2) – 30, 8 и 3 у.е., соответственно; температура линии десольватации 320°C; температура источника ионов 120°C; величина радиочастотного напряжения на S-линзе 55 у.е.

Калибровку шкалы масс проводили с использованием калибровочной смеси Calmix (Thermo Scientific, США). *N,N*-диметилформамид и ацетон использовали в качестве дополнительных стандартов для повышения точности измерений m/z в области малых масс (m/z 50–100).

Тандемные масс-спектры выбранных ионов-предшественников получали при энергии соударений 20–30 эВ. В качестве газа для соударений использовали азот.

Управление масс-спектрометром, сбор и обработку получаемых данных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur (Thermo Scientific, США). При определении элементного состава соединений, соответствующих пикам в масс-спектрах, допустимое относительное отклонение рассчитанной точной массы от измеренной составляло 5 ppm. Для фильтрации и обработки полученных массивов данных, а также для процедуры деизотопинга (исключение изотопных пиков ^{13}C и ^{15}N) использовали программное обеспечение Microsoft Excel 2013 и mMass 5.5.0. Учитывая ограниченный динамический диапазон масс-спектрометра (5000:1), пики с относительными интенсивностями (I) менее 0,1% исключались из рассмотрения.

Для выполнения работ по масс-спектрометрии изотопного обмена 10 мкл образца III добавляли к 200 мкл D_2O . Полученный раствор выдерживали один час для обмена подвижных атомов водорода в продуктах трансформации НДМГ на дейтерий. После этого раствор вводили в ионный источник масс-спектрометра при помощи шприцевого насоса со скоростью 10 мкл/мин. Для исключения возможных помех от примесей, присутствующих в растворителе, перед экспериментом записывали масс-спектр смеси воды с оксидом дейтерия того же состава. Данный спектр использовали для вычитания из спектра исследуемого образца продуктов окисления НДМГ. Для ионов с наибольшей интенсивностью пиков в масс-спектрах аналитов проводили целевой поиск дейтерированных производных с появлением пиков, отстоящих на величину $\Delta m/z = 1,0063 \pm 0,0003$ (разница атомных масс дейтерия и водорода).

Для мониторинга процессов окисления НДМГ и сравнения масс-спектров высокого разрешения промежуточных и конечных продуктов, образованных под действием различных окислителей, применяли метод анализа главных компонент (РСА) с использованием программного обеспечения Marker View 1.1 (ABSciex, Канада). После деизотопинга масс-спектры, представленные в табличном формате (интенсивность пика - m/z), выравнивали перед дальнейшей обработкой с допустимым отклонением в положении пика 5 ppm. Поскольку более интенсивные пики характеризуются большим отношением сигнал/шум, использовали метод нормализации Парето, обеспечивающий мажорным компонентам дополнительный вес без их абсолютного доминирования в РСА.

Хроматомасс-спектрометрическое определение нитрозаминов в образце X проводили с использованием квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра TripleTOF 5600+ (ABSciex, Конкорд, Канада), оснащенного источником ионизации электрораспылением TurboIon Spray. Хроматографическое разделение осуществляли на

обращенно-фазовой колонке с повышенным удерживанием полярных аналитов [194, 243] Zorbax SB Aqua (Agilent, Санта-Карла, США), 150×2,1, 1,8 мкм, при температуре 40°C с использованием ВЭЖХ системы LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония), состоящей из двух насосов LC-30AD, автосамплера SIL-30A и термостата колонок СТО-20А. В качестве подвижной фазы использовали смеси воды (А) и метанола (Б) с добавкой 0,1% НСООН в градиентном режиме. Программа градиента: 0–5 мин. 2% Б, с 5 по 30 мин. повышение доли Б до 100%, 30–35 мин. 100% Б. Скорость подачи подвижной фазы составляла 0,3 мл/мин. Объем вводимой пробы – 10 мкл.

Детектирование осуществляли по выбранным ионам $[M+H]^+$ нитрозаминов с m/z 75,0553 (*N*-нитрозодиметиламин), 89,0709 (*N*-нитрозометилэтиламин), 103,0866 (*N*-нитрозодиэтиламин), 131,1179 (*N*-нитрозоди-*n*-пропиламин), 159,1492 (*N*-нитрозодибутиламин), 199,0866 (*N*-нитрозодифениламин), 117,0659 (нитрозоморфолин), 115,0866 (1-нитрозопиперидин), 101,0709 (1-нитрозопирролидин). Ширина диапазона детектируемых масс составляла 5 мДа. Для каждого из указанных ионов-прекурсоров записывали МС/МС спектры с энергией соударения 30 эВ. В качестве газа для соударений использовали азот. Градуировку системы проводили по стандартным растворам нитрозаминов в диапазоне концентраций 100–50000 мкг/л (для *N*-нитрозодибутиламина и *N*-нитрозодифениламина 1–1000 мкг/л).

Обработку полученных результатов проводили с использованием программного обеспечения MultiQuant и LibraryView (АВ Sciex, Канада).

Анализ газовой фазы в образце X проводили методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с использованием ГХ-МС системы QP-2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Разделение проводили на колонке НР-5ms, 30 м × 0,25 мм (Agilent, США). Отбор пробы осуществляли газоплотным шприцем непосредственно над поверхностью раствора при доступе воздуха.

6.2. Характеристика продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с пероксидом водорода

Выбранный метод ионизации аналитов обеспечивает образование исключительно однозарядных ионов (протонированных молекул). В масс-спектре исходного свежеприготовленного раствора несимметричного диметилгидразина (рис. 6.1) доминирует пик с m/z 61,0761, соответствующий протонированной ($[M+H]^+$) молекуле НДМГ. Кроме него, имеется заметный ($I = 1\%$) сигнал иона $[C_3H_{11}N_2]^+$, связанный с примесью триметилгидразина. Обнаруживаются также и единичные пики других примесей с относительной интенсивностью менее 0,1%.

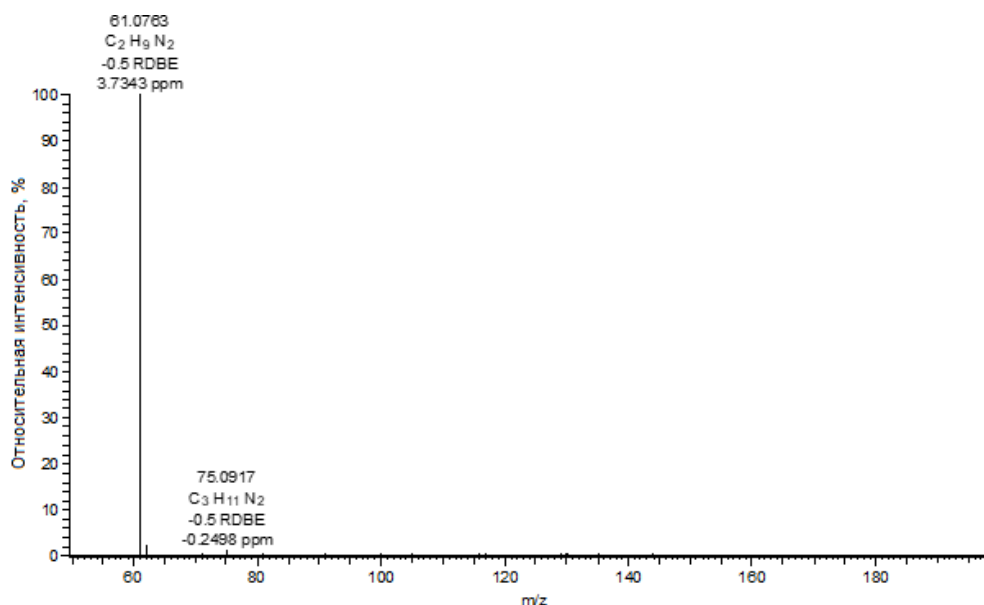


Рисунок 6.1. Масс-спектр свежеприготовленного водного раствора 1,1-диметилгидразина

На первом этапе было изучено взаимодействие несимметричного диметилгидразина с наиболее распространенным окислителем - пероксидом водорода. Масс-спектр реакционной смеси, полученный через 45 дней после смешения реагентов, представлен на рис. 6.2.

Очевидно, что важнейшие продукты окисления имеют молекулярные массы менее 150 Да, при этом в области m/z 50–150 наблюдается порядка 25 пиков азотсодержащих соединений с относительной интенсивностью (I) выше 1%, основным из которых является пик иона $[C_3H_6N_3]^+$ с m/z 84,0555, соответствующий 1-метил-1*H*-1,2,4-триазолу. Понижение порогового значения относительной интенсивности до 0,1% позволяет зарегистрировать около 100 пиков, не выходя за пределы динамического диапазона масс-спектрометра. Общее количество надежно детектируемых пиков (исключая изотопные) достигает нескольких сотен, при этом они группируются в кластеры вблизи целочисленных значений m/z (рис. 6.2, вставка), разрешение которых невозможно при использовании квадрупольных масс-анализаторов [244].

Учитывая возможность образования изомеров с идентичными брутто-формулами, нами использован подход к дискриминации таких соединений по числу подвижных атомов водорода (в аминных, амидных, гидроксильных группах), легко подвергающихся изотопному обмену в среде оксида дейтерия. Результаты исследования для наиболее интенсивных пиков и поиска в базе данных ChemSpider, представленные в табл. 6.2, показывают, что подавляющему большинству ионов с определенным элементным составом соответствует два и более соединений различных классов, при этом к известным продуктам

окисления НДМГ может быть отнесено не более трети обнаруженных соединений. Особенно наглядно это выглядит для не описанных ранее в литературе продуктов с брутто-формулой $C_4H_8N_4$, образующих при протонировании ионы с m/z 113,0821, представленные четырьмя вариантами структур с различным количеством лабильных атомов водорода. В такой ситуации надежная идентификация соединений по данным об их активированной соударениями диссоциации на основе tandemных масс-спектров становится невозможной без предварительного хроматографического разделения изомеров. Последнее, в свою очередь, также представляется трудноразрешимой задачей, принимая во внимание, что число компонентов в исследуемом растворе (с учетом изомеров) может приближаться к тысяче [244].

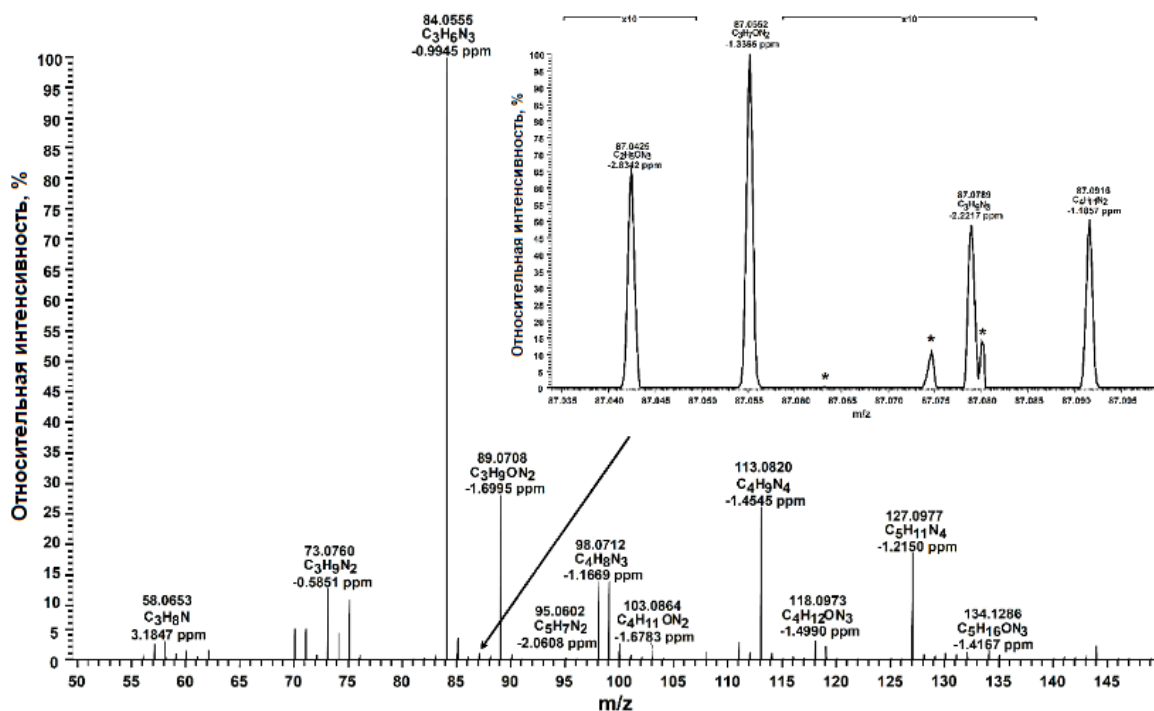


Рисунок 6.2. Масс-спектр конечных продуктов взаимодействия НДМГ с H_2O_2 (продолжительность реакции 40 сут.). Звездочками отмечены изотопные пики

Исключительное многообразие образующихся продуктов косвенно указывает на определяющую роль радикальных реакций в механизме окисления НДМГ. Очевидно, он включает образование на начальной стадии взаимодействия 1,1-диметилгидразина с окислителем набора радикальных частиц, которые, сочетаясь между собой, способны давать набор азотсодержащих продуктов трансформации. Последние, вступая во вторичные взаимодействия с окислителем, в свою очередь генерируют радикальные частицы и, как следствие, крайне широкий круг промежуточных и конечных продуктов окисления,

включающий весьма сложные структуры. Данный вывод согласуется с литературными данными (Глава 1) об образовании и важной роли радикалов (в том числе алкильных) в механизмах превращения НДМГ при воздействии различных окислителей. Предположительная схема генерации радикалов на начальном этапе окисления НДМГ пероксидом водорода представлена на рис. 6.3.

Уникальное разнообразие продуктов трансформации НДМГ позволяет рассматривать их смеси как сложные объекты, что диктует необходимость применения для исследования процессов окислительной трансформации НДМГ методов масс-спектрометрии высокого разрешения, основанных на характеристике химического состава сложного объекта в целом (построения «образов» объекта) с применением хемометрических подходов, аналогичных используемым в петролеомике [245, 246].

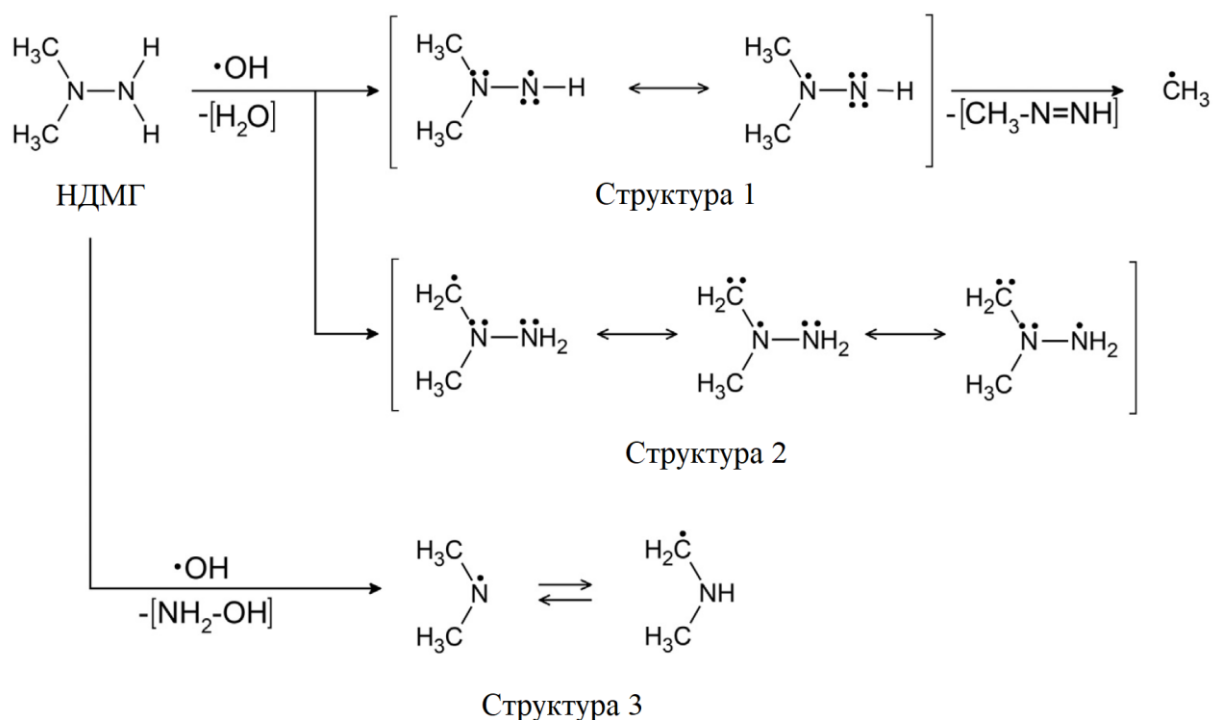


Рисунок 6.3. Схема образования реакционноспособных радикалов при взаимодействии НДМГ с пероксидом водорода

6.3 Динамика процесса окисления НДМГ пероксидом водорода

Число присутствующих в системе продуктов окисления и, соответственно, количество пиков в масс-спектре быстро возрастает во времени, достигая максимума (225 пиков) при продолжительности реакции 4–7 сут. (рис. 6.4). По истечении данной фазы число пиков медленно снижается на протяжении всего исследованного временного периода (до 45 сут. от начала реакции). Указанная динамика прослеживается не только для продуктов трансформации НДМГ в целом, но также для обоих классов образующихся

соединений, различающихся по элементному составу – кислородсодержащих (CHNO) и не содержащих кислорода (CHN). Примечательно, что на начальной стадии в системе преобладают продукты окисления, относящиеся к CHN классу, в то время как доля кислородсодержащих соединений нарастает после 7 сут, и достигает практически постоянной величины (около 50%) в конце реакции. Данный эффект особенно выражен для наиболее интенсивных пиков ($I > 1\%$). Прохождение реакции через две стадии подтверждается и динамикой изменения молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции. Среднечисловая молекулярная масса M_n (определенная на основе данных по интенсивностям пиков соединений с различными массами) на протяжении исследованного периода времени изменилась с 60 Да (НДМГ) до 92 Да пройдя через максимум (104 Да) спустя 7 сут. от начала реакции, что практически повторяет картину изменения количества пиков в масс-спектре.

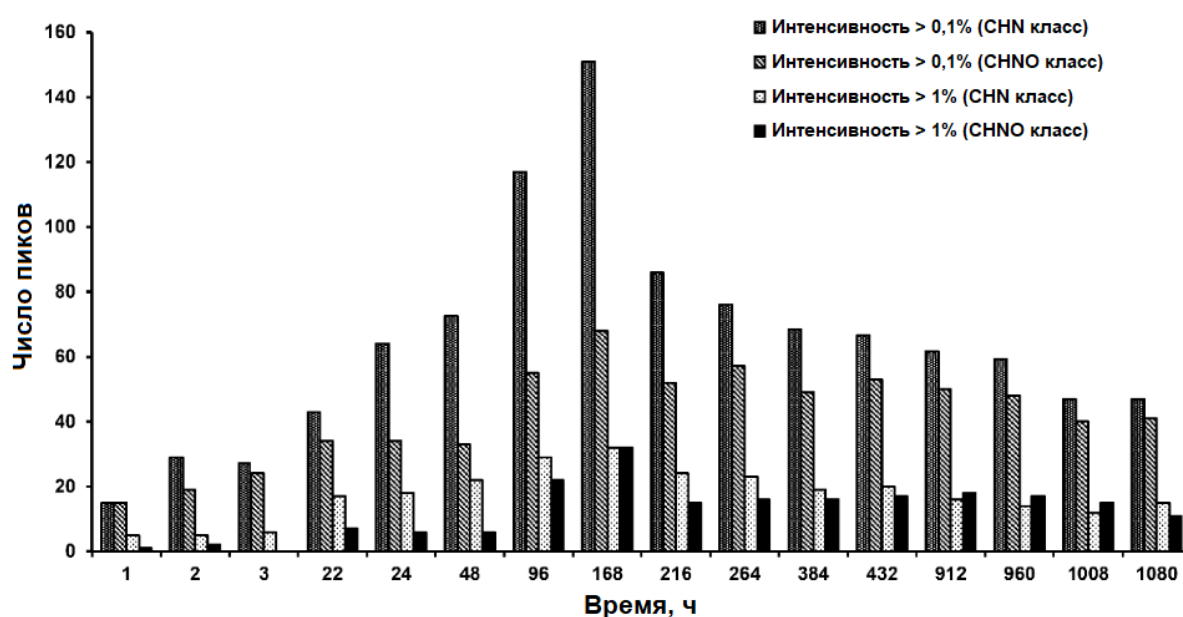


Рисунок 6.4. Зависимость количества пиков азотсодержащих соединений в масс-спектрах реакционной смеси от продолжительности реакции окисления НДМГ пероксидом водорода

Это позволяет предполагать, что на начальном этапе за счет наличия в системе большого количества свободных радикалов происходит образование достаточно сложных неустойчивых соединений, подвергающихся далее перегруппировке и распаду до более стабильных структур, а также вторичным процессам окисления с образованием кислородсодержащих продуктов.

Таблица 6.2. Элементные составы и предположительная идентификация конечных продуктов трансформации НДМГ по данным масс-спектрометрии изотопного обмена

Элементный состав	<i>m/z</i> для [M+H] ⁺ найденный	<i>m/z</i> для [M+H] ⁺ расчётный	Ошибка, ppm	<i>m/z</i> для [M+D] ⁺ (в D ₂ O)	Интенсивность	Число подвижных атомов Н	Предполагаемое соединение
C ₂ H ₃ N ₃	70,04000	70,03997	0,41	71,0463	100	0	Азидоэтен
				72,0525	2,2	1	<i>1,2,4-Триазол</i>
C ₃ H ₆ N ₂	71,06042	71,06037	0,60	72,0667	100	0	<i>Диметилцианомид</i>
							<i>4,5-Дигидро-3Н-пиразол</i>
C ₃ H ₇ N ₂	73,07602	73,07602	-0,07	74,0823	1,1	0	<i>Диметилгидразон формальдегида</i>
				75,0886	100	1	<i>N,N'</i> -Диметилимидоформаид
C ₃ H ₇ ON	74,06003	74,06004	-0,10	75,0663	100	0	<i>Диметилформамид</i>
				76,0725	1,4	1	<i>N</i> -Этилформамид, (Метиламино)ацетальдегид
C ₂ H ₆ ON ₂	75,05526	75,05529	-0,42	76,0615	100	0	<i>НДМА</i>
				77,0677	1,0	1	<i>N</i> -Нитрозоэтанамин
				78,0740	1,0	2	Метилгидразид муравьиной кислоты
C ₃ H ₉ ON	76,07563	76,07569	-0,74	77,0819	3,0	0	Триметилгидроксиламин
				78,0882	100	1	Диметиламинометанол
				79,0944	40,7	2	<i>N</i> -гидрокси-1-пропанамин, <i>N</i> -метилэтаноламин
				85,0618	100	0	<i>1-Метил-1,2,4-триазол</i>
C ₃ H ₅ N ₃	84,05556	84,05562	-0,74	86,0680	2,5	1	<i>3- Метил-1Н-1,2,4-триазол</i>
				90,0771	19,7	0	<i>N</i> -Метил- <i>N</i> -нитрозоэтанамин
C ₃ H ₈ ON ₂	89,07082	89,07094	-1,33	91,0834	100	1	<i>Диметилгидразид муравьиной кислоты</i>
				92,0896	1,1	2	<i>N'</i> -Метилацетогидразид, 1,1-Диметилмочевина
				99,0774	100	0	<i>Диметилтриазолы, 1-Этил-1Н-1,2,4-триазол</i>
				100,0837	9,6	1	(<i>2Z</i>)-(Диметилгидразоно)ацетонитрил
C ₄ H ₇ N ₃	98,07119	98,07127	-0,88	100,0727	100	0	<i>2,5-Диметилтетразол</i>
				101,0790	1,4	1	<i>N</i> -Метил-4Н-1,2,4-триазол-4-амин
				102,0852	1,8	2	<i>Метилтриазоламины</i>
				102,0771	100	0	<i>Моно-диметилгидразон глиоксалия</i>
C ₄ H ₈ ON ₂	101,07083	101,07094	-1,04	104,0928	100	0	Диэтилнитрозамин
				105,0990	9,0	1	<i>N</i> -Нитрозобутиламин, Диметилацетогидразид
C ₄ H ₁₀ ON ₂	103,08638	103,08659	-2,00	106,1053	3,5	2	Метилгидразид пропионовой кислоты
				114,0884	100	0	Диметилдигидротетразины
C ₄ H ₈ N ₄	113,08201	113,08217	-1,44	115,0946	72	1	<i>2,4-Диметил-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-имин</i>
							2-Циано-1,1-диметилгуанидин
				116,1009	52	2	4-Гидразино-1-метил-1Н-пиразол, 3-Метил-2,5-
				117,1071	1,6	3	дигидро-1,2,4-триазин-5-амин
C ₅ H ₁₀ N ₄	127,09773	127,09782	-0,73	128,1040	6,4	0	Триметилтриазоламины
				129,1103	100	1	3-Циано-1,1,2-Триметилгуанидин

Курсивом отмечены соединения, описанные ранее в литературе как продукты трансформации НДМГ

Применение метода анализа главных компонент (РСА) для мониторинга изменения масс-спектров реакционной смеси во времени [247] позволило выявить различия в составе промежуточных и конечных продуктов реакции, а также установить наиболее характерные интермедиаты. Для решения этой задачи оказалось достаточным рассмотрение двух главных компонент (PC1 и PC2), которые в сумме характеризуют 83% наблюдаемых изменений. Полученные для них диаграммы счетов и нагрузок представлены на рис. 6.5.

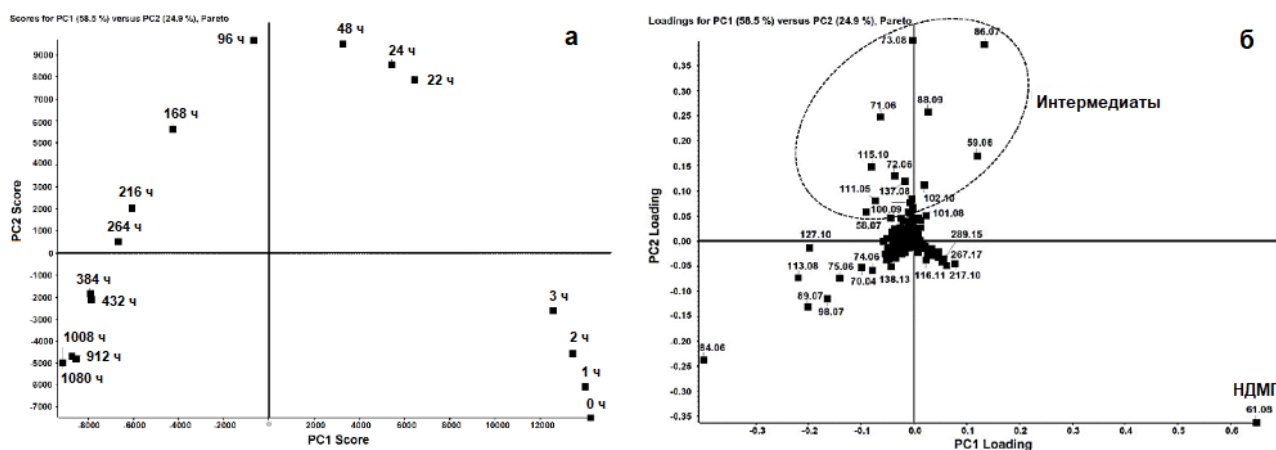


Рисунок 6.5. Графики счетов (а) и нагрузок (б) при мониторинге реакции окисления НДМГ пероксидом водорода методом анализа главных компонент

Очевидно, что во временном интервале 22–264 ч, характеризующемся быстрым снижением концентрации НДМГ, наблюдается значительное количество соединений, содержание которых в конце реакции резко снижается, либо они вообще не обнаруживаются (рис. 6.5 б). Важнейшие из них, дающие наиболее интенсивные пики в масс-спектрах, сведены в табл. 3. Примечательно, что среди них лишь одно соединение, дающее ион $[C_3H_9N_3]^+$ с m/z 88,0868, соответствует уже известному продукту трансформации – 1,1-диметилгуанидину.

Среди основных промежуточных продуктов выделяются также два соединения ($C_3H_6N_2$ и $C_3H_8N_2$), ионы $[M+H]^+$ которых с m/z 71,0604 и 73,0760 дают интенсивные сигналы в масс-спектрах конечных продуктов реакции. Согласно данным табл. 2, они могут быть отнесены соответственно к диметилцианамиду и диметилгидразону формальдегида, схема образования которых была предложена в литературе [26].

По данным графика счетов (рис. 6.5 а), после 30 сут. от начала реакции изменения в масс-спектрах реакционной смеси становятся незначительными, что хорошо согласуется с данными по количеству пиков (рис. 6.4). Описанные закономерности прослеживаются и на кинетических кривых для НДМГ и продуктов его окисления, представленных на рис. 6.6.

Отмеченная двухстадийность процесса находит выражение в смене порядка реакции, который близок к двум на начальном отрезке времени (до 200 ч) и при дальнейшем протекании реакции достигает единицы. Этот факт является дополнительным подтверждением смены механизма процесса трансформации НДМГ от непосредственного окисления исходного реагента с образованием множества интермедиатов к их вторичным превращениям в наиболее стабильные конечные продукты.

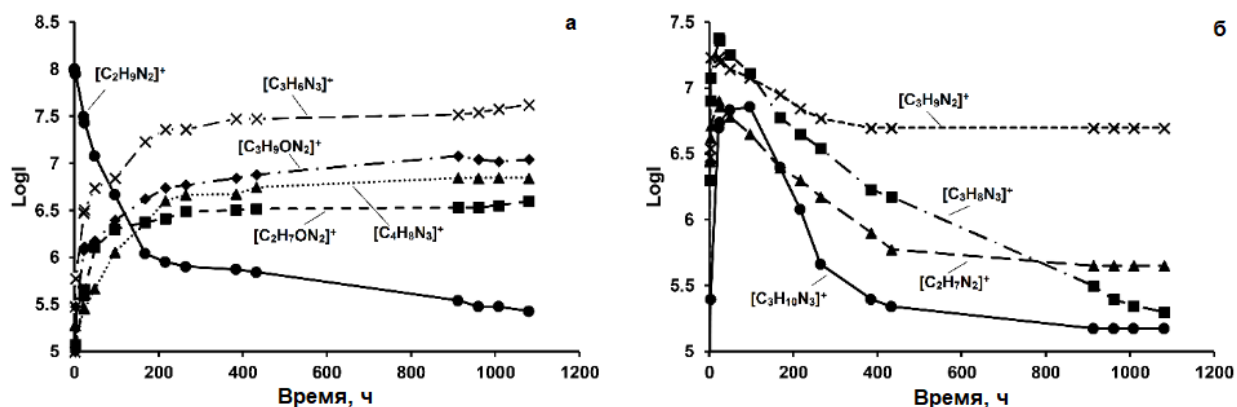


Рисунок 6.6. Кинетические кривые для НДМГ, конечных (а) и промежуточных (б) продуктов реакции окисления 1,1-диметилгидразина пероксидом водорода

6.4 Элементный состав продуктов трансформации НДМГ

Определение элементных составов ионов, соответствующих пикам в масс-спектрах, позволило показать, что в ходе окисления 1,1-диметилгидразина образуются соединения, содержащие от 1 до 10 атомов азота (n) и отличающиеся степенью ненасыщенности (RDBE) (рис. 6.7).

Наиболее интенсивные сигналы в масс-спектре промежуточных продуктов трансформации дают соединения, содержащие от 1 до 5 атомов азота и характеризующиеся величинами RDBE от 0 до 4 (рис. 6.7а, область I). Нижняя граница этой области соответствует алифатическим соединениям (алкиламины, алкилгидразины). Особого внимания заслуживает верхняя граница, представляющая прямую линию, соответствующую приросту величины RDBE на единицу при введении в структуру продуктов трансформации каждого последующего атома азота. Элементные составы важнейших соединений, лежащих на этой прямой, позволяют предположить, что наблюдаемая картина обусловлена циклизацией реакционноспособных интермедиатов и формированием следующих наиболее устойчивых классов соединений: имины, пиперидины, пирролидины ($n=1$, RDBE=1); дигидропиразолы, дигидроимидазолы ($n=2$, RDBE=2); триазолы ($n=3$, RDBE=3); аминотриазины и тетразины ($n=4$, RDBE=4).

Весьма интересным представляется также наличие на рис. 6.7а области II, отвечающей сильно ненасыщенным структурам с относительно большой молекулярной массой (150 – 200 Да), величина RDBE которых составляет 8 – 12. Тем не менее, эту область образуют в основном малоинтенсивные пики ($I < 1\%$) в масс-спектре. Исключением являются несколько пиков соединений, содержащих 1 или 2 атома азота, например, $C_{11}H_7O_2N$ (RDBE=9).

На диаграмме финальных продуктов трансформации (Рисунок 6.7 б) область, соответствующая сильно ненасыщенным структурам, исчезает. Область I при этом сохраняется, теряя, тем не менее, соединения с большим количеством атомов азота. Этот факт наглядно иллюстрирует отмеченную тенденцию к снижению сложности образующихся продуктов на второй стадии протекания реакции окисления НДМГ.

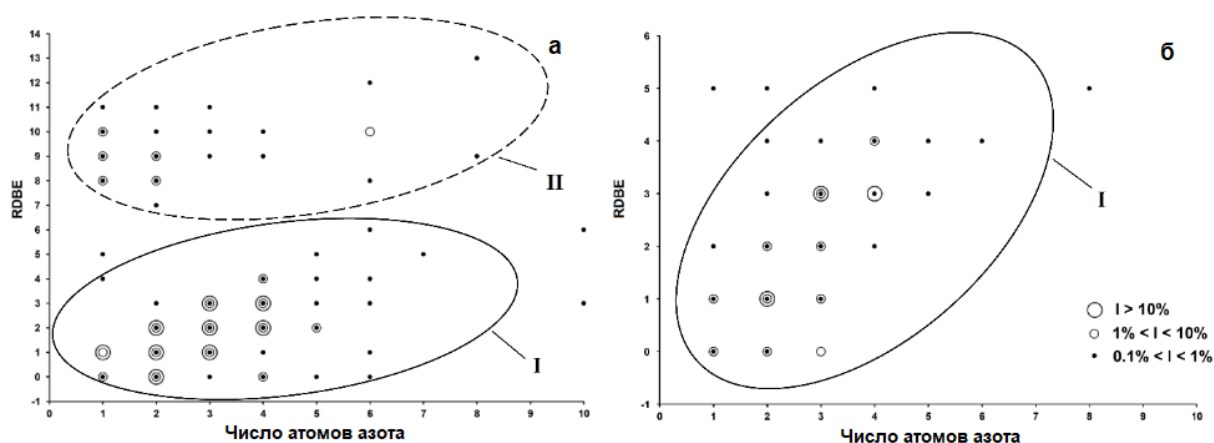


Рисунок 6.7. Диаграммы N/RDBE для промежуточных (а) и конечных (б) продуктов взаимодействия НДМГ с H_2O_2

Для наиболее полной характеристики промежуточных и конечных продуктов окисления 1,1-диметилгидразина могут быть использованы трехмерные диаграммы ван Кревелена [245] в координатах Н/С, О/С и N/С, представленные на рис. 6.8.

На диаграмме, соответствующей составу реакционной смеси спустя 4 сут. с момента начала взаимодействия (рис. 6.8 а,б), можно выделить три области. Первая (N/C = 0,1–0,3, H/C = 0,1–1,2, O/C = 0,0–0,3) включает наиболее ненасыщенные структуры СНN-класса либо соединения с малым содержанием кислорода. Вторая область (N/C = 0,3–1,0, H/C = 2,0–4,0, O/C = 0,0–0,3), в которой также преобладают бескислородные соединения, отличается высокой степенью насыщенности и существенно большим содержанием азота. Она представлена наибольшим количеством соединений, среди которых находится и исходный 1,1-диметилгидразин. Третья, достаточно обширная область соответствует

сильно окисленным промежуточным продуктам с малой степенью ненасыщенности ($N/C = 0,4-0,8$, $H/C = 2,0-4,0$, $O/C = 0,5-1,6$). Средний элементный состав промежуточных продуктов окисления НДМГ с учетом соотношений интенсивностей пиков и среднечисловой молекулярной массы может быть выражен брутто-формулой $C_{4,3}H_{8,6}O_{0,3}N_{2,7}$ (RDBE = 2,35).

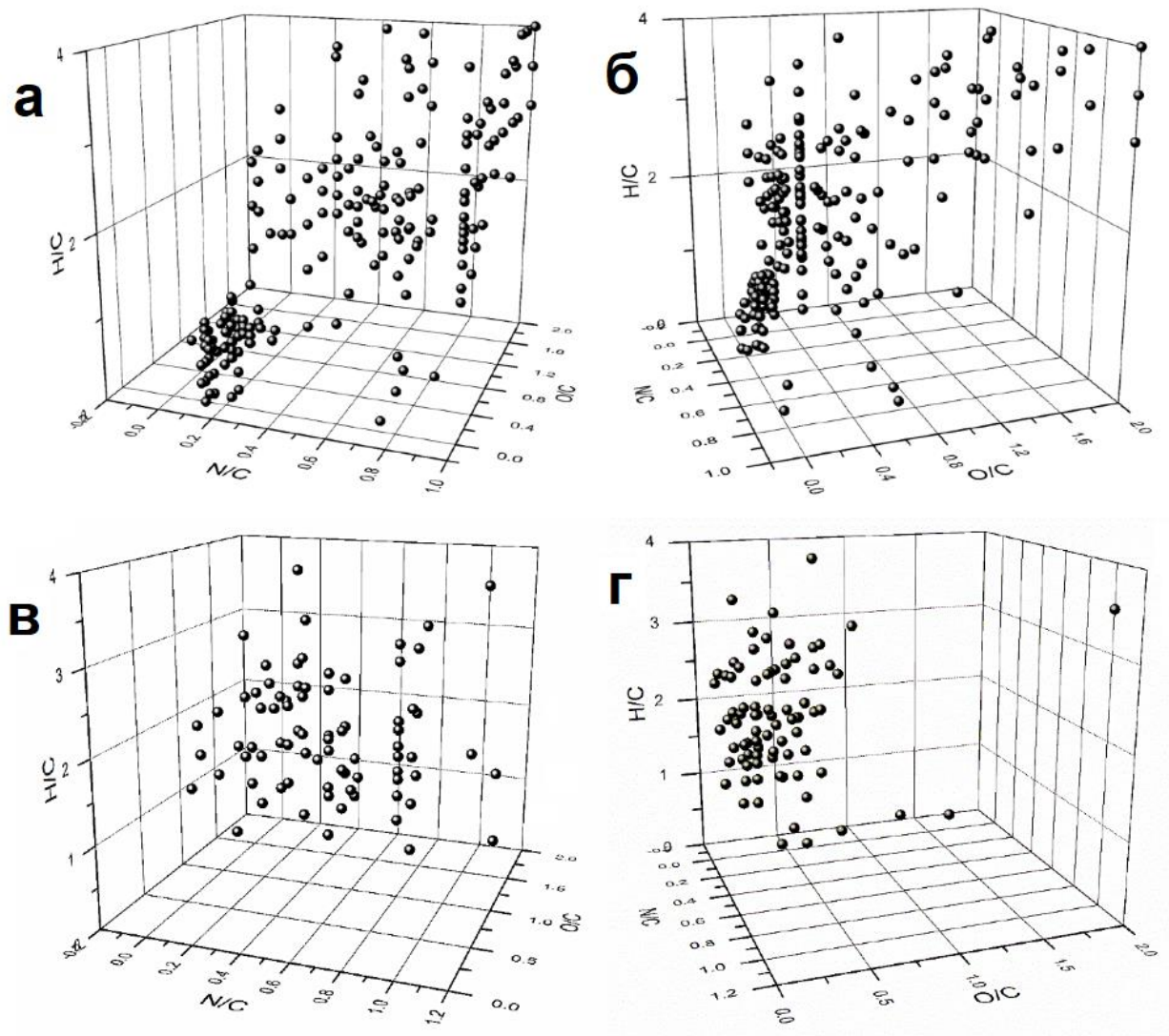


Рисунок 6.8. Трехмерные диаграммы ван Кревелена для промежуточных (а и б) и конечных (в и г) продуктов окисления 1,1-диметилгидразина пероксидом водорода

В ходе реакции картина на диаграмме ван Кревелена претерпевает сильные изменения (рис. 6.8 в, г). Отмеченные области на диаграмме исчезают и конечные продукты группируются в достаточно ограниченном диапазоне элементных соотношений: $N/C = 0,1-1,1$, $H/C = 1,5-3,5$, $O/C = 0,0-0,5$. В этой же области находится и важнейший стабильный продукт трансформации НДМГ – 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол ($C_3H_5N_3$). Средний элементный

состав характеризуется формулой $C_{3,3}H_{7,7}O_{0,4}N_{2,8}$ (RDBE = 1,80), которая хорошо отражает накопление кислородсодержащих соединений при снижении ненасыщенности продуктов реакции и согласуется с данными рис. 6.4 и 6.5 [244].

6.5 Общая характеристика реакций взаимодействия несимметричного диметилгидразина с различными окислителями

Разработанная методология характеристики продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на примере взаимодействия с пероксидом водорода была применена для изучения процессов окисления ракетного топлива различными окислительными реагентами - перманганатом калия, пероксидом водорода (в том числе в присутствии ионов железа и меди в качестве катализаторов), кислородом воздуха, хлорной водой. Уже через 1 ч после начала реакции окисления (первый отбор образцов) масс-спектры характеризуются наличием ионов нескольких десятков продуктов превращения с относительной интенсивностью более 0,1%.

Со временем число пиков азотсодержащих соединений в реакционной смеси продолжает быстро увеличиваться (рис. 6.9) в течение 7–14 дней и достигает 200–250 для некоторых реагентов [248].

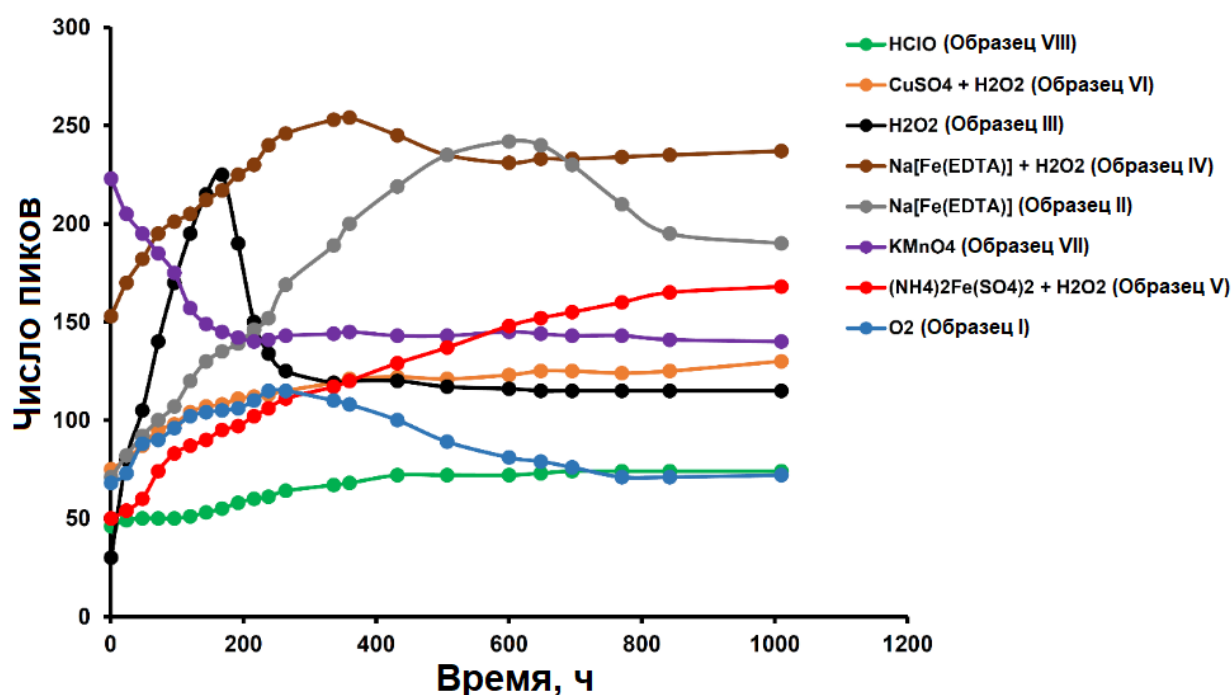


Рисунок 6.9. Изменение количества пиков азотсодержащих продуктов превращения НДМГ ($I > 0,1\%$) при взаимодействии с различными окислителями

При окислении НДМГ H_2O_2 , $KMnO_4$, а также O_2 и H_2O_2 в присутствии $Na[Fe(ЭДТА)]$ число интенсивных ионов в масс-спектрах, соответствующих продуктам трансформации, проходит ярко выраженный максимум с последующим уменьшением количества продуктов превращения. Этот эффект уже был описан выше (разд. 6.3) при изучении взаимодействия 1,1-диметилгидразина с пероксидом водорода. Следует отметить, что минимальное количество продуктов окисления образуется при взаимодействии с кислородом воздуха и водным раствором хлора, для которого даже через 40 дней были обнаружены значительные остаточные количества непрореагировавшего НДМГ (относительная интенсивность пика составляет 100% и 15%, соответственно) в реакционных смесях.

Важно отметить, что масс-спектры всех реакционных смесей после 40 дней взаимодействия характеризуются суммарными абсолютными интенсивностями пиков того же порядка, что и интенсивность пика НДМГ в исходном растворе. Даже с учетом возможных различий в эффективности ионизации образующихся продуктов окисления это свидетельствует о превращении значительной части НДМГ в потенциально опасные продукты при выбранных условиях и ставит под сомнение принятые схемы детоксикации с использованием реагентов, которые предполагают полное превращение ракетного топлива в азот, углекислый газ и воду [79, 249].

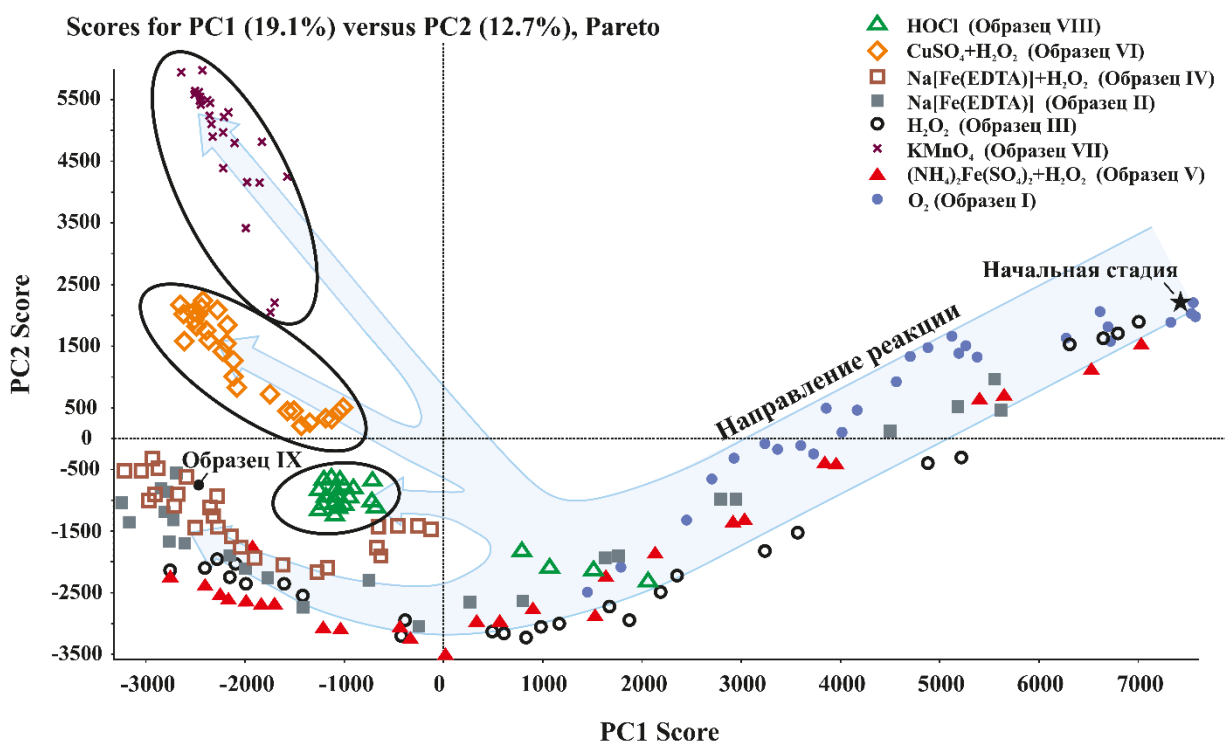


Рисунок 6.10. График счетов для сравнения путей превращения НДМГ под действием различных окислителей методом анализа главных компонент

Для оценки специфичности действия различных окислителей, масс-спектры реакционных смесей за все время реакции сравнивали с использованием метода анализа главных компонент (РСА) [247]. На полученном графике счетов (рис. 6.10) в координатах двух основных компонент (РС1 и РС2) области, отвечающие масс-спектрам конечных продуктов окисления НДМГ в системах II – V, практически совпадают с положением образца IX, представляющий собой водный раствор НДМГ, контактирующий с воздухом в течение трех лет. Это указывает на близость путей окислительного превращения 1,1-диметилгидразина для большинства используемых окислителей и кислорода воздуха, несмотря на значительные различия в скоростях реакции. Исключением являются HOCl , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{2+}$ и, в наибольшей степени, KMnO_4 (образцы VIII, VI и VII, соответственно), дающие наборы азотсодержащих продуктов окисления, которые значительно отличаются как друг от друга, так и от образца IX. Примечательно, что эти окислители характеризуются максимальными скоростями реакции – уже в первые часы взаимодействия с НДМГ состав реакционных смесей оказывается близким к конечному. Именно высокая скорость образования радикалов и, следовательно, их высокая концентрация в растворе могут обеспечить образование определенного набора продуктов за счет увеличения вероятности рекомбинации образующихся радикалов.

Достоверность данных о количестве продуктов, образующихся в ходе реакции, и их элементном составе наглядно подтверждается сравнением масс-спектров, полученных для одного и того же анализируемого образца (повторные инъекции в масс-спектрометр) и для повторно приготовленных реакционных смесей. Даже в последнем случае максимальное расхождение в количестве обнаруженных пиков не превышало 5%, их вариации относительных интенсивностей оказались незначительными по сравнению с изменениями во время реакции при использовании различных окислителей / катализаторов. Это связано с чрезвычайно низким уровнем шума в масс-спектрах Фурье, полученных с использованием орбитальных ионных ловушек, и их широким динамическим диапазоном [250].

6.6 Продукты окислительного превращения НДМГ при взаимодействии с различными окислителями

Данные об элементном составе конечных продуктов окислительного превращения НДМГ свидетельствуют об образовании более 300 соединений, относящихся к классам CHN и CHNO . Интересно, что соотношение числа соответствующих пиков в масс-спектрах меняется незначительно в зависимости от типа окислителя и во всех случаях близко к 1:1 (рис. 6.11 а). Иная картина наблюдается при рассмотрении общей абсолютной

интенсивности пиков (рис. 6.11 б), в которой вклад класса CHN является определяющим и составляет в среднем 75%.

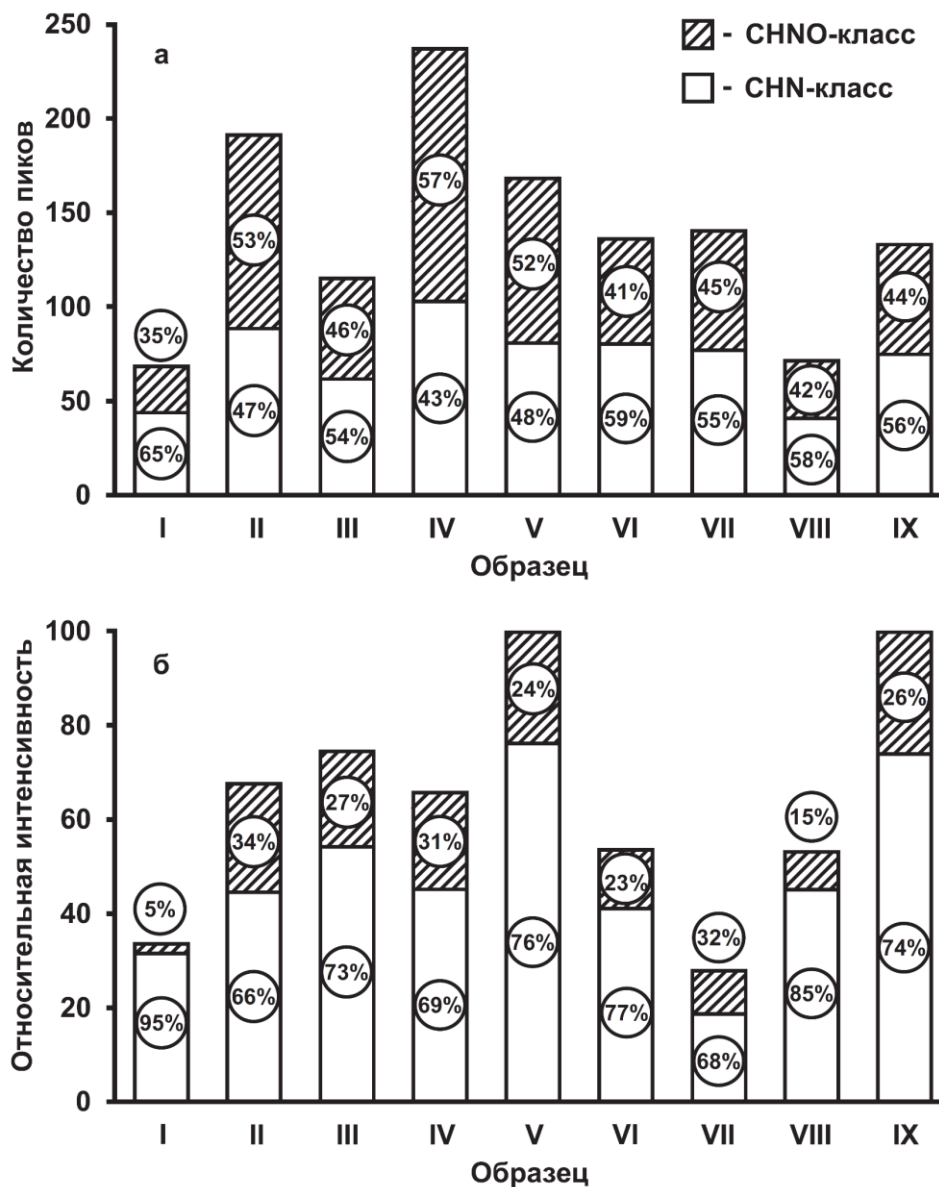


Рисунок 6.11. Количество пиков (а) азотсодержащих продуктов превращения НДМГ и их суммарные интенсивности (б) в масс-спектрах реакционных смесей через 40 дней после начала реакции

Минимальное количество кислородсодержащих продуктов образуется при взаимодействии с HOCl (15%), а максимальное - с кислородом в присутствии комплексоната железа (34%).

Сравнение масс-спектров конечных продуктов окисления методом РСА (рис. 6.12) позволило выделить продукты превращения UDMH, общие для разных окислителей (область, близкая к начальной точке на графике нагрузок), а также специфичные для

определенных систем реагентов (точки, удаленные от начала координат). Надежная масс-спектрометрическая идентификация компонентов таких сложных смесей чрезвычайно затруднена из-за присутствия изобарных и изомерных ионов, сложности их хроматографического разделения и отсутствия коммерчески доступных стандартных образцов. Несмотря на это, очень важная информация о составе продуктов окисления НДМГ была получена на основе их элементного состава и имеющихся литературных данных (табл. 6.3). Для некоторых продуктов с интенсивными пиками и минимальными помехами от изобарных ионов надежность идентификации была повышена путем анализа их тандемных масс-спектров (табл. 6.4), что позволяет, по крайней мере, различать класс соединения.

Идентификация некоторых из наиболее широко известных в литературе основных продуктов трансформации НДМГ не представляет особой сложности. Они были обнаружены во всех исследованных реакционных смесях, различающихся по интенсивности сигналов в масс-спектрах в пределах двух порядков (табл. 6.5).

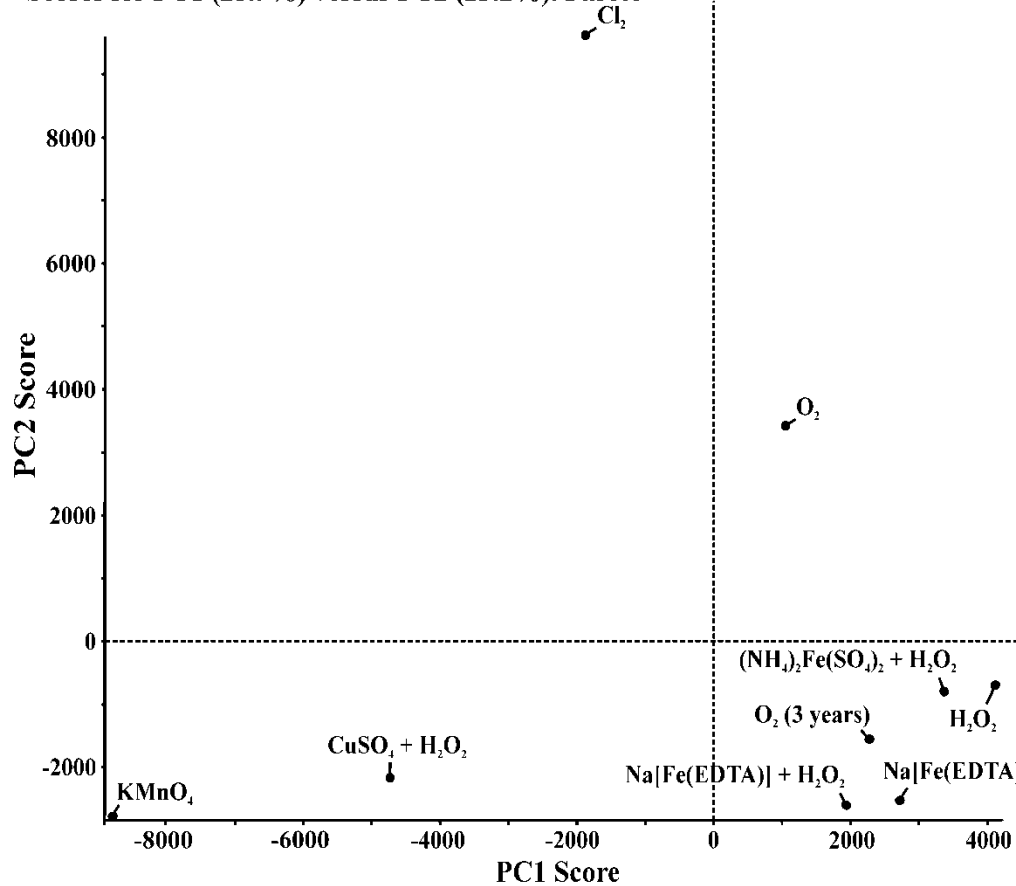
Из-за низкой скорости реакции окисления НДМГ кислородом воздуха продукты в образце I следует рассматривать как промежуточные. Среди них преобладают компоненты с низкими значениями RDBE, равными 1 или 2, и m/z 71,0603 ($C_3H_6N_2$); 73,0759 ($C_3H_8N_2$); 88,0867 ($C_3H_9N_3$). Их можно достоверно отнести к известным продуктам разложения НДМГ - диметилцианамиду, формальдегиду, диметилгидразону, 1,1-диметилгуанидину соответственно [36, 53, 118, 168]. Остальные значимые компоненты реакционной смеси с m/z 86,0711 ($C_3H_7N_3$); 102,1025 ($C_4H_{11}N_3$); 115,0980 ($C_4H_{10}N_4$); а также 127,0981 ($C_5H_{10}N_4$), ранее не были описаны в литературе. Принимая во внимание типичные расстояния между пиками 2,0156 (двойная связь), 14,0158 (CH_2) и 15,0108 (NH) Да, наблюдаемые в получаемых масс-спектрах, эти ионы можно отнести к гетероциклическим соединениям (триазолам, имидазолам, пиразолам) с различными количествами метильных и аминных групп в качестве заместителей (табл. 6.3). Поскольку гетероциклические соединения с высокой степенью ароматичности обладают самой низкой свободной энергией, их доля в реакционной смеси увеличивается со временем. Это особенно очевидно при сравнении состава образцов I и IX.

Образцы II, III, IV, V и IX характеризуются сходным компонентным составом основных продуктов, отличаясь лишь их относительным содержанием. Наиболее важными среди них являются такие продукты превращения НДМГ, как 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол (m/z 84,0556), диметилтриазол (m/z 98,0712), диметилцианамид (m/z 71,0603), метилзамещенные имидазолы и пиразолы (табл. 6.3, рис. 6.13 б).

Таблица 6.3. Основные финальные продукты трансформации НДМГ ($I > 1$ %), обнаруженные в модельных реакционных растворах

Элементный состав, [M]	m/z [M+H] ⁺ найден.	m/z [M+H] ⁺ расчет.	Δ , ppm	RDB	Образец	Предполагаемое соединение
C ₃ H ₇ N	58,0653	58,0651	3,11	1	V-VII	<i>N</i> -Этилметанимин, <i>N</i> -Метилэтанимин, 2-Пропанимин
C ₃ H ₉ N	60,0809	60,0808	2,19	0	VI	Триметиламин, Пропилимин
C ₃ H ₆ N ₂	71,0603	71,0604	-0,92	2	I-V	Диметилцианамид, Дигидропиразолы, Дигидроимидазолы
C ₃ H ₁₀ N ₂	75,0915	75,0917	-2,04	0	I, VI, VII	1,1,2-Триметилгидразин
C ₃ H ₅ N ₃	84,0555	84,0556	-1,88	3	I-V, VIII	1-Метил- <i>1H</i> -1,2,4-триазол, Аминоимидазолы, Пиразоламины
C ₄ H ₈ N ₂	85,0758	85,0760	-2,90	2	II-V	(Диметиламино)ацетонитрил, Метилдигидроимидазолы, Метилдигидропиразолы, Тетрагидропиразины
C ₃ H ₇ N ₃	86,0711	86,0713	-2,55	2	I-V	1-Метил-4,5-дигидро- <i>1H</i> -1,2,4-триазол, 2,3-Дигидро- <i>1H</i> -имидазол-2-амин, 2,5-Дигидро- <i>1H</i> -пиразол-3-амин
C ₃ H ₉ N ₃	88,0868	88,0869	-1,87	1	I-V	1,1-Диметилгуанидин, 1,2- Диметилгуанидин
C ₃ H ₈ ON ₂	89,0707	89,0709	-2,24	1	II-VII	ДМГМК, <i>N</i> -Метил- <i>N</i> -нитрозоэтанимин, Диметилмочевина
C ₄ H ₁₂ N ₂	89,1071	89,1073	-2,47	0	VI	Тетраметилгидразин
C ₄ H ₇ N ₃	98,0712	98,0713	-1,12	3	II-VIII	Диметилтриазолы, Аминометилпиразолы, Аминометилимидазолы
C ₃ H ₆ N ₄	99,0664	99,0665	-1,15	3	II-VI	Аминометилтриазолы, Диметилтетразолы, Диаминопиразолы, Диаминоимидазолы
C ₄ H ₁₁ N ₃	102,1025	102,1026	-0,67	1	I-V	Триметилгуанидин, Диметил-1,2,4-триазолидины
C ₅ H ₉ N ₃	112,0869	112,0869	-0,12	3	IV, VI	Диметиламинопиразолы, Диметиламиноимидазолы
C ₄ H ₈ N ₄	113,0822	113,0822	-0,04	3	II-VI	2-Циано-1,1-диметилгуанидин, Диметиламинотриазолы, Диаминометилпиразолы
C ₄ H ₁₁ N ₄	115,0980	115,0979	0,76	2	I-V	1-[(<i>E</i>)-(Диметиламино)метилен]гуанидин, Диметилтетрагидротетразины, Диметилдигидро-1,2,4-триазоламины
C ₅ H ₁₃ N ₃	116,1183	116,1182	0,81	1	VI, VIII	1,1,3,3-Тетраметилгуанидин, 1,1,2,3-Тетраметилгуанидин, <i>N,N,N',N'</i> -Тетраметилгидразоноформамид
C ₅ H ₁₀ N ₄	127,0981	127,0978	1,82	3	II-V	<i>N,N</i> ,1-Триметил- <i>1H</i> -1,2,4-триазол-5-амин, Диметилпиразолдиамины, 3-Циано-1,1,2-триметилгуанидин
C ₆ H ₁₅ N ₃	130,1341	130,1339	1,97	1	VII	1,1,2,3,3-Пентаметилгуанидин, 2,4-Диметил-1-пиперазинамин
C ₉ H ₁₅ N	138,1281	138,1277	2,69	3	V	Пентаметилпирролы, Триаллиламин
C ₆ H ₁₅ ON ₃	146,1289	146,1288	0,77	1	III	Пентаметилгидразинкарбоксамид
C ₅ H ₁₀ N ₆	155,1038	155,1040	-0,87	4	II-V	<i>N</i> ² , <i>N</i> ² -Диметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -Диметил-1,3,5-триазин -2,4,6-триамин
C ₆ H ₁₂ ON ₄	157,1080	157,1084	-2,52	3	II-V	4-Амино-1,2-диметил-5-(метиламино)- <i>1H</i> -пиразол-3(2 <i>H</i>)-он, 2-Гидразоно-4-метокси-1,3-диметил-2,3-дигидро- <i>1H</i> -имидазол
C ₆ H ₁₂ N ₆	169,1194	169,1196	-1,5	4	II-V	<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин, <i>N,N,N',N'</i> -Триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин
C ₇ H ₁₄ N ₆	183,1355	183,1353	1,31	4	II-VI	<i>N</i> ² , <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁴ -Тетраметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, <i>N</i> ² , <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁶ -Тетраметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин

Scores for PC1 (25.9%) versus PC2 (23.2%). Pareto



Loadings for PC1 (25.9%) versus PC2 (23.2%). Pareto

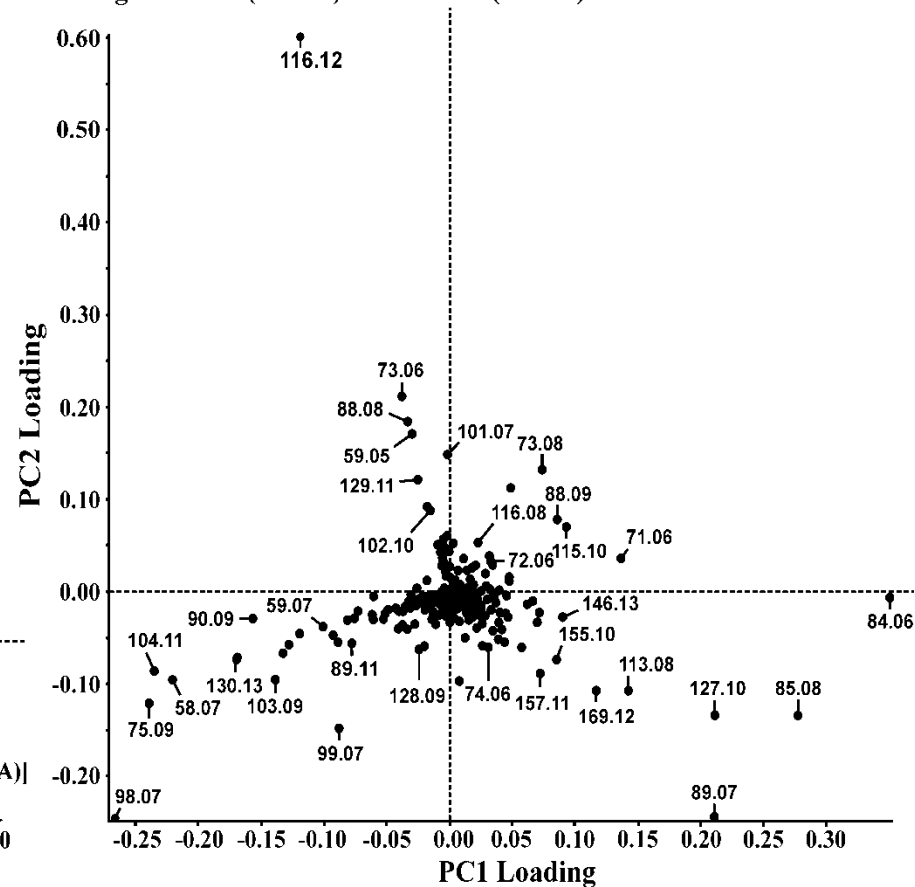


Рисунок 6.12. Графики счетов (Score) и нагрузок (Loading) при сравнении масс-спектров продуктов превращения НДМГ, образованных при взаимодействии с различными окислителями, методом анализа главных компонент

Таблица 6.4. Тандемные масс-спектры некоторых основных продуктов трансформации НДМГ

Компонент	Ион-предшественник [M+H] ⁺ (m/z)	СЕ, эВ	Ионы-продукты (m/z; относительная интенсивность, %)			
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	[C ₃ H ₆ N ₃] ⁺ (84,0556)	30	[C ₂ H ₄ N ₃] ⁺ (70,0400; 45)	[C ₂ H ₅ N ₂] ⁺ (57,0448; 100)	-	-
N,N-Диметилмочевина	[C ₃ H ₉ ON ₂] ⁺ (89,0709)	30	[C ₃ H ₆ ON] ⁺ (72,0444; 100)	[C ₂ H ₂ NO] ⁺ (56,0132; 50)	-	-
Диметилпиразолы, Диметилимидазолы	[C ₃ H ₉ N ₂] ⁺ (97,0761)	20	[C ₄ H ₅ N ₂] ⁺ (81,0447; 20)	[C ₄ H ₈ N] ⁺ (70,0652; 5)	[C ₃ H ₆ N] ⁺ (56,0496; 100)	[C ₃ H ₄ N] ⁺ (54,0342; 10)
3,5-Диметил-1,2,4-триазол	[C ₄ H ₈ N ₃] ⁺ (98,0713)	30	[C ₃ H ₆ N ₃] ⁺ (84,0556; 40)	[C ₂ H ₅ N ₂] ⁺ (57,0449; 90)	[C ₃ H ₆ N] ⁺ (56,0496; 100)	-
Аминометилтриазолы, диметилтетразолы, Диаминопиразолы, Диаминоимидазолы	[C ₃ H ₇ N ₄] ⁺ 99,0666	20	[C ₂ H ₆ N ₃] ⁺ (72,0556; 85)	[C ₂ H ₄ N ₃] ⁺ (70,0400; 20)	[C ₂ H ₅ N ₂] ⁺ (57,0448; 25)	[C ₂ H ₃ N ₂] ⁺ (55,0294; 15)
Триметилгуанидин, Диметил-1,2,4-триазолидины	[C ₄ H ₁₂ N ₃] ⁺ (102,1027)	20	[C ₃ H ₇ N ₂] ⁺ (71,0604; 10)	[C ₂ H ₇ N ₂] ⁺ (59,0606; 15)	[C ₂ H ₅ N ₂] ⁺ (57,0448; 100)	-
Тетраметилгуанидин	[C ₅ H ₁₄ N ₃] ⁺ (116,1185)	20	[C ₃ H ₇ N ₂] ⁺ (71,0604; 100)	-	-	-
N,N,1-Триметил-1Н-1,2,4-триазол-5-амин	[C ₅ H ₁₁ N ₄] ⁺ (127,0982)	20	[C ₄ H ₇ N ₄] ⁺ (111,0667; 20)	[C ₃ H ₆ N ₃] ⁺ (84,0556; 100)	[C ₃ H ₇ N ₂] ⁺ (71,0604; 10)	[C ₂ H ₅ N ₂] ⁺ (57,0448; 60)
1Н-Пиразол-3,5-диамин, N3,N3-диметил-пентаметилгидразинкарбокамид	[C ₆ H ₁₆ ON ₃] ⁺ (146,1289)	20	[C ₄ H ₉ N ₂] ⁺ (85,0760; 100)	[C ₃ H ₈ N] ⁺ (58,0654; 5)	-	-
N2,N2,N4,N6-Тетраметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин	[C ₇ H ₁₅ N ₆] ⁺ (183,1355)	20	[C ₄ H ₉ N ₄] ⁺ (113,0824; 100)	[C ₄ H ₇ N ₄] ⁺ (111,0668; 30)	[C ₃ H ₇ N ₂] ⁺ (71,0604; 60)	-

Таблица 6.5. Относительные интенсивности пиков некоторых известных основных продуктов превращения UDMH в масс-спектрах реакционных смесей (через 40 дней после начала реакции)

Компонент	Ион-предшественник	m/z	Относительная интенсивность, %								
			Образец I	Образец II	Образец III	Образец IV	Образец V	Образец VI	Образец VII	Образец VIII	Образец IX
МТ	[C ₃ H ₆ N ₃] ⁺	84,0556	6,3	64,5	97,3	32,6	100,0	7,5	3,6	39,1	97,8
ДМАА	[C ₄ H ₉ N ₂] ⁺	85,0759	0,9	16,2	61,5	23,8	31,2	0,5	0,5	1,1	100,0
ДМГМК	[C ₃ H ₉ ON ₂] ⁺	89,0707	2,0	96,5	47,5	58,8	100,0	57,8	1,6	1,7	65,3
ДМГФ	[C ₃ H ₉ N ₂] ⁺	73,0759	100,0	8,0	56,2	8,9	14,3	6,9	0,9	38,7	70,8
НДМА	[C ₂ H ₇ ON ₂] ⁺	75,0553	2,1	8,1	100,0	10,1	17,2	62,7	18,9	19,7	20,6
3,5-Диметил-1,2,4-триазол	[C ₄ H ₈ N ₃] ⁺	98,0713	4,5	60,8	28,1	100,0	51,0	54,5	93,2	17,0	68,0

Особенностью образцов VI и VII (рис. 6.13в, 6.13г) является присутствие значительных количеств компонента $C_3H_{10}N_2$ (m/z 75,0915) среди конечных продуктов окисления, который можно идентифицировать как триметилгидразин. При использовании ионов Cu^{2+} в качестве катализатора соответствующий пик в масс-спектре является основным. Спектры также содержат ряд пиков других соединений со значениями величин $RDBE$ 0 или 1. Среди них диметилгидразон формальдегида (m/z 89,0707), алкилгуанидины ($C_4H_{11}N_3$ и $C_5H_{13}N_3$ с m/z 102,1025 и 116,1183, соответственно), аминоспирты или гидроксиламины ($C_4H_{11}ON$ и $C_5H_{13}ON$ с m/z 90,0911 и 104,1068, соответственно) и некоторые другие соединения (табл. 2). Основным продуктом взаимодействия НДМГ с перманганатом калия является диметилтриазол (m/z 98,0712), при этом содержание 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола (основного и наиболее стабильного из известных продуктов окисления при различных условиях) в образцах VI и VII значительно ниже ($I < 1\%$) по сравнению с другими реакционными смесями. Как отмечено выше, эти особенности могут быть связаны с исключительно быстрой реакцией с образованием большого количества метильных радикалов на начальной стадии и истощением окислителя при каталитическом разложении пероксида водорода в присутствии ионов меди и соединений марганца.

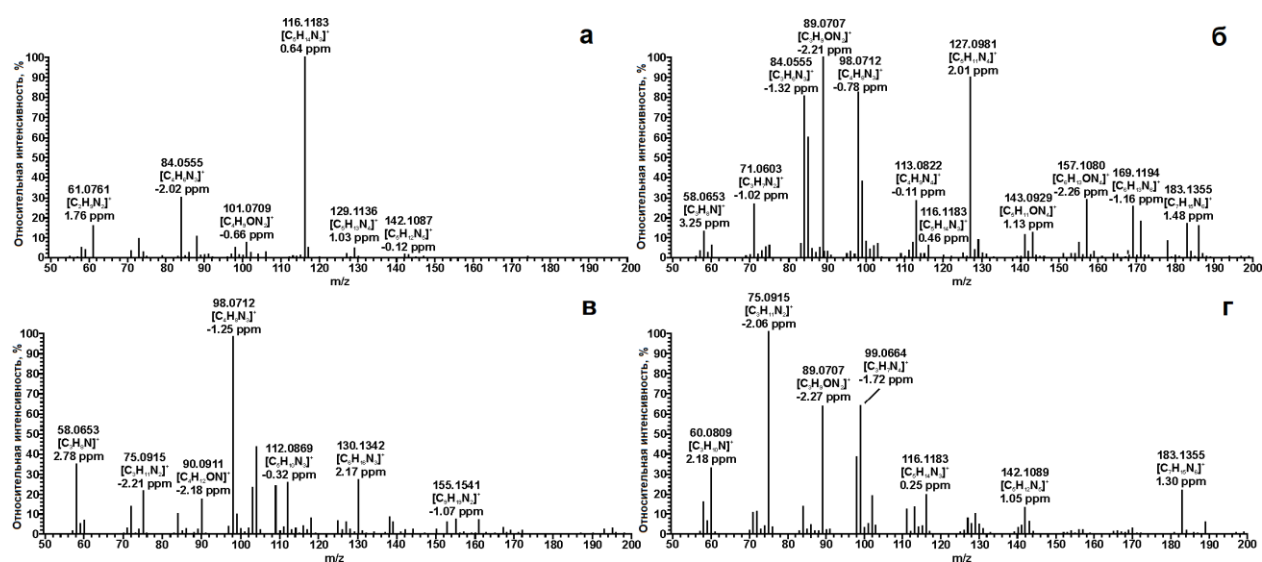


Рисунок 6.13. Масс-спектры финальных продуктов окисления НДМГ с: а - $HOCl$ (образец VIII); б - $H_2O_2 + Na[Fe(EDTA)]$ (образец IV); в - $KMnO_4$ (образец VII); г - $H_2O_2 + CuSO_4$ (образец VI)

Продукты взаимодействия НДМГ с $HOCl$ (образец VIII) по составу наиболее отличаются от всех других изученных систем. Масс-спектр (рис. 6.13а) характеризуется абсолютным доминированием протонированной молекулы соединения $C_5H_{13}N_3$ (m/z

116,1183), которое впервые обнаружено среди продуктов окисления НДМГ. Полученный спектр МС/МС содержит один ион-продукт $[C_3H_7N_2]^+$ (m/z 71,0609), что соответствует удалению молекулы диметиламина. Это соединение может быть отнесено к 1,1,3,3-тетраметилгуанидину (CAS 80-70-6), что было подтверждено идентичным тандемным масс-спектром эталонного раствора 1,1,3,3-тетраметилгуанидина. Следует отметить, что данный продукт характеризуется высокой токсичностью для человека и водных экосистем. Большой интерес вызывает отсутствие хлорсодержащих соединений среди продуктов взаимодействия с $HOCl$. Единственный найденный минорный компонент ($[C_4H_{16}N_2Cl]^+$ с m/z 127,0999), присутствие хлора в котором подтверждено изотопным распределением, не может соответствовать отдельному соединению и, по-видимому, является аддуктом протонированной молекулы алкиламина с катионом аммония и хлорид-ионом: $[C_4H_{12}N^+ + Cl^- + NH_4^+]^+$.

Особое внимание следует обратить на возможность образования при окислении НДМГ *N*-нитрозодиметиламина, который является наиболее токсичным соединением среди известных продуктов распада ракетного топлива. Соответствующий ион $[C_2H_7ON_2]^+$ (m/z 75,0552) в качестве минорного компонента ($I = 0,1-3,5\%$) присутствует в масс-спектрах всех исследованных реакционных смесей, причем максимальная абсолютная интенсивность соответствующего пика наблюдается в спектре продуктов окисления перекисью водорода в присутствии ионов Cu^{2+} . Это наблюдение хорошо согласуется с литературными данными [28], указывающими на каталитическое влияние ионов меди на образование НДМА во время окисления НДМГ.

6.7 Взаимодействие 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота

Среди окислительных реагентов диоксид (тетраоксид) азота занимает особое положение поскольку он используется как ракетный окислитель и попадает в окружающую среду одновременно с НДМГ при авариях ракет-носителей, а также штатном приземлении их ступеней, содержащих остатки топлива ($НДМГ + N_2O_4$) в районах падения. В связи с этим, широко распространенное игнорирование реакции НДМГ с оксидами азота в почвах или природных водах может приводить к ошибочным выводам о протекающих процессах трансформации ракетного топлива.

В отличие от взаимодействия с такими окислителями как кислород или пероксид водорода, реакция НДМГ с диоксидом азота даже в разбавленном водном растворе протекает чрезвычайно активно. Сразу после смешения реагентов визуально наблюдается выделение небольшого количества газообразных продуктов, состоящих, по данным ГХ-

МС, из оксида азота (I) и молекулярного азота. Уже через 2 часа от начала реакции значительных изменений в составе реакционной смеси не наблюдалось.

Масс-спектр образовавшихся продуктов (рис. 6.14) содержит порядка 200 пиков, подавляющее большинство которых имеет малую относительную интенсивность (< 1%) и принадлежит соединениям, не содержащим азот (табл. 6.6). Среди них наибольшей интенсивностью отличаются пики соединений с брутто-формулами C_4H_8O и $C_4H_6O_2$, соответствующими, вероятно, бутанону и бутандиону. Образование достаточно сложных органических соединений при окислении НДМГ является дополнительным подтверждением радикального механизма процесса, сопровождающегося генерацией свободных алкильных радикалов [244].

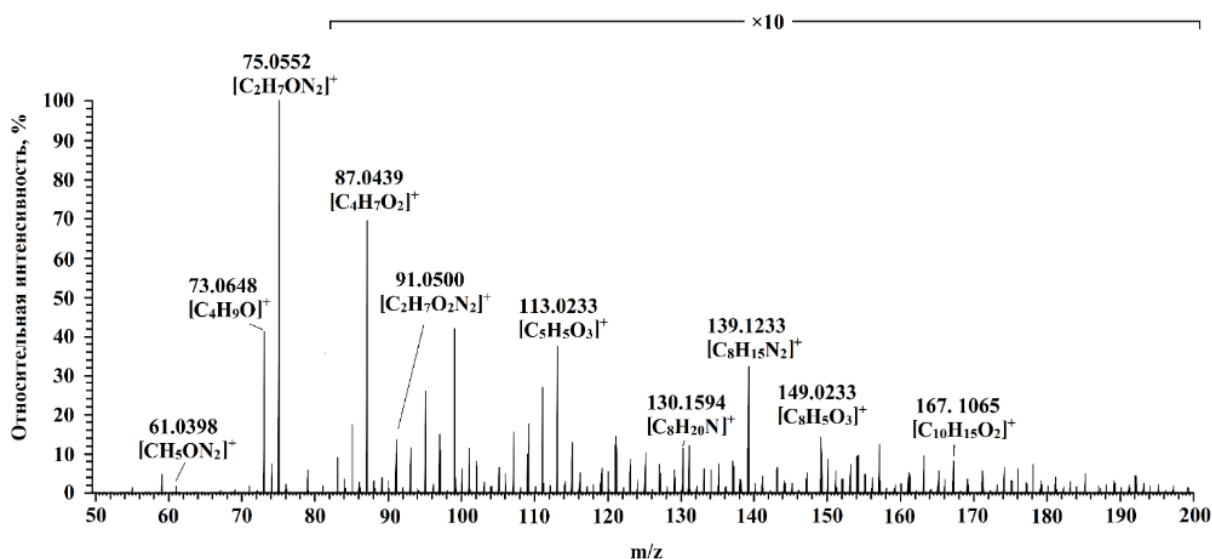


Рисунок 6.14. Масс-спектр продуктов взаимодействия 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота

Таблица 6.6. Количество пиков протонированных молекул соединений различных классов в масс-спектре продуктов окисления 1,1-диметилгидразина диоксидом азота

<i>I</i>	Класс соединения		
	CHO	CHN	CHNO
>0,1	140	15	44
>1	19	3	4

Наблюдается 59 пиков азотсодержащих соединений как CHN, так и CHNO-классов, при этом относительной интенсивностью более 1% характеризуются лишь семь из них. Элементные составы соответствующих им соединений, величины RDBE и их предположительная идентификация представлены в таблице 6.7. В целом, состав продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина резко отличается от полученного

ранее при использовании в качестве окислителей пероксида водорода и других реагентов (разд. 6.5) [244, 248]. Так, в масс-спектре полученных продуктов реакции не наблюдается интенсивных пиков азотсодержащих гетероциклических соединений. Исключением является лишь соединение $C_8H_{14}N_2$, дающее ион $[M+H]^+$ с m/z 139,1233 и относящееся, по нашему предположению, к классу имидазолов или пиразолов [240].

Обращает на себя внимание и полное отсутствие в реакционной смеси исходного НДМГ, а также абсолютное доминирование в масс-спектре пика протонированной молекулы $C_2H_6N_2O$ (m/z 75,0552), соответствующей, по-видимому, НДМА. Косвенным подтверждением образования НДМА можно считать и присутствие в заметных количествах ($I = 1\%$) соединения с брутто-формулой $C_2H_6O_2N_2$, относимого нами к *N*-нитродиметиламину. По литературным данным [251], в ходе взаимодействия алкиламинов с N_2O_4 процессы нитрозирования и нитрования протекают одновременно.

Таблица 6.7. Элементные составы, относительные интенсивности (*I*) соответствующих пиков в масс-спектре и предположительная идентификация основных азотсодержащих продуктов взаимодействия НДМГ с диоксидом азота

M	I, %	<i>m/z</i> расч [M+H]⁺	<i>m/z</i> эксп [M+H]⁺	Δ, ppm	RDBE	Предполагаемое соединение
CH ₄ ON ₂	1,7	61,0396	61,0398	2,43	1	Мочевина
C ₃ H ₇ ON	7,7	74,0600	74,0600	-0,97	1	Диметилформамид
C ₄ H ₁₁ N	2,3	74,0964	74,0964	0,15	0	Диэтиламин, бутиламин
C ₂ H ₆ ON ₂	100	75,0553	75,0552	-1,72	1	<i>N</i> -нитрозодиметиламин
C ₂ H ₆ O ₂ N ₂	1,0	91,0502	91,0500	-1,97	1	Диметилнитрамин
C ₈ H ₁₉ N	1,3	130,1590	130,1594	2,72	0	Дибутиламин
C ₈ H ₁₄ N ₂	3,4	139,1230	139,1233	2,52	3	Бутилметилимидазолы, бутилметилпиразолы

Полученное свидетельство образования НДМА как основного продукта окисления 1,1-диметилгидразина имеет большое значение ввиду крайней опасности этого соединения и ставит вопрос о его количественном определении, а также возможности обнаружения в реакционной смеси других нитрозаминов.

Из-за возможности присутствия в исследуемом растворе изомерных соединений с одинаковыми элементными составами, для определения нитрозаминов нами применялось хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения. Сравнение хроматограмм модельной смеси нитрозаминов и раствора продуктов реакции (рис. 6.15) показывает наличие в последнем НДМА и небольших количеств *N*-нитрозодибутиламина. Помимо совпадения времен удерживания (t_R) и точных масс (найденное значение m/z 159,1495, $\Delta=1,9$ ppm), дополнительным критерием надежности идентификации является совпадение МС/МС записанных спектров этих

соединений и соответствующих стандартов (рис. 6.16). В случае *N*-нитрозодибутиламина, довольно плохое соответствие соотношения интенсивностей пиков ионов-продуктов стандартному образцу объясняется весьма низким содержанием аналита, близким к нижнему пределу определяемых концентраций, и, соответственно, малой интенсивностью сигналов в масс-спектре.

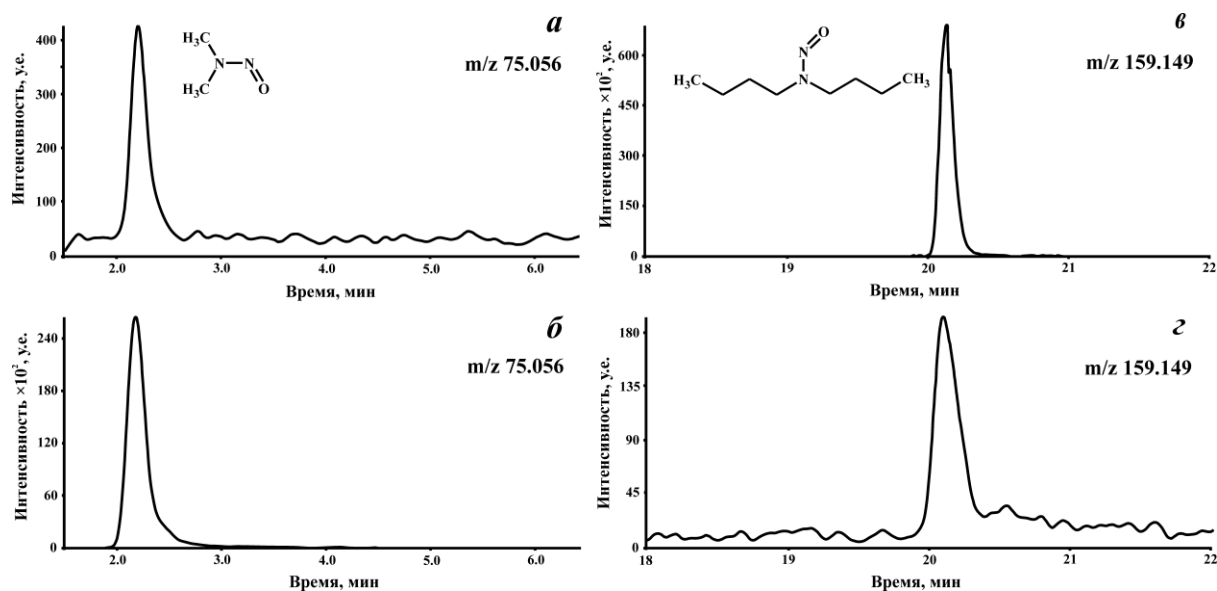


Рисунок 6.15. Хроматограммы по выбранным ионам стандартных растворов *N*-нитрозодиметиламина (а) и *N*-нитрозодибутиламина (б) с концентрацией 500 мкг/л, а также продуктов реакции НДМГ с диоксидом азота в водном растворе (в, г)

Результаты количественного анализа раствора продуктов реакции показали, что содержание в них *N*-нитрозодиметиламина равно 32 ± 1 мг/л, что составляет 3,2% от количества исходного НДМГ. *N*-Нитрозодибутиламин присутствует в смеси в концентрации, меньшей на 4 порядка и равной $1,1 \pm 0,2$ мкг/л. Учитывая, что достигнутые нами пределы обнаружения для остальных нитрозаминов имеют порядок 50 мкг/л, они также могут присутствовать среди продуктов окисления НДМГ в следовых количествах, сопоставимых с *N*-нитрозодибутиламином. Исключением является *N*-нитрозодифениламин, чувствительность метода по отношению к которому велика (предел обнаружения около 0,1 мкг/л).

Таким образом, взаимодействие 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота в водном растворе дает специфический круг продуктов окисления CHO, CHN и CHNO-классов, основным из которых является чрезвычайно опасный *N*-нитрозодиметиламин. Присутствие среди продуктов трансформации НДМГ *N*-нитрозодибутиламина позволяет высказать предположение о возможности образования в поверхностных и грунтовых водах мест

падения отработанных ступеней ракет-носителей, содержащих невыгоревшее топливо и окислитель, других высокотоксичных нитрозаминов. Данное обстоятельство следует учитывать при разработке методов аналитического контроля и оценке экологических последствий ракетно-космической деятельности.

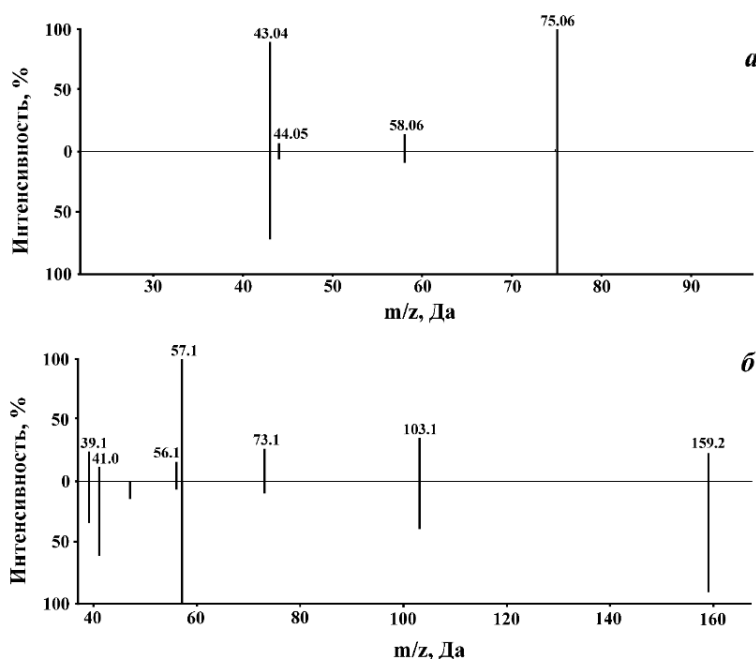


Рисунок 6.16. Сравнение МС/МС спектров продуктов реакции 1,1-диметилгидразина с диоксидом азота с m/z 75,0552 и $t_R = 2,2$ мин (а, вверху), а также с m/z 159,1495 и $t_R = 20,2$ мин (б, вверху) и стандартов *N*-нитрозодиметиламина (а, внизу) и *N*-нитрозодибутиламина (б, внизу). Энергия соударений – 30 эВ

6.8 Исследование образцов почвы

Для подтверждения результатов модельных экспериментов были изучены реальные образцы почвы с места крушения ракеты-носителя «Протон» в Казахстане (2013 г), отобранные до и после обработки системой реагентов $H_2O_2 + Na[Fe(EDTA)]$. Масс-спектры полученных ацетонитрильных экстрактов (экстракция под давлением, разд. 3.4) (рис. 6.17) содержат ионы многих азотсодержащих продуктов превращения НДМГ, подавляющее большинство которых ранее наблюдалось в образцах I – IX. НДМГ не был обнаружен ни в одном из образцов, что свидетельствует о полной трансформации ракетного топлива.

Экстракт почвы, загрязненный несимметричным диметилгидразином и однократно обработанный окислительным реагентом (образец XII), характеризуется наиболее сложным компонентным составом (рис. 6.17б). Слегка отличаясь от необработанного образца XI (рис. 6.17а) основными компонентами, он содержит большое количество минорных соединений.

Из 268 пиков азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ, обнаруживаемых в масс-спектре, только 30% относятся к СННО-классу.

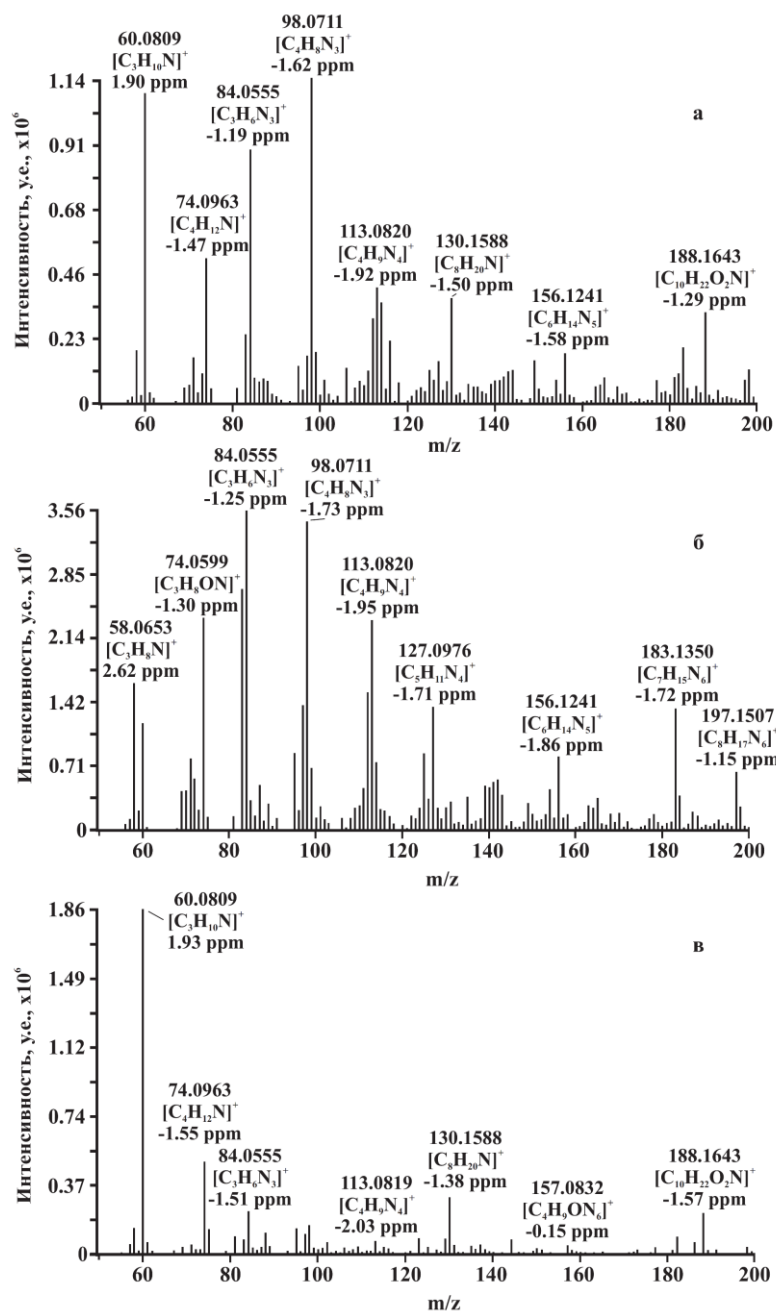


Рисунок 6.17. Масс-спектры ЖЭД экстрактов почв, загрязненных ракетным топливом: А – без детоксикации (образец XI); В – после первой обработки реагентом (образец XIII); С – после нескольких обработок реагентом (образец XIII)

Ионы соединений с RDBE ≥ 3 , которые соответствуют, в основном, многочисленным азотсодержащим гетероциклическим структурам, обладают наибольшей интенсивностью в спектре. Среди них следует выделить компоненты с m/z 84,0555 (C₃H₅N₃), 98,0711 (C₄H₇N₃), 112,0867 (C₅H₉N₃), 127,0976 (C₅H₁₀N₄). Они представляют собой 1-метил-1H-1,2,4-триазол,

замещенные триазолы и пиразолы с различным количеством метильных и аминогрупп (табл. 6.3), также присутствующие в модельных реакционных смесях. Следует также обратить внимание на наличие среди основных компонентов образца XII довольно сложного соединения, содержащего шесть атомов азота $C_7H_{14}N_6$ (m/z 183,1351). В дополнение к этому два ближайших гомолога ($C_6H_{12}N_6$ и $C_8H_{16}N_6$) также были обнаружены в значительных количествах. До настоящего времени такие продукты трансформации НДМГ не упоминались в литературе. Хотя надежная идентификация таких соединений затруднена, можно предположить, что они связаны с *N*-метилзамещенными 1,3,5-триазин-2,4,6-триаминами.

Несмотря на значительные различия между масс-спектрами, следует отметить очевидное сходство почвенных экстрактов (образцы XI, XII) и модельных растворов (образцы II – V, IX) как по количеству, так и по брутто-формулам обнаруженных соединений. Таким образом, среди 27 основных ($I > 1\%$) продуктов превращения НДМГ, обнаруженных в образце XII, 12 соединений входят в список основных продуктов, обнаруженных в модельных реакционных смесях (табл. 6.3, 6.4). Эти соединения включают $C_4H_7N_3$ (диметилтриазол, аминометилпиразол), который дает наиболее интенсивный пик в масс-спектре почвенного экстракта, а также метилированные триазинтриамины ($C_7H_{14}N_6$), упомянутые выше. С учетом того, что обработка после аварии ракеты-носителя проводилась с помощью реагента на основе пероксида водорода и комплексоната железа, такое сходство вполне ожидаемо. Наблюдаемые различия могут быть объяснены матричным эффектом песчаного грунта, который может обладать определенным каталитическим эффектом, в том числе за счет содержащихся в нем примесей переходных металлов.

Представляется очень важным резкое изменение компонентного состава почвы после нескольких последовательных обработок окисляющим реагентом (рис. 6.17с). Наряду с уменьшением количества обнаруживаемых продуктов трансформации НДМГ (141 пик с $I > 0,1\%$) их соотношения также меняются в пользу соединений с низкими значениями RDBE, главным образом аминов. Таким образом, пики при m/z 60,0809 (C_3H_9N); 74,0963 ($C_4H_{11}N$) и 130,1588 ($C_8H_{19}N$), преобладающие в масс-спектре образца XIII, могут быть отнесены к триметил-, бутил- и дибутиламину, соответственно, или другому изомерному первичному, вторичному или третичному амину. Этот факт можно объяснить высокой основностью таких соединений и, соответственно, способностью связываться с поверхностными силанольными группами диоксида кремния. Соединения с меньшей адсорбционной способностью могут мигрировать в более глубокие горизонты почвы во время обработки реагентами, а также в результате дождей. Несмотря на это, в дополнение к заметным

количествам 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола, большинство продуктов трансформации НДМГ, присутствующих как в модельных растворах, так и в экстрактах образцов почвы XI и XII, были обнаружены среди минорных компонентов экстракта образцы XIII.

Применение методов масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией при атмосферном давлении для изучения реакции взаимодействия 1,1-диметилгидразина с различными окислителями в водном растворе позволило установить, что за счет протекающих радикальных процессов образуется исключительно широкий круг азотсодержащих продуктов, включающий сотни соединений, подавляющее большинство которых ранее не рассматривалось в качестве возможных продуктов трансформации ракетного топлива, а их токсичность до сих пор не охарактеризована. Ни один из исследованных окислительных реагентов не обеспечивает полного превращения НДМГ в безопасные соединения. Реагент на основе перекиси водорода и комплексоната железа, используемый в настоящее время для очистки почв, загрязненных ракетным топливом, отличается наибольшим разнообразием образующихся соединений.

Результаты анализа ацетонитрильных экстрактов образцов почвы, собранных на месте аварии ракеты-носителя «Протон», подтверждают выводы, сделанные из исследования модельных растворов. Однократная обработка почвы реагентом приводит к ускорению превращения НДМГ, при этом перечень основных образовавшихся продуктов практически аналогичен тому, который наблюдался при длительном контакте загрязненной почвы с воздухом. Большинство продуктов были обнаружены в почве даже после многократных длительных обработок реагентом.

Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на процессы окислительной трансформации 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды, а также в ходе обработок загрязненных почв и вод окислительными реагентами. Они открывают возможности для целевого поиска и идентификации максимально широкого круга новых токсичных продуктов трансформации НДМГ и, как следствие, более адекватной оценки экологических последствий ракетно-космической деятельности. Помимо этого, полученные результаты ставят вопрос о реальной эффективности существующих методов детоксикации реагентов почв и стоков, загрязненных ракетным топливом (Приложение 3). Они могут рассматриваться как основа для будущих исследований, которые должны быть направлены на совершенствование технологий очистки сточных вод и почв.

ГЛАВА 7. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Ввиду слабого удерживания азотсодержащих аналитов в ВЭЖХ на обращенных неподвижных фазах при анализе сложных смесей предпочтение отдается газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Ранее, в главе 3 была показана возможность определения важнейших продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в различных объектах методом ГХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций. Тем не менее, применение газохроматографического разделения при анализе водных образцов связано с необходимостью смены растворителя на более пригодный для введения в ГХ систему, а использование квадрупольных масс-анализаторов не позволяет проводить нецелевой скрининг присутствующих компонентов с высокой чувствительностью. Для решения первой проблемы может быть применена дисперсионная жидкость-жидкостная экстракция, широко используемая в аналитической практике и отличающаяся экспрессностью и простотой. В свою очередь, проблему селективности анализа и одновременной регистрации сигналов всех продуктов при нецелевом скрининге можно преодолеть путем применения масс-спектрометрии высокого разрешения, особенно на основе масс-анализаторов с орбитальной ионной ловушкой (Orbitrap). Помимо высокой селективности анализа, их чувствительность достигает фемтограммового уровня в режиме сканирования полного спектра, что недостижимо для квадрупольных и даже времяпролетных масс-спектрометров. Еще одним важным аспектом использования этого преимущества ГХ-Orbitrap-МСВР является возможность одновременного выполнения целевого определения аналитов и нецелевого скрининга, а также ретроспективного анализа за счет непрерывной регистрации полноразмерных масс-спектров.

В настоящей главе приведены результаты исследований, посвященные разработке методики одновременного определения и нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ. Они включают оптимизацию процедуры экстракции аналитов из водных растворов, а также валидацию предлагаемой методики, которая может быть использована в экологическом мониторинге, а также в контроле эффективности применения различных окислителей для ликвидации высокотоксичного ракетного топлива.

7.1 Экспериментальная часть

7.1.1 Реагенты и материалы

В качестве аналитов были выбраны двадцать девять коммерчески доступных азотсодержащих соединения, выступающих в качестве известных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина [244, 248]. Среди них присутствуют как нециклические компоненты (НДМА, ТМТ, ДМФА, ДМГМК, *N,N*-диметиламиноацетонитрил), так и ряд гетероциклических компонентов (МТ, 1*H*-пиразол, пиразин, пиридин, 1*H*-имидазол и их метильные производные). В таблице 7.1 приведен полный перечень выбранных аналитов, а также некоторые их физико-химические свойства. Структурные формулы представлены на рисунке 7.1. Все компоненты были приобретены у компаний Sigma-Aldrich (США) и Alfa Aesar (Германия) с содержанием основного вещества не менее 97%. Исключение составляли НДМА и ТМТ, произведенные ООО Экоаналитика (Россия) в виде сертифицированных стандартных растворов в ацетонитриле с концентрацией 1 мг/мл. Дейтерированный пиридин (pyridine-*d*₅, чистота 99,0%, Deutero GmbH, Германия) использовался в качестве внутреннего стандарта.

Хлористый метилен (> 99,8%, PanReac, Испания), хлороформ (для ВЭЖХ, Компонент-Реактив, Россия), ацетонитрил (сорт 0, Криохром, Россия) и метанол (для градиентной ВЭЖХ, Химмед, Россия) использовали в качестве экстрагента, диспергирующего растворителя и для приготовления растворов аналитов. Водный растворы стандартный образцов, а также модельные смеси аналитов готовили с использованием ультрачистой воды Milli-Q с удельным сопротивлением 18,2 МΩ·см.

Безводный сульфат натрия (99%, PanReac, Испания), хлорид натрия (ос. ч., Компонент-Реактив, Россия), сульфат аммония (≥99,0%, ACS reagent) и гептагидрат сульфата магния (≥99,5%, Sigma-Aldrich, США), натрат натрия (98%, ACS, PanReac, Испания) и 50% водный раствор гидроксида натрия (осч., Компонент-Реактив, Россия) использовали при проведении процедуры экстракции.

Исходные индивидуальные растворы анализируемых веществ (кроме НДМА и ТМТ) и внутреннего стандарта готовили в метаноле с концентрацией 10000 мг/л из точных навесок и хранились при 4°C не более недели. Рабочие растворы смеси аналитов с концентрациями 0,0025 - 200 мг/л (для некоторых соединений верхний предел составлял 100 мг/л) и пиридин-*d*₅ с концентрацией 200 мг/л готовили ежедневно перед анализом путем смешения исходных растворов и их последовательных разбавлений метанолом. Водные калибровочные растворы (0,05–4000 мкг/л для большинства аналитов) готовили путем добавления 200 мкл рабочего раствора соответствующей концентрации к 10 мл воды

в стеклянной виае на 20 мл. Стандартный раствор смеси аналитов, используемый для определения эффективности экстракции, готовили путем смешивания и последовательного разбавления исходных растворов дихлорметаном.

Таблица 7.1. Список аналитов и их некоторые физико-химические свойства

№.	Компонент	CAS номер	Элементный состав	Mw (Да)	T _{кип} (°C)	LogP	pK _a
1	ТМТ	39247-67-1	C ₄ H ₁₂ N ₄	116	111,4	0,22	-
2	Пиридин	110-86-1	C ₅ H ₅ N	79	115	0,65	5,23
3	Пиразин	290-37-9	C ₄ H ₄ N ₂	80	115	-0,26	1,1
4	2-метилпиридин	109-06-8	C ₆ H ₇ N	93	128	1,11	5,96
5	ДМАА	926-64-7	C ₄ H ₈ N ₂	84	138	0,1	5,38
6	2,6-диметилпиридин	108-48-5	C ₇ H ₉ N	107	143	1,65	6,6
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	930-36-9	C ₄ H ₆ N ₂	82	127	0,167	-
8	2-метилпиразин	109-08-0	C ₅ H ₆ N ₂	94	136	0,24	1,42
9	3-метилпиридин	108-99-6	C ₆ H ₇ N	93	144	1,2	5,63
10	4-метилпиридин	108-89-4	C ₆ H ₇ N	93	144	1,19	5,98
11	N-НДМА	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O	74	152	-0,57	3,52
12	2,5-диметилпиразин	123-32-0	C ₆ H ₈ N ₂	108	155	0,63	1,59
13	2,6-диметилпиразин	108-50-9	C ₆ H ₈ N ₂	108	154	0,64	-
14	ДМФА	4472-41-7	C ₃ H ₇ NO	73	153	-1,01	-0,65
15	2,3-диметилпиразин	5910-89-4	C ₆ H ₈ N ₂	108	156	0,54	1,62
16	2,4,6-триметилпиридин	108-75-8	C ₈ H ₁₁ N	121	170	1,88	7,43
17	3,5-диметилпиридин	591-22-0	C ₇ H ₉ N	107	184	1,78	6,15
18	2,3,5-триметилпиридин	29611-84-5	C ₈ H ₁₁ N	121	184	2,11	-
19	МТ	6086-21-1	C ₃ H ₅ N ₃	83	178	-0,86	3,5
20	ДМГМК	3298-49-5	C ₃ H ₈ N ₂ O	88	97	-0,813	-
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	616-47-7	C ₄ H ₆ N ₂	82	197	-0,209	6,95
22	1 <i>H</i> -пиразол	288-13-1	C ₃ H ₄ N ₂	68	187	0,26	2,48
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	1453-58-3	C ₄ H ₆ N ₂	82	204	0,777	2,5
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	67-51-6	C ₅ H ₈ N ₂	96	218	1,24	1,01
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	7554-65-6	C ₄ H ₆ N ₂	82	206	0,9	2,91
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	2820-37-3	C ₅ H ₈ N ₂	96	218	1,237	-
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> -имидазол	930-62-1	C ₅ H ₈ N ₂	96	266	0,09	8,48
28	1 <i>H</i> -имидазол	288-32-4	C ₃ H ₄ N ₂	68	256	-0,08	6,92
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	822-36-6	C ₄ H ₆ N ₂	82	263	0,3	7,49
IS*	пиридин- <i>d</i> ₅	7291-22-7	C ₅ D ₅ N	84	115	0,73	5,23

* - внутренний стандарт

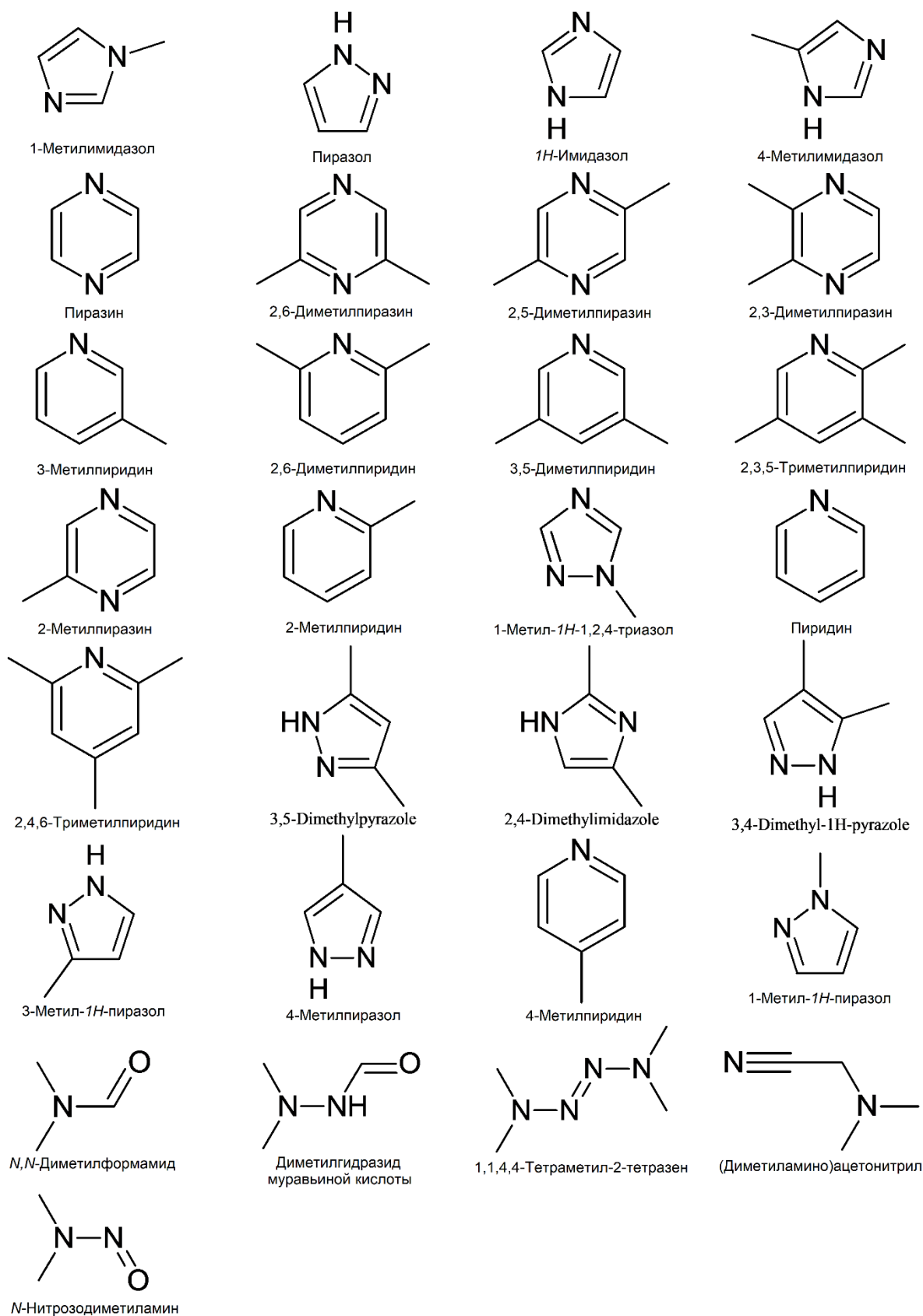


Рисунок 7.1. Структурные формулы исследуемых аналитов

7.1.2 Аналитические процедуры

Для проведения дисперсионной жидкость-жидкостной мieroэкстракции (ДЖЖМЭ) водные образцы объемом 10 мл помещали в 20 мл стеклянные вials с закручивающимися крышками. Микрошприцом добавляли 10 мкл рабочего раствора внутреннего стандарта для достижения концентрации пиридина-*d*₅ равной 200 мкг/л. Затем последовательно добавляли 1 мл дихлорметана или хлороформа, или 3 мл ацетонитрила, соль до получения насыщенного раствора (выборочно в случае применения дихлорметана или хлороформа в качестве экстрагентов) и выборочно 50 мкл 50% водного раствора гидроксида натрия (при этом достигался уровень pH 10-11). После тщательного перемешивания в течение заданного времени (5-20 минут) на шейкере MS3 digital (IKA, Германия) со скоростью вращения 2000 об/мин и амплитудой 4,5 мм, обеспечивающей эффективное эмульгирование раствора, образцы отстаивали до полного разделения слоев (10 мин). Порции органического слоя объемом 600–800 мкл отбирали дозатором, переносили в стеклянные вials объемом 1,5 мл и сушили над безводным сульфатом натрия в течение 5 минут. Затем полученный сухой экстракт (200 мкл) переносили в другую вialю объемом 1,5 мл с конической стеклянной вставкой объемом 200 мкл и подвергали ГХ-МС анализу.

При экстракции аналитов малым объемом хлороформа использовали два подхода. В первом случае объем экстрагента снижали до 100 мкл при сохранении процедуры экстракции, описанной выше. Добавку сульфата аммония и гидроксида натрия использовали для повышения эффективности экстракции. Образец (30–50 мкл), взятый из органического слоя, подвергали ГХ-МС анализу без сушки. Второй подход был основан на использовании дисперсионного растворителя. 100 мкл хлороформа растворяли в 900 мкл метанола и добавляли к пробе воды объемом 10 мл с добавкой 50 мкл 50% водного раствора NaOH. После встряхивания в течение заданного времени (5–20 мин) и разделения слоев (~ 10 мин) часть органического слоя отбирали и подвергали анализу методом ГХ-МС.

В качестве альтернативного ДЖЖМЭ метода применяли экстракцию дихлорметаном при полном высушивании водной фазы [252]. В этом случае к 500 мкл водного раствора аналитов добавляли 5 мкл 50% водного раствора NaOH 50%, 10 мкл раствора внутреннего стандарта с концентрацией 1 мг/л и 500 мкл дихлорметана. После этого раствор тщательно перемешивали в течение 5 минут. Далее добавляли безводный сульфат натрия не большими порциями (общая масса добавленной соли составляла 1,1 г) при постоянном перемешивании до полного удаления воды. Оставшийся органический слой отбирали и вводили в ГХ-МС систему.

Анализ методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии высокого разрешения выполняли с использованием системы Orbitrap Exactive GC (Thermo Scientific, США), состоящей из газового хроматографа Trace 1310, автосамплера TriPlus RSH и масс-анализатора с орбитальной ионной ловушкой с сегментированным квадруполом, выступающего в качестве предварительного фильтра.

Хроматографическое разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-INNOWax (Agilent Technologies, США) (30 м, внутренний диаметр 0,25 мм и толщина пленки 0,25 мкм) с полярной неподвижной фазой из полиэтиленгликоля, позволяющей значительно лучше разделить азотсодержащие соединения. В качестве газа-носителя использовали высокочистый (99,9999%) гелий (НИИКМ, Россия) с расходом 1,1 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл с делением потока в соотношении 5:1. Программа термостата колонок: начальная температура 40°C (выдерживание в течение 3 мин) подъем до 240°C со скоростью 5°C/мин, выдерживание на 240°C в течение 7 мин. Общая продолжительность анализа составила 50 мин. Температуры источника ионов и трансферной линии составляли 200 и 240°C соответственно. Детектирование проводили с использованием ионизации электронами (70 эВ) в режиме сканирования (m/z 35–550) с разрешением 30 000 (FWHM, для m/z 200) и частотой сбора данных 12 Гц. Использовали автоматическую регулировку усиления (AGC) с целевым значением заполнения квадрупольной ионной ловушки (C-Trap), равным 10^5 . Калибровку по шкале массы проводили ежедневно с использованием перфтортрибутиламина (ПФТВА) в качестве стандарта для достижения точности определения массы ниже 3 ppm (обычно <1 ppm). Управление ГХ-МС системой, сбор и предварительная обработка данных выполняли с использованием программного обеспечения Xcalibur 4.1 (Thermo Scientific, США).

Определение содержания целевых аналитов проводили с использованием программного обеспечения Trace Finder 4.1 (Thermo Scientific, США). С этой целью проводили экстрагирование ионных хроматограмм (ХИС) по точным массам с окном экстракции 5 ppm (<1 мДа) для ионов, дающих наиболее интенсивные сигналы в масс-спектрах (в большинстве случаев молекулярные ионы M^+). Пример полученной хроматограммы представлен на рисунке 7.2, времена удерживания и точные массы ионов аналитов приведены в таблице 7.2. Масс-спектры высокого разрешения использовали для подтверждения по созданной библиотеке масс-спектров аналитов, что позволяет повысить уровень достоверности анализа.

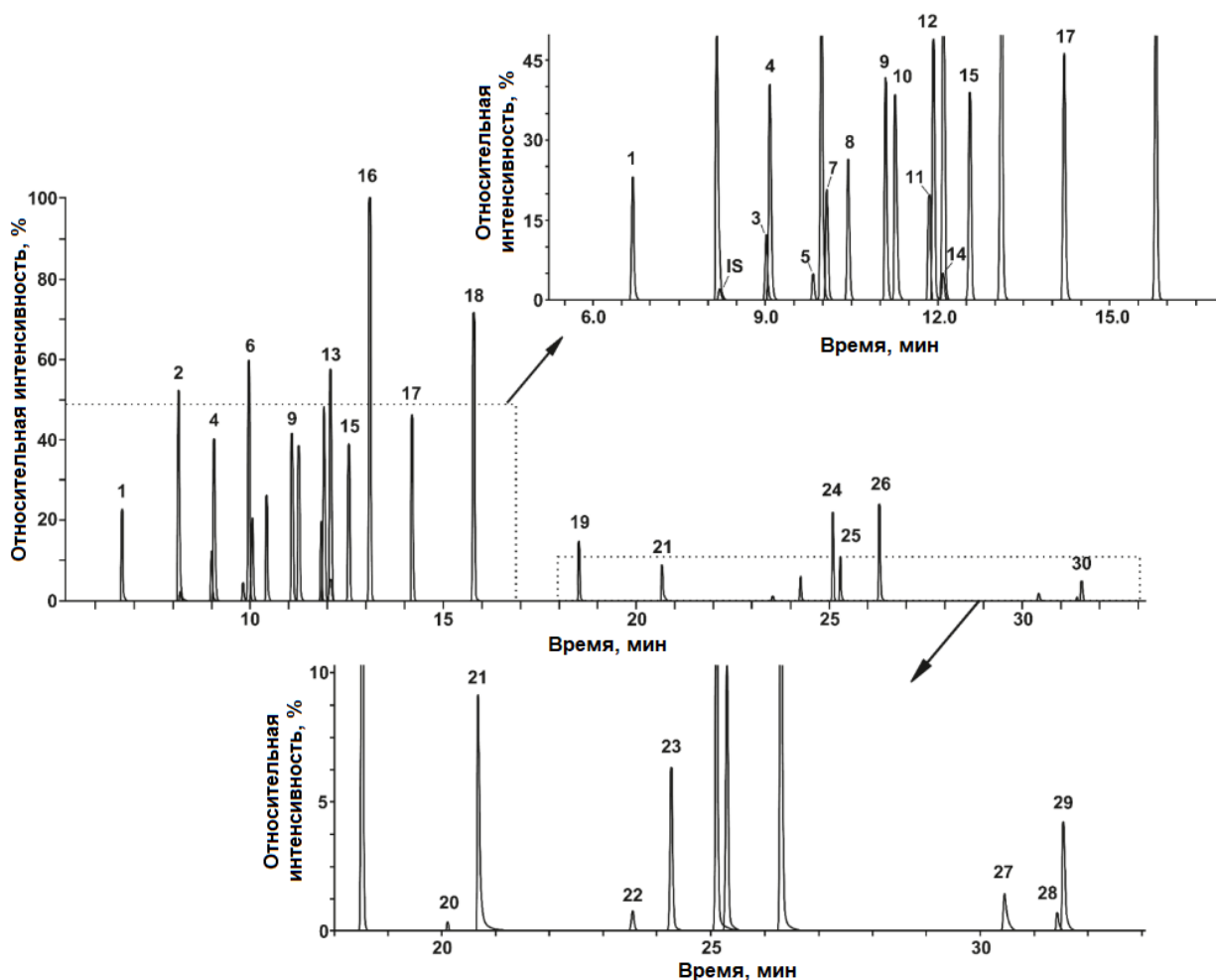


Рисунок 7.2. Экстрагированная хроматограмма (XIC) модельного раствора смеси исследуемых аналитов (концентрация ~ 1 мг/л для каждого соединения). Номера аналитов соответствуют приведенным таблице 7.2

Нецелевой скрининг неизвестных соединений проводили на основе поиска в библиотеке (NIST-14) и элементных составов с использованием модуля «Unkown screening» программного обеспечения Trace Finder 4.1. Программное обеспечение MS Fragmenter-2015 (ACD/Labs, Канада) использовали для прогнозирования фрагментации и идентификации компонентов, спектры которых не обнаружили в библиотеке.

Предварительную оценку пределов обнаружения (ПО) и нижних границ определяемых концентраций (НГОК) проводили на модельном водном растворе смеси аналитов с концентрациями 100 мкг/л для каждого соединения с использованием критерия соотношения сигнал/шум (S/N) равным 3 и 10, соответственно. Полученные предварительные значения уточняли путем проведения десяти повторных анализов экстрактов модельных растворов в деионизированной воде и поверхностной воды болота (образец II) с низкими концентрациями аналитов (2–10 НГОК). Полученные значения

стандартного отклонения, умноженные на коэффициенты 3 и 10, принимали за окончательные значения ПО и НГОК, соответственно.

Таблица 7.2. Параметры хроматографического удерживания и масс-спектрометрического детектирования аналитов

No	Компонент	t_R , мин	Ион, используемый для ХИС	m/z
1	ТМТ	6,72	[M] ⁺	116,1057
2	Пиридин	8,24	[M] ⁺	79,0417
3	Пиразин	9,09	[M] ⁺	80,0368
4	2-метилпиридин	9,16	[M] ⁺	93,0573
5	ДМАА	9,91	[M] ⁺	84,0682
6	2,6-диметилпиридин	10,06	[M] ⁺	107,0728
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	10,17	[M] ⁺	82,0526
8	2-метилпиразин	10,53	[M] ⁺	94,0526
9	3-метилпиридин	11,21	[M] ⁺	93,0573
10	4-метилпиридин	11,39	[M] ⁺	93,0573
11	<i>N</i> -НДМА	11,97	[M] ⁺	74,0475
12	2,5-диметилпиразин	12,03	[M] ⁺	108,0681
13	2,6-диметилпиразин	12,20	[M] ⁺	108,0681
14	ДМФА	12,25	[M] ⁺	73,0522
15	2,3-диметилпиразин	12,67	[M] ⁺	108,0681
16	2,4,6-триметилпиридин	13,22	[M] ⁺	121,0885
17	3,5-диметилпиридин	14,33	[M] ⁺	107,0728
18	2,3,5-триметилпиридин	15,93	[M] ⁺	121,0885
19	МТ	18,68	[M] ⁺	83,0478
20	ДМГМК	20,26	[M-CHO] ⁺	59,0604
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	20,84	[M] ⁺	82,0526
22	1 <i>H</i> -пиразол	23,71	[M] ⁺	68,0369
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	24,42	[M-H] ⁺	81,0448
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	25,25	[M-H] ⁺	95,0604
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	25,45	[M] ⁺	82,0526
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	26,32	[M-H] ⁺	95,0604
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> -имидазол	30,66	[M] ⁺	96,0682
28	1 <i>H</i> -имидазол	31,55	[M] ⁺	68,0369
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	31,70	[M] ⁺	82,0526
IS	пиридин- <i>d</i> ₅	8,24	[M] ⁺	84,0730

Матричные эффекты и точность определения аналитов оценивали методом «введено-найдено» на двух уровнях концентрации (~ 10 и ~ 100 НГОК). Известные количества аналитов вводили в образцы воды I и II, после чего подвергали экстракции и ГХ-МС анализу (проводили не менее 3 параллельных определений).

Внутридневную повторяемость оценивали на низком уровне концентрации, близком к 10 НГОК (0,5–1000 мкг/л), в серии последовательных хроматографических анализов стандартного раствора (n = 6). Промежуточную прецизионность определяли аналогичным образом в течение 48 часов (n = 12).

7.1.3 Объекты исследования

Для валидации разработанной методики и ее апробации на реальных объектах использовали пять водных образцов:

Образец I. Речная вода с рН 6,5, минерализацией 190 мг/л и содержанием растворенного органического углерода 14 мг/л [253], отобранная из реки Северная Двина (Архангельск, Россия).

Образец II. Поверхностная вода болота с рН 4,9, высоким содержанием растворенного органического углерода (137 мг/л) и низкой минерализацией (42 мг/л), отобранная на территории района падения отработанных частей ракет-носителей, расположенного на северо-западе Архангельской области (Россия). Данный образец, как и образец I, не был подвержен загрязнению ракетным топливом.

Образец III. Водный раствор 1,1-диметилгидразина с начальной концентрацией 7000 мг/л, который два года находился в контакте с воздухом и, таким образом, подвергся значительному окислительному превращению. Раствор имел желтую окраску;

Образец IV. Водный раствор 1,1-диметилгидразина с начальной концентрацией 1000 мг/л, подверженный пиролизической газификации в сверхкритической воде в течение 2 ч при 600°C [254];

Образец V. Водный экстракт серо-коричневой пустынной песчаной почвы, отобранной на месте аварии ракеты-носителя «Протон-М» рядом с космодромом Байконур в 2013 году [255]. Тщательно усредненный образец почвы массой 0,2 г заливали 10 мл деионизированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин при комнатной температуре, а затем центрифугировали. Данный образец использовали для определения подвижных форм продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, способных мигрировать с грунтовыми водами.

Перед процедурой экстракции образцы III и V разбавляли в 10 раз водой.

7.2 Оптимизация условий дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции

В качестве экстрагентов применяли дихлорметан и хлороформ, обычно используемые для экстракции широкого спектра соединений различных классов, а также

ацетонитрил, который ранее показал высокую эффективность при извлечении продуктов трансформации НДМГ из почв экстракцией под давлением [210]. В последнем случае всегда применяли добавление избытка хлорида натрия к водному образцу для разделения фаз. Экстракцию дихлорметаном проводили как с добавлением различных солей (NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , NaNO_3), так и без них. Учитывая способность многих азотсодержащих соединений легко протонироваться в водных растворах, снижающую эффективность их экстракции в органическую фазу, использовали также добавки гидроксида натрия для перевода аналитов в менее гидрофильную молекулярную форму.

Предварительные эксперименты показали, что при использовании процедуры подготовки образца удовлетворительная воспроизводимость может быть достигнута только с помощью добавления внутреннего стандарта, которое позволяет учитывать потери аналита на всех стадиях и компенсировать ошибки, связанные с изменениями объемов слоев жидкости из-за частичного растворения воды и органического экстрагента друг в друге. Пиридин-d5 выбрали для этих целей из-за его низкой стоимости, доступности (широко используемый растворитель для ЯМР-спектроскопии) и высокой степени извлечения из водного раствора в используемые органические растворители. Таким образом, все последующие работы проводили с использованием пиридина-d5 в качестве внутреннего стандарта.

На первом этапе процедуры оптимизации оценивали степени извлечения с применением упомянутых выше экстрагентов и добавок, а также сравнивали эффективности их применения (табл. 7.3), при этом использовали фиксированное время экстракции (встряхивания) равное 10 мин, типичное для ДЖЖМЭ [256]. Ацетонитрил характеризуется существенными потерями аналитов по сравнению с дихлорметаном и хлороформом для подавляющего большинства аналитов. Исключением являются соединения, содержащие полярную N-H группу (ДМГМК, 1Н-пиразолы и 1Н-имидазолы) и, как следствие, способные к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям с ацетонитрилом и водой, что способствует их присутствию в ацетонитрильном слое в значительной концентрации. Следует отметить, что эти аналиты относительно плохо экстрагируются всеми используемыми системами экстрагент/добавка, и явное преимущество ацетонитрила наблюдается только для ДМГМК и двух незамещенных циклических вторичных аминов (1Н-пиразол и 1Н-имидазол). Максимальные значения извлечения для этих аналитов, достигнутые при использовании ацетонитрила в качестве экстрагента, были в 2–4 раза выше, чем для дихлорметана, и составляли 2,0, 21 и 3,7% соответственно [257].

При использовании дихлорметана или хлороформа в качестве экстрагентов степень извлечения аналитов существенно увеличивается при добавлении хлорида натрия и щелочи к водной фазе. Как и ожидалось, гидроксид натрия продемонстрировал наибольшее влияние на эффективность экстракции для соединений с высокими значениями рКа протонированных молекул (например, пиридинов и имидазолов). Таким образом, 1-метил-1Н-имидазол (рКа = 6,95) вообще не переходил в органический слой без добавления щелочи, в тоже время с помощью системы DCM/NaCl/NaOH было достигнуто извлечение равное 33%.

Эффективность солей была проверена с использованием дихлорметана в качестве экстрагента и щелочной водной фазы. Хлорид натрия, нитрат натрия и сульфат магния обеспечивают практически одинаковое извлечение как вторичных аминов, так и других аналитов (табл. 7.3), несмотря на разную растворимость этих солей в воде. Это можно объяснить, с одной стороны, близкой ионной силой насыщенных растворов NaNO_3 и MgSO_4 , а с другой стороны, более высокой сольватирующей способностью хлорид-аниона в менее растворимом NaCl по сравнению с нитратом и сульфатом. Сульфат аммония из-за его высокой растворимости и ионной силы демонстрирует лучшее извлечение аналитов, превышающее в 1,5-2 раза значения, полученные для вторичных аминов с использованием других исследованных солей. Для остальных 20 аналитов, не содержащих N-H группу, среднее извлечение достигает 94%, что делает $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ наиболее перспективным для дальнейшей разработки и оптимизации метода ДЖЖМЭ.

Стоит отметить, что при решении задач нецелевого скрининга, помимо степеней извлечения аналитов, важную роль играет чистота используемой соли. Предварительные эксперименты показали, что при использовании сульфата аммония на получаемых хроматограммах наблюдается большое количество пиков примесей, в том числе азотсодержащих соединений, что значительно усложняет нецелевой анализ. В этом смысле хлорид натрия имеет неоспоримое преимущество – это коммерчески доступное соединений с высокой чистотой, для которого также возможна дополнительная очистка от органических загрязнений путем прокаливания. Учитывая вышеизложенное, дальнейшая разработка метода была сосредоточена на использовании сульфата аммония в качестве высаливающего агента при целевом определении и хлорида натрия для одновременного определения и нецелевого скрининга азотсодержащих аналитов.

Таблица 7.3. Степени извлечения аналитов в зависимости от условий экстракции (n=3, P=0,95)

No.	Соединение	Степень извлечения в зависимости от условий экстракции, %								
		ACN + NaCl	ACN + NaCl+NaOH	DCM	DCM + NaCl	DCM + NaCl + NaOH	DCM + (NH ₄) ₂ SO ₄ + NaOH	DCM + NaNO ₃ + NaOH	DCM + MgSO ₄ + NaOH	CHCl ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + NaOH
1	ТМТ	72 ± 5	81 ± 4	79 ± 8	73 ± 3	108 ± 10	85 ± 2	106 ± 8	103 ± 5	74 ± 3
2	Пиридин	37 ± 3	42 ± 3	37 ± 3	59 ± 3	85 ± 8	103 ± 4	89 ± 4	91 ± 5	92 ± 4
3	Пиразин	15 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	32 ± 1	41 ± 4	87 ± 7	34 ± 4	44 ± 4	80 ± 5
4	2-метилпиридин	39 ± 3	58 ± 1	55 ± 5	63 ± 1	99 ± 8	104 ± 5	101 ± 3	102 ± 5	91 ± 4
5	ДМАА	36 ± 3	36 ± 1	21 ± 2	47 ± 2	62 ± 5	100 ± 3	66 ± 4	79 ± 4	86 ± 4
6	2,6-диметилпиридин	26 ± 1	70 ± 2	61 ± 4	58 ± 2	104 ± 7	102 ± 3	105 ± 6	107 ± 10	92 ± 5
7	1-метил-1H-пиразол	45 ± 2	45 ± 2	35 ± 3	67 ± 3	88 ± 8	103 ± 3	86 ± 5	90 ± 5	90 ± 2
8	2-метилпиразин	27 ± 2	27 ± 2	29 ± 3	60 ± 3	79 ± 7	104 ± 5	71 ± 4	82 ± 5	92 ± 4
9	3-метилпиридин	50 ± 5	59 ± 2	64 ± 6	72 ± 3	99 ± 9	104 ± 4	102 ± 6	103 ± 4	92 ± 2
10	4-метилпиридин	37 ± 2	57 ± 1	59 ± 4	63 ± 2	100 ± 8	105 ± 5	103 ± 6	103 ± 5	93 ± 3
11	N-НДМА	31 ± 2	32 ± 3	22 ± 2	41 ± 1	55 ± 4	91 ± 8	49 ± 3	65 ± 4	87 ± 3
12	2,5-диметилпиразин	41 ± 4	41 ± 1	47 ± 4	76 ± 4	99 ± 9	104 ± 4	97 ± 3	101 ± 2	99 ± 5
13	2,6-диметилпиразин	39 ± 2	39 ± 1	46 ± 4	75 ± 3	98 ± 8	105 ± 5	97 ± 6	101 ± 4	98 ± 2
14	ДМФА	7,7 ± 0,7	7,4 ± 0,5	4,2 ± 0,3	12 ± 1	14 ± 1	68 ± 7	15 ± 1	19 ± 1	63 ± 4
15	2,3-диметилпиразин	39 ± 3	39 ± 2	46 ± 3	75 ± 3	97 ± 8	104 ± 5	94 ± 5	100 ± 5	96 ± 5
16	2,4,6-триметилпиридин	19 ± 1	77 ± 2	56 ± 3	55 ± 1	103 ± 5	101 ± 4	106 ± 6	105 ± 7	94 ± 4
17	3,5-диметилпиридин	58 ± 4	72 ± 1	80 ± 6	78 ± 2	106 ± 6	102 ± 6	102 ± 4	106 ± 7	95 ± 5
18	2,3,5-триметилпиридин	37 ± 3	78 ± 2	78 ± 5	73 ± 3	105 ± 7	99 ± 5	100 ± 6	107 ± 7	96 ± 4
19	МТ	6,7 ± 0,4	6,9 ± 0,5	2,6 ± 0,2	7,4 ± 0,3	10 ± 1	48 ± 4	8,3 ± 0,3	9,9 ± 0,3	49 ± 3
20	ДМГМК	2,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	10 ± 1	1,4 ± 0,2	2,4 ± 0,2	12 ± 1
21	1-метил-1H-имидазол	–	7,9 ± 0,5	–	–	33 ± 3	65 ± 3	28 ± 2	16 ± 1	68 ± 1
22	1H-пиразол	21 ± 1	21 ± 2	1,7 ± 0,2	5,8 ± 0,3	7,8 ± 0,8	16 ± 1	8,8 ± 0,9	6,9 ± 0,4	15 ± 1
23	3-метил-1H-пиразол	31 ± 2	32 ± 3	3,8 ± 0,2	20 ± 1	27 ± 2	53 ± 2	27 ± 2	23 ± 1	58 ± 4
24	3,5-диметил-1H-пиразол	45 ± 3	45 ± 3	7,9 ± 0,5	46 ± 2	63 ± 5	90 ± 4	63 ± 5	57 ± 5	93 ± 3
25	4-метил-1H-пиразол	36 ± 1	37 ± 3	6,2 ± 0,4	27 ± 2	38 ± 3	65 ± 2	34 ± 3	30 ± 3	64 ± 4
26	3,4-диметил-1H-пиразол	47 ± 3	47 ± 3	14 ± 1	53 ± 2	72 ± 7	95 ± 4	70 ± 5	67 ± 5	96 ± 3
27	2,4-диметил-1H-имидазол	0,7 ± 0,1	10 ± 1	1,0 ± 0,3	0,6 ± 0,2	12 ± 1	13 ± 1	25 ± 2	5,3 ± 0,3	10 ± 1
28	1H-имидазол	–	3,7 ± 0,3	0,9 ± 0,2	–	1,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	4,1 ± 0,3	0,8 ± 0,1	2 ± 0,2
29	4-метил-1H-имидазол	0,2 ± 0,1	6,4 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	3,7 ± 0,5	9,0 ± 0,3	6,8 ± 0,8	2,0 ± 0,1	7,1 ± 0,3

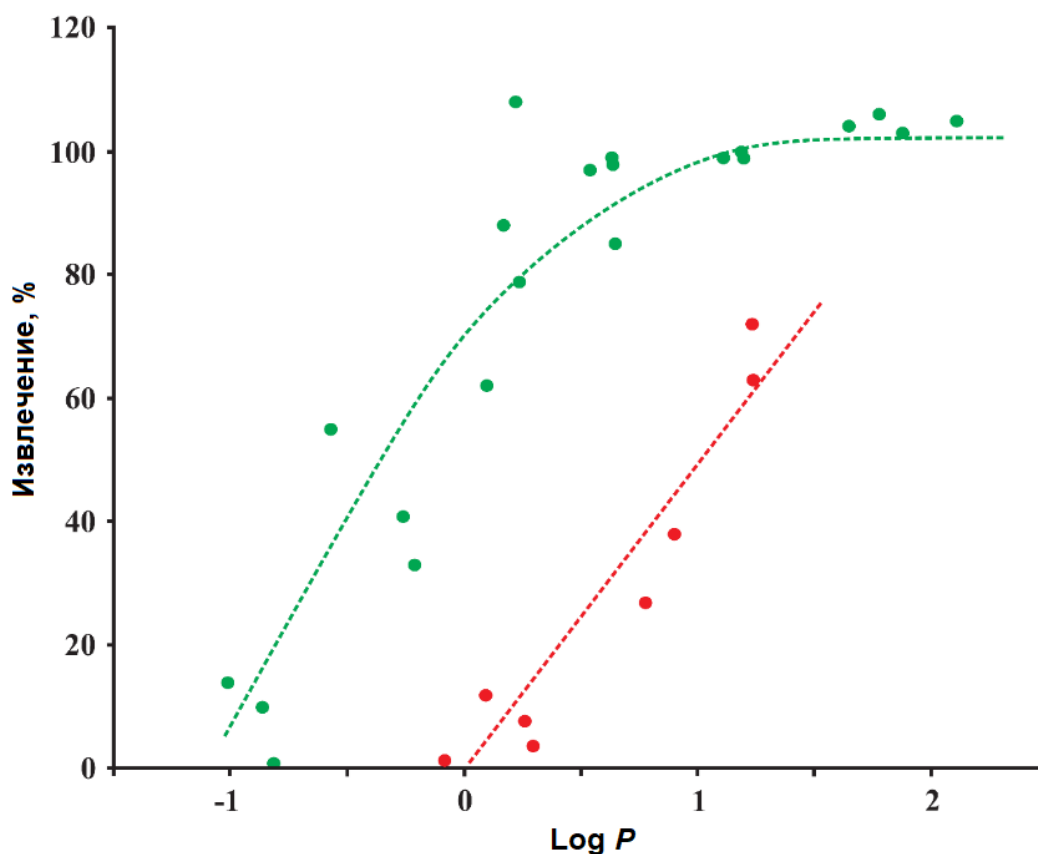


Рисунок 7.3. Зависимости степеней извлечения аналитов от величины LogP (красный - соединения, содержащие N-H группу, зеленый - другие соединения)

Экстракция дихлорметаном и хлороформом из щелочного раствора в сочетании с высаливанием аналитов сульфатом аммония обеспечивает очень близкие степени извлечения (> 80%) для большинства изученных соединений (19 из 29), для 16 соединений из которых было достигнуто почти количественное извлечение (95–105%) из водного раствора. Только пять аналитов характеризуются степенью экстракции ниже 20%. Плохо экстрагируемые аналиты включают в себя вышеупомянутые диметилгидразид муравьиной кислоты и циклические вторичные амины, содержащие N-H группу. Специфичность последней группы аналитов также отчетливо видна на диаграмме зависимости их извлечения от значений LogP (рис 7.3), состоящей из двух отдельных кривых, связанных со структурами группы N-H и всех других соединений.

Важно отметить, что, благодаря использованию внутреннего стандарта и хорошей воспроизводимости условий эмульгирования растворов, ошибки в определении извлечения составляли менее 10% для подавляющего большинства аналитов, в том числе для соединений с наименьшими степенями экстракции они не превышали 20-25%.

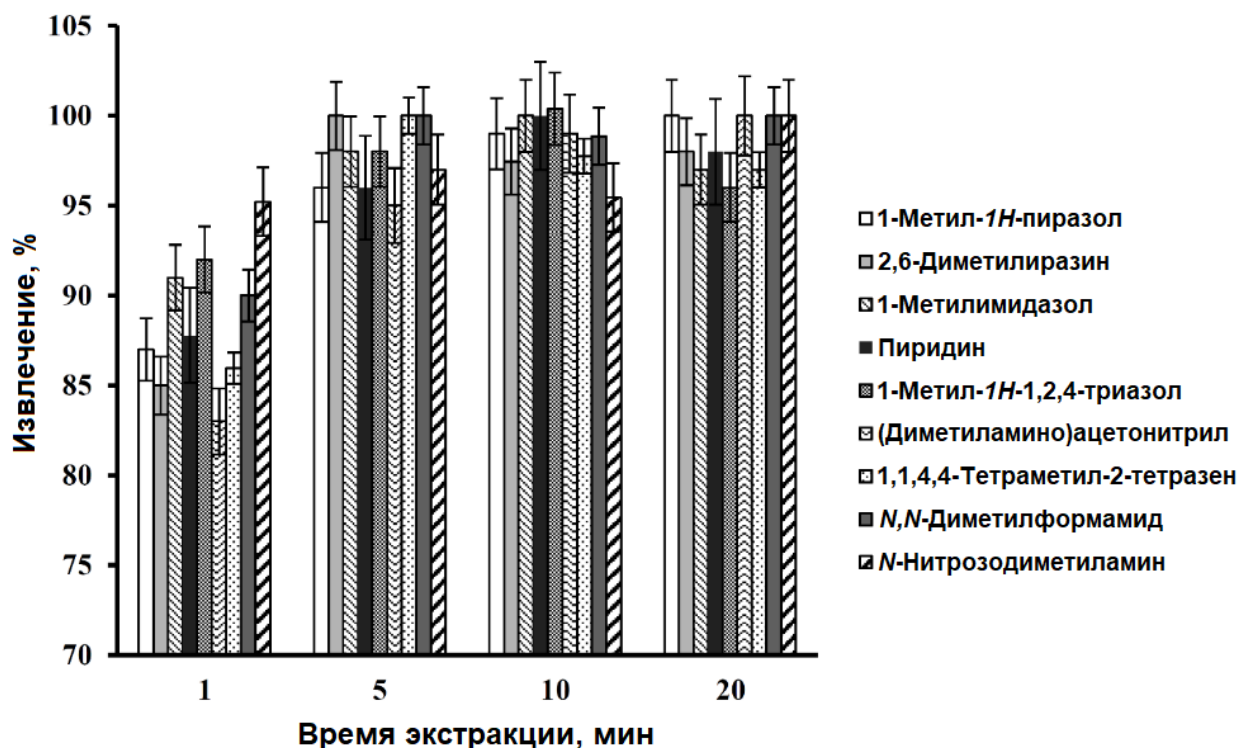


Рисунок 7.4. Влияние времени экстракции (встряхивания) на извлечение (доля от максимально достигнутого извлечения) аналитов разных классов

Эксперименты по оценке времени перемешивания на эффективность экстракции в диапазоне 1–20 мин (рис 7.4) показали, что для всех исследованных соединений максимальное извлечение достигается уже спустя 10 мин. В связи с этим, именно такая продолжительность экстракции была выбрана в качестве оптимальной и использовалась в дальнейших экспериментах. Тем не менее, благодаря высокой скорости наступления фазового равновесия в эмульсии исследуемого раствора и экстрагента, даже при чрезвычайно коротком времени встряхивания (1 мин) достигаются извлечения ~ 90% от максимального значения, характерного при времени экстракции 10–20 мин). Этот факт повышает надежность метода и, при необходимости, позволяет дополнительно сократить время экстракции до 5 минут с незначительными потерями в точности анализа.

Увеличение степени концентрирования, а, следовательно, и чувствительности анализа возможно с использованием двух подходов: снижение доли экстрагента и экстракция при полном высушивании воды. В первом случае в качестве органического экстрагента был выбран хлороформ, имеющий меньшую растворимость в воде, по сравнению с дихлорметаном.

Таблица 7.4. Сравнение степеней извлечения при полном высушивании образца и экстракции малым объемом экстрагента (n=3, P=0,95)

No	Компонент	Степень извлечения в зависимости от способа экстракции, %		
		Полное высушивание	50 мкл CHCl ₃ в метаноле	100 мкл CHCl ₃ с (NH ₄) ₂ SO ₄
1	ТМТ	80 ± 6	82 ± 9	57 ± 8
2	Пиридин	101 ± 7	9,6 ± 0,6	56 ± 11
3	Пиразин	96 ± 11	2,6 ± 0,3	29 ± 2
4	2-метилпиридин	98 ± 6	25 ± 3	60 ± 8
5	ДМАА	94 ± 9	3,4 ± 0,2	42 ± 9
6	2,6-диметилпиридин	99 ± 3	53 ± 7	58 ± 8
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	100 ± 3	7,4 ± 1,4	54 ± 10
8	2-метилпиразин	102 ± 4	7,1 ± 0,5	56 ± 8
9	3-метилпиридин	103 ± 12	33 ± 6	62 ± 11
10	4-метилпиридин	101 ± 6	30 ± 4	64 ± 9
11	<i>N</i> -НДМА	93 ± 8	2,6 ± 0,3	26 ± 2
12	2,5-диметилпиразин	99 ± 8	18 ± 2	62 ± 7
13	2,6-диметилпиразин	101 ± 6	18 ± 4	61 ± 8
14	ДМФА	97 ± 8	0,75 ± 0,05	15 ± 1
15	2,3-диметилпиразин	102 ± 4	16 ± 3	60 ± 9
16	2,4,6-триметилпиридин	100 ± 10	84 ± 10	57 ± 9
17	3,5-диметилпиридин	101 ± 6	75 ± 11	60 ± 9
18	2,3,5-триметилпиридин	103 ± 6	89 ± 8	55 ± 10
19	МТ	91 ± 14	0,57 ± 0,05	8,0 ± 0,3
20	ДМГМК	56 ± 8	0,05 ± 0,01	1,5 ± 0,1
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	32 ± 4	0,94 ± 0,10	15 ± 1
22	1 <i>H</i> -пиразол	68 ± 4	1,3 ± 0,1	2,9 ± 0,4
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	94 ± 13	1,5 ± 0,2	15 ± 2
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	99 ± 12	2,0 ± 0,2	42 ± 3
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	101 ± 14	2,5 ± 0,4	19 ± 3
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	94 ± 11	3,8 ± 0,5	46 ± 8
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> -имидазол	101 ± 14	0,33 ± 0,04	0,64 ± 0,11
28	1 <i>H</i> -имидазол	1,2 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,27 ± 0,02
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	0	0,07 ± 0,01	0,99 ± 0,04

Установлено, что применение диспергирующего растворителя (метанола) при экстракции из насыщенного сульфатом аммония водного образца невозможно ввиду значимого снижения растворимости соли, выпадающей в осадок, что ограничивает возможность отбора экстрагента после экстракции. Таким образом, в случае применения диспергирующего растворителя необходим отказ от использования добавок соли. Сравнение степеней извлечения при использовании данного подхода показало (табл. 7.4), что использование диспергирующего растворителя существенно уступает в эффективности экстракции из насыщенного солевого раствора. Следует отметить, что в данном варианте

экстракции (100 мкл хлороформа, насыщенный раствор сульфата аммония) максимальные степени извлечения не превышают 60-65%.

В варианте экстракции при полном высушивании воды степени извлечения для 24 аналитов достигают величин 80% и более (табл. 7.4), при этом извлечение имидазолов существенно снижается, 4-метил-1H-имидазол полностью перестает извлекаться. Несмотря на хорошее извлечение для большинства аналитов, такой способ не позволяет проводить концентрирование (соотношение проба/экстрагент составляет 1/1) образца без увеличения объемов анализируемых образцов и дополнительных стадий пробоподготовки, например, упаривания.

7.3 Валидация разработанной методики

Комбинация разработанной процедуры ДЖЖМЭ с анализом полученных экстрактов методом ГХ-МСВР позволила достичь уровня обнаружения ниже мкг/л для большинства аналитов (23 из 29), в то же время для двенадцати компонентов характерны величины ПО в диапазоне 0,02–0,1 мкг/л (табл. 7.5). Только три соединения с самыми низкими эффективностями извлечения (ДМГМК, 1H-имидазол и 4-метил-1H-имидазол) имеют ПО в диапазоне 13–74 мкг/л. Разработанный метод превосходит по чувствительности все известные методы определения продуктов превращения НДМГ, основанные на использовании методов жидкостной хроматографии.

Например, полученные значения ПО оказались на порядок ниже для ДМФА и НДМА и в 2–6 раз ниже для МТ и ТМТ по сравнению с результатами, полученными с помощью HPLC-МС/МС [218] и ИХ-МС/МС [216]. Сравнение чувствительности, достигнутой с использованием разработанной методики с данными, представленными в литературе для ГХ-МС в сочетании с жидкость-жидкостной экстракцией (табл. 1.8), показывает превосходство ВАЖЖЭ-ГХ-МСВР на 1–2 порядка.

Он уступает только методам, которые обеспечивают дополнительное снижение пределов обнаружения за счет использования либо предварительного концентрирования образцов (в 500 раз и более), либо твердофазной микроэкстракции, которая существенно усложняет процедуру пробоподготовки и сильно подвержена влиянию со стороны анализируемой матрицы. В отличие от ТФМЭ-ГХ-МС, разработанная методика характеризуется высокой скоростью подготовки образца (вся процедура занимает не более 20 минут), низкой стоимостью и исключительно широким линейным диапазоном, охватывающим 4–5 порядков с типичным значением r^2 более 0,99 (табл. 7.6, 7.7).

Таблица 7.5. Пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых концентраций (НГОК) исследуемых аналитов в зависимости от применяемой процедуры экстракции

№.	Компонент	CH ₂ Cl ₂ + NaCl + NaOH		CH ₂ Cl ₂ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + NaOH		Полное высушивание		100 мкл CHCl ₃ с (NH ₄) ₂ SO ₄	
		ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)	ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)	ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)	ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)
1	ТМТ	0,17	0,56	0,11	0,37	0,81	2,7	0,050	0,167
2	Пиридин	0,02	0,07	0,02	0,07	0,24	0,80	0,003	0,010
3	Пиразин	0,14	0,46	0,08	0,27	0,18	0,60	0,050	0,167
4	2-метилпиридин	0,02	0,08	0,02	0,08	0,25	0,83	0,003	0,009
5	ДМАА	0,23	0,75	0,18	0,60	0,77	2,6	0,021	0,070
6	2,6-диметилпиридин	0,05	0,18	0,03	0,09	0,13	0,43	0,002	0,007
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,08	0,26	0,07	0,23	0,32	1,1	0,018	0,060
8	2-метилпиразин	0,11	0,37	0,05	0,17	0,23	0,77	0,005	0,017
9	3-метилпиридин	0,07	0,23	0,05	0,17	0,20	0,67	0,002	0,007
10	4-метилпиридин	0,09	0,30	0,06	0,20	0,20	0,67	0,004	0,012
11	<i>N</i> -НДМА	0,14	0,46	0,08	0,27	0,85	2,8	0,030	0,100
12	2,5-диметилпиразин	0,03	0,09	0,03	0,09	0,16	0,53	0,003	0,010
13	2,6-диметилпиразин	0,02	0,07	0,02	0,07	0,13	0,43	0,002	0,007
14	ДМФА	0,19	0,62	0,18	0,60	0,60	2,0	0,050	0,167
15	2,3-диметилпиразин	0,03	0,09	0,03	0,09	0,16	0,53	0,003	0,011
16	2,4,6-триметилпиридин	0,02	0,07	0,02	0,07	0,10	0,33	0,001	0,003
17	3,5-диметилпиридин	0,06	0,20	0,05	0,17	0,17	0,57	0,003	0,010
18	2,3,5-триметилпиридин	0,02	0,07	0,02	0,07	0,08	0,27	0,001	0,004
19	МТ	1,2	4,0	0,3	1,0	0,25	0,83	0,080	0,266
20	ДМГМК	24	79	20	67	12	40	5,0	17
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	2,0	6,6	1,1	3,7	0,40	1,3	0,020	0,067
22	1 <i>H</i> -пиразол	2,1	6,9	0,8	2,7	1,4	4,8	0,70	2,3
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,22	0,73	0,11	0,37	0,54	1,8	0,070	0,230
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	0,13	0,43	0,06	0,20	0,35	1,2	0,007	0,023
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,24	0,78	0,14	0,47	1,0	3,3	1,0	3,3
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	0,17	0,56	0,06	0,2	0,21	0,70	0,010	0,033
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> -имидазол	0,22	0,73	0,22	0,73	2,0	6,7	0,003	0,010
28	1 <i>H</i> -имидазол	74	244	38	127	7,3	24	20	67
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	13	42	1,0	3,3	0,8	2,7	0,81	2,7

Использование масс-спектрометрии высокого разрешения обеспечивает высокую селективность разработанного метода [258], что является дополнительным преимуществом при анализе сложных природных объектов (например, воды с высоким содержанием растворенного органического вещества) и обеспечивает эффективное устранение интерференций со стороны матрицы. Последние были оценены с использованием метода «введено-найдено» (табл. 7.8, 7.9) при анализе образцов речной воды и поверхностной воды болота (I и II), которые изначально не содержали исследуемые аналиты.

Таблица 7.6. Метрологические характеристики разработанной методики при использовании в качестве высаливающего агента сульфата аммония

№.	Компонент	ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)	Линейный диапазон (мкг/л)	Коэффициент <i>a</i> градуировочной зависимости вида $y = ax, \times 10^{-3}$	r^2
1	ТМТ	0,11	0,37	0,70 -3900	1,18	0,9996
2	Пиридин	0,02	0,07	0,10 -3900	3,91	0,9977
3	Пиразин	0,08	0,27	0,50 -3900	1,43	0,9992
4	2-метилпиридин	0,02	0,08	0,10 - 3900	5,46	0,9981
5	ДМАА	0,18	0,60	0,80 - 3900	0,72	0,9984
6	2,6-диметилпиридин	0,03	0,09	0,20 -3900	7,66	0,9982
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,07	0,23	0,30 -3900	2,54	0,9981
8	2-метилпиразин	0,05	0,17	0,50 - 3900	3,76	0,9980
9	3-метилпиридин	0,05	0,17	0,30 -3900	5,42	0,9977
10	4-метилпиридин	0,06	0,20	0,30 -3900	4,92	0,9975
11	<i>N</i> -НДМА	0,08	0,27	0,50 -30000	0,27	0,9999
12	2,5-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10 -3900	6,20	0,9976
13	2,6-диметилпиразин	0,02	0,07	0,08-3900	7,75	0,9978
14	ДМФА	0,18	0,60	0,70 - 21000	0,18	0,9996
15	2,3-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10 -3900	5,89	0,9977
16	2,4,6-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08 - 3900	9,53	0,9979
17	3,5-диметилпиридин	0,05	0,17	0,20 -3900	4,84	0,9986
18	2,3,5-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08 -3900	12,3	0,9985
19	МТ	0,3	1,0	4,5-21000	0,26	0,9996
20	ДМГМК	20	67	100 -22000	0,01	0,9997
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	1,1	3,7	7,0 -3900	0,91	0,9957
22	1 <i>H</i> -пиразол	0,8	2,7	7,0 -3900	0,04	0,9986
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,11	0,37	0,80 -3900	0,56	0,9977
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> - пиразол	0,06	0,20	0,50 -3900	6,49	0,9976
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,14	0,47	0,80 - 3900	0,47	0,9980
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> - пиразол	0,06	0,2	0,70 -3900	5,74	0,9979
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> - имидазол	0,22	0,73	0,73 -3900	0,44	0,9985
28	1 <i>H</i> -имидазол	38	127	250 -23000	0,03	0,9962
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	1,0	3,3	45-23000	0,04	0,9945

Таблица 7.7. Метрологические характеристики разработанной методики при использовании в качестве высаливающего агента хлорида натрия

№.	Компонент	ПО (мкг/л)	НГОК (мкг/л)	Линейный диапазон (мкг/л)	Коэффициент <i>a</i> градуировочной зависимости вида $y = ax, \times 10^{-3}$	r^2
1	ТМТ	0,17	0,56	0,70 -3900	2,13	0,9996
2	Пиридин	0,02	0,07	0,10 -3900	5,27	0,9978
3	Пиразин	0,14	0,46	0,50 -3900	1,14	0,9992
4	2-метилпиридин	0,02	0,08	0,10 - 3900	3,78	0,9985
5	ДМАА	0,23	0,75	0,80 - 3900	0,42	0,9992
6	2,6-диметилпиридин	0,05	0,18	0,20 -3900	5,82	0,9982
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,08	0,26	0,30 -3900	1,90	0,9988
8	2-метилпиразин	0,11	0,37	0,50 - 3900	2,43	0,9991
9	3-метилпиридин	0,07	0,23	0,30 -3900	4,04	0,9992
10	4-метилпиридин	0,09	0,30	0,30 -3900	3,75	0,9989
11	<i>N</i> -НДМА	0,14	0,46	0,50 -30000	0,51	0,9995
12	2,5-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10 -3900	4,39	0,9988
13	2,6-диметилпиразин	0,02	0,07	0,08-3900	5,22	0,9976
14	ДМФА	0,19	0,62	0,70 - 21000	0,062	0,9977
15	2,3-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10 -3900	3,66	0,9988
16	2,4,6-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08 - 3900	9,85	0,9981
17	3,5-диметилпиридин	0,06	0,20	0,20 -3900	4,65	0,9988
18	2,3,5-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08 -3900	7,03	0,9986
19	МТ	1,2	4,0	4,5-21000	0,33	0,9997
20	ДМГМК	24	79	100 -22000	0,003	0,9998
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	2,0	6,6	7,0 -3900	0,92	0,9987
22	1 <i>H</i> -пиразол	2,1	6,9	7,0 -3900	0,087	0,9998
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,22	0,73	0,80 -3900	0,62	0,9999
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> - пиразол	0,13	0,43	0,50 -3900	2,21	0,9998
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	0,24	0,78	0,80 - 3900	0,55	0,9999
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> - пиразол	0,17	0,56	0,70 -3900	2,59	0,9997
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> - имидазол	0,22	0,73	0,73 -3900	0,55	0,9983
28	1 <i>H</i> -имидазол	74	244	250 -23000	0,011	0,9975
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	13	42	45-23000	0,15	0,9977

Таблица 7.8. Результаты оценки интерференций со стороны матрицы при анализе воды с использованием метода «введено-найдено» (Высаливающий агент – хлорид натрия) (n=3, P=0,95)

№.	Компонент	Речная вода			Поверхностная вода болота		
		Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	Правильность, %	Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	Правильность, %
1	ТМТ	100	81 ± 4	81 ± 4	100	110 ± 10	110 ± 10
		5,2	4,4 ± 0,3	85 ± 6	5,2	5,4 ± 0,3	104 ± 6
2	Пиридин	95	110 ± 10	116 ± 11	95	110 ± 10	116 ± 11
		4,8	5,3 ± 0,6	110 ± 13	4,8	5,4 ± 0,7	113 ± 15
3	Пиразин	260	270 ± 10	104 ± 4	260	280 ± 30	108 ± 12
		13	13 ± 1	100 ± 8	13	14 ± 1	108 ± 8
4	2-метилпиридин	64	63 ± 4	98 ± 6	64	70 ± 4	109 ± 6
		3,2	3,2 ± 0,2	100 ± 6	3,2	3,3 ± 0,2	103 ± 6
5	ДМАА	580	650 ± 60	112 ± 10	580	670 ± 60	116 ± 10
		29	31 ± 4	107 ± 14	29	30 ± 2	103 ± 7
6	2,6-диметилпиридин	41	40 ± 2	98 ± 5	41	44 ± 3	107 ± 7
		2,0	2,0 ± 0,2	100 ± 10	2,0	2,0 ± 0,1	100 ± 5
7	1-метил-1H-пиразол	140	140 ± 10	100 ± 7	140	150 ± 10	107 ± 7
		6,9	7,1 ± 0,4	103 ± 6	6,9	7,2 ± 0,4	104 ± 6
8	2-метилпиразин	97	98 ± 4	101 ± 4	97	110 ± 10	113 ± 10
		4,9	5,0 ± 0,3	102 ± 6	4,9	5,1 ± 0,4	104 ± 8
9	3-метилпиридин	110	100 ± 10	91 ± 9	110	110 ± 10	100 ± 9
		5,4	5,6 ± 0,4	104 ± 7	5,4	5,7 ± 0,4	106 ± 7
10	4-метилпиридин	130	130 ± 10	100 ± 8	130	130 ± 10	100 ± 8
		6,6	6,9 ± 0,8	105 ± 12	6,6	6,8 ± 0,6	103 ± 9
11	N-НДМА	1000	1010 ± 40	101 ± 4	1000	1000 ± 50	100 ± 5
		50	51 ± 3	102 ± 6	50	53 ± 5	106 ± 10
12	2,5-диметилпиразин	60	59 ± 5	98 ± 8	60	63 ± 4	105 ± 7
		3,0	3,0 ± 0,4	100 ± 13	3,0	3,2 ± 0,3	107 ± 10
13	2,6-диметилпиразин	53	52 ± 2	98 ± 4	53	56 ± 3	106 ± 6
		2,6	2,6 ± 0,1	100 ± 4	2,6	2,7 ± 0,2	104 ± 8
14	ДМФА	2220	2410 ± 150	109 ± 7	2220	2530 ± 250	114 ± 11
		111	117 ± 11	105 ± 10	111	106 ± 10	95 ± 9
15	2,3-диметилпиразин	48	47 ± 5	98 ± 10	48	50 ± 2	104 ± 4
		2,3	2,5 ± 0,3	109 ± 13	2,3	2,7 ± 0,3	117 ± 13
16	2,4,6-триметилпиридин	25	25 ± 2	100 ± 8	25	28 ± 2	112 ± 8
		1,2	1,3 ± 0,1	108 ± 8	1,2	1,4 ± 0,2	117 ± 17
17	3,5-диметилпиридин	67	67 ± 4	100 ± 6	67	71 ± 5	106 ± 7
		3,4	3,3 ± 0,1	97 ± 3	3,4	3,4 ± 0,2	100 ± 6
18	2,3,5-триметилпиридин	50	50 ± 3	100 ± 6	50	53 ± 4	106 ± 8
		2,5	2,6 ± 0,2	104 ± 8	2,5	2,7 ± 0,2	108 ± 8
19	МТ	180	180 ± 20	100 ± 11	180	190 ± 20	106 ± 11
		9,0	8,5 ± 0,6	94 ± 7	9,0	8,6 ± 0,7	96 ± 8
20	ДМГМК	9560	10900 ± 1200	114 ± 13	9560	11040 ± 1400	115 ± 15
		478	464 ± 50	97 ± 10	478	494 ± 43	103 ± 9
21	1-метил-1H-имидазол	820	760 ± 30	93 ± 4	820	840 ± 40	102 ± 5
		41	41 ± 2	100 ± 5	41	41 ± 3	100 ± 7
22	1H-пиразол	1520	1630 ± 70	107 ± 5	1520	1680 ± 110	111 ± 7
		76	77 ± 4	101 ± 5	76	79 ± 6	104 ± 8
23	3-метил-1H-пиразол	400	430 ± 30	108 ± 8	400	450 ± 40	113 ± 10
		20	21 ± 2	105 ± 10	20	22 ± 3	110 ± 15
24	3,5-диметил-1H-пиразол	150	150 ± 10	100 ± 7	150	160 ± 10	107 ± 7
		7,5	7,8 ± 0,6	104 ± 8	7,5	7,8 ± 0,5	104 ± 7
25	4-метил-1H-пиразол	540	570 ± 40	106 ± 7	540	590 ± 50	109 ± 9
		27	28 ± 3	104 ± 11	27	27 ± 2	100 ± 7
26	3,4-диметил-1H-пиразол	110	110 ± 10	100 ± 9	110	120 ± 10	109 ± 9
		5,6	5,8 ± 0,5	104 ± 9	5,6	5,9 ± 0,6	105 ± 11
27	2,4-диметил-1H-имидазол	190	200 ± 20	105 ± 11	190	210 ± 20	111 ± 11
		9,6	10 ± 1	104 ± 10	9,6	9,9 ± 0,8	103 ± 8
28	1H-имидазол	2670	2540 ± 300	95 ± 11	2670	2910 ± 330	109 ± 12
		133	141 ± 16	106 ± 12	133	144 ± 12	108 ± 9
29	4-метил-1H-имидазол	1770	1790 ± 160	101 ± 9	1770	1940 ± 190	110 ± 11
		89	86 ± 6	97 ± 7	89	84 ± 7	94 ± 8

Таблица 7.9. Результаты оценки интерференций со стороны матрицы при анализе воды с использованием метода «введено-найдено» (Высаливающий агент – сульфат аммония) (n=3, P=0,95)

№.	Compound	Речная вода			Поверхностная вода болота		
		Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	Правильность, %	Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	Правильность, %
1	ТМТ	100	88 ± 5	88 ± 5	100	96 ± 10	96 ± 10
		5,2	4,8 ± 0,4	92 ± 8	5,2	5,1 ± 0,6	98 ± 12
2	Пиридин	95	100 ± 11	105 ± 12	95	96 ± 8	101 ± 8
		4,8	5,3 ± 0,7	110 ± 15	4,8	5,1 ± 0,5	106 ± 10
3	Пиразин	260	260 ± 15	100 ± 6	260	250 ± 20	96 ± 8
		13	12 ± 1	92 ± 8	13	13 ± 1	100 ± 8
4	2-метилпиридин	64	66 ± 7	103 ± 11	64	63 ± 6	98 ± 9
		3,2	3,5 ± 0,4	109 ± 13	3,2	3,0 ± 0,4	94 ± 13
5	ДМАА	580	620 ± 50	107 ± 9	580	570 ± 40	98 ± 7
		29	28 ± 3	97 ± 10	29	33 ± 3	114 ± 10
6	2,6-диметилпиридин	41	41 ± 3	100 ± 7	41	39 ± 4	95 ± 10
		2,0	2,2 ± 0,3	110 ± 15	2,0	2,1 ± 0,1	105 ± 5
7	1-метил-1H-пиразол	140	145 ± 20	104 ± 14	140	160 ± 15	114 ± 11
		6,9	7,3 ± 0,7	106 ± 10	6,9	7,5 ± 0,5	109 ± 7
8	2-метилпиразин	97	103 ± 8	106 ± 8	97	100 ± 9	103 ± 9
		4,9	4,8 ± 0,5	98 ± 10	4,9	4,9 ± 0,3	100 ± 6
9	3-метилпиридин	110	110 ± 5	100 ± 5	110	120 ± 13	109 ± 12
		5,4	5,8 ± 0,5	107 ± 9	5,4	5,5 ± 0,3	102 ± 6
10	4-метилпиридин	130	125 ± 10	96 ± 8	130	135 ± 7	104 ± 5
		6,6	6,5 ± 0,6	98 ± 9	6,6	7,0 ± 0,5	106 ± 8
11	N-НДМА	1000	970 ± 60	97 ± 6	1000	1020 ± 40	102 ± 4
		50	48 ± 4	96 ± 8	50	50 ± 3	100 ± 6
12	2,5-диметилпиразин	60	62 ± 4	103 ± 7	60	65 ± 6	108 ± 10
		3,0	3,3 ± 0,4	110 ± 13	3,0	3,0 ± 0,3	100 ± 10
13	2,6-диметилпиразин	53	55 ± 3	104 ± 6	53	51 ± 2	96 ± 4
		2,6	2,8 ± 0,2	108 ± 8	2,6	2,6 ± 0,2	100 ± 8
14	ДМФА	2220	2550 ± 250	115 ± 11	2220	2440 ± 190	110 ± 9
		111	125 ± 15	113 ± 14	111	117 ± 13	105 ± 12
15	2,3-диметилпиразин	48	48 ± 5	100 ± 10	48	46 ± 3	96 ± 6
		2,3	2,2 ± 0,3	96 ± 13	2,3	2,3 ± 0,2	100 ± 9
16	2,4,6-триметилпиридин	25	26 ± 1	104 ± 4	25	24 ± 1	96 ± 4
		1,2	1,2 ± 0,1	100 ± 8	1,2	1,3 ± 0,2	108 ± 17
17	3,5-диметилпиридин	67	65 ± 3	97 ± 4	67	69 ± 4	103 ± 6
		3,4	3,5 ± 0,1	103 ± 3	3,4	3,3 ± 0,2	97 ± 6
18	2,3,5-триметилпиридин	50	51 ± 4	102 ± 8	50	54 ± 5	108 ± 10
		2,5	2,5 ± 0,1	100 ± 4	2,5	2,4 ± 0,2	96 ± 8
19	МТ	180	170 ± 15	94 ± 8	180	180 ± 10	100 ± 6
		9,0	8,8 ± 0,5	98 ± 6	9,0	9,4 ± 1,0	104 ± 11
20	ДМГМК	9560	10500 ± 1400	110 ± 15	9560	9900 ± 1100	104 ± 12
		478	510 ± 40	107 ± 8	478	460 ± 50	96 ± 10
21	1-метил-1H-имидазол	820	780 ± 50	95 ± 6	820	800 ± 30	98 ± 4
		41	38 ± 4	93 ± 10	41	43 ± 4	105 ± 10
22	1H-пиразол	1520	1700 ± 140	112 ± 9	1520	1550 ± 90	102 ± 6
		76	80 ± 6	105 ± 8	76	74 ± 7	97 ± 9
23	3-метил-1H-пиразол	400	400 ± 20	100 ± 5	400	380 ± 30	95 ± 8
		20	19 ± 2	95 ± 10	20	20 ± 2	100 ± 10
24	3,5-диметил-1H-пиразол	150	144 ± 8	96 ± 5	150	156 ± 15	104 ± 10
		7,5	7,4 ± 0,5	99 ± 7	7,5	8,0 ± 0,6	107 ± 8
25	4-метил-1H-пиразол	540	580 ± 50	107 ± 9	540	570 ± 30	106 ± 6
		27	30 ± 2	111 ± 7	27	30 ± 2	111 ± 7
26	3,4-диметил-1H-пиразол	110	106 ± 7	96 ± 6	110	110 ± 8	100 ± 7
		5,6	5,7 ± 0,3	102 ± 5	5,6	5,4 ± 0,3	96 ± 5
27	2,4-диметил-1H-имидазол	190	190 ± 20	100 ± 11	190	195 ± 9	103 ± 5
		9,6	9,3 ± 0,8	97 ± 8	9,6	9,5 ± 0,6	99 ± 6
28	1H-имидазол	2670	2750 ± 230	103 ± 9	2670	2800 ± 250	105 ± 9
		133	150 ± 20	113 ± 15	133	135 ± 8	102 ± 6
29	4-метил-1H-имидазол	1770	1710 ± 180	97 ± 10	1770	1910 ± 250	108 ± 14
		89	84 ± 8	94 ± 9	89	93 ± 10	104 ± 11

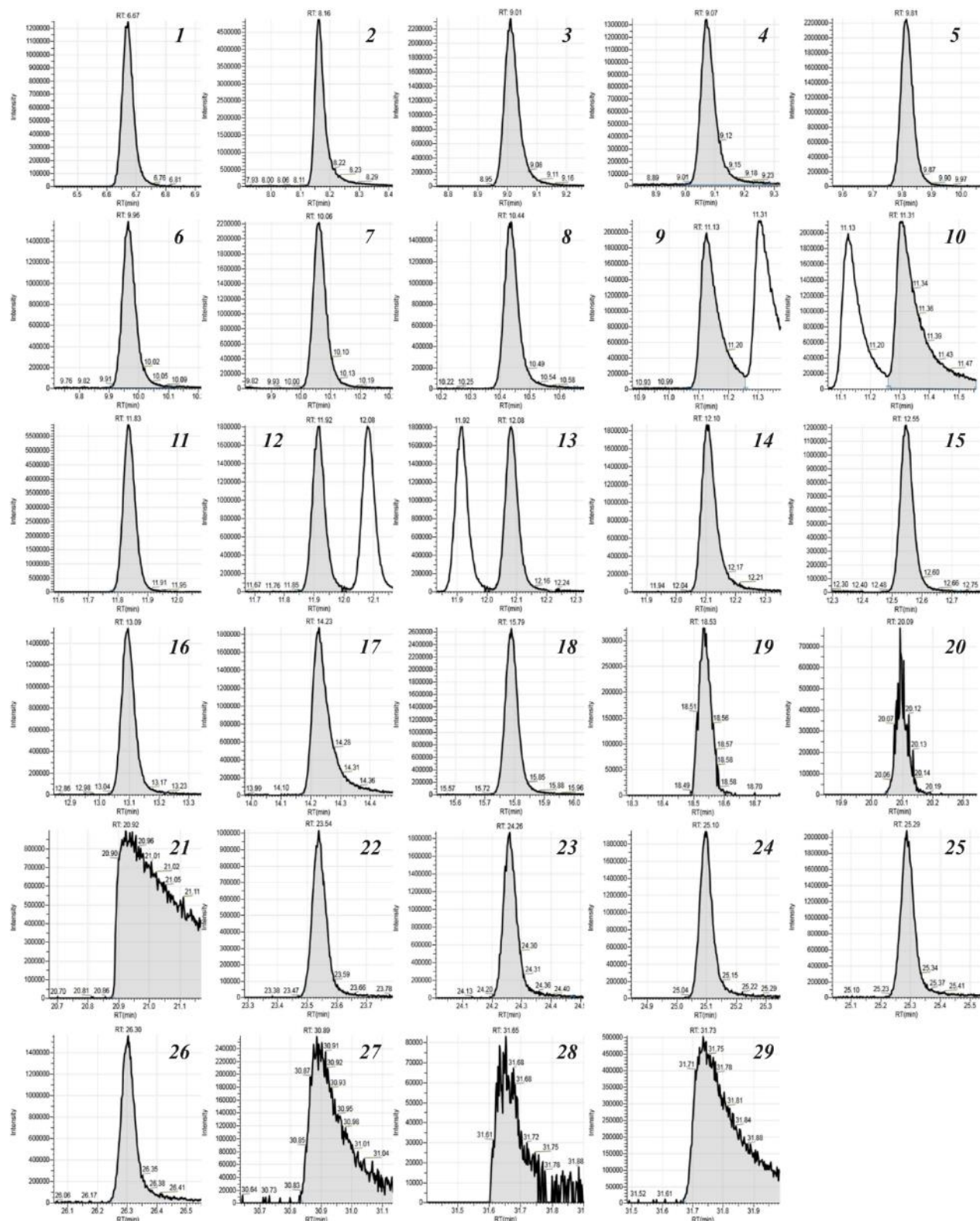


Рисунок 7.5. Экстрагированные хроматограммы исследуемых соединений в образце поверхностной воды болота на низком уровне концентраций (~10 НГОК, ~1 НГОК для компонентов 20, 21, 27–29). Номера аналитов соответствуют приведенным в таблицах

Достигнутые значения лежат в диапазоне 81–117% как при относительно высоких концентрациях (сотни мкг/л), так и на уровне 10–50 НГОК, при этом погрешность определения не превышала 20%. Полученные хроматограммы образцов природных вод (рис. 7.5) с добавлением аналитов в низких концентрациях дополнительно подтверждают правильное определение значений ПО и НГОК.

Таблица 7.10. Результаты изучения внутрисуточного повторяемости (24 ч, $n = 6$, $P = 0,95$) и промежуточной прецизионности (48 ч, $n = 12$, $P = 0,95$) (Высаливающий агент – NaCl)

№	Компонент	Среднеквадратичное отклонение, %	
		24 ч	48 ч
1	ТМТ	6	10
2	Пиридин	8	11
3	Пиразин	10	14
4	2-метилпиридин	7	11
5	ДМАА	9	13
6	2,6-диметилпиридин	8	14
7	1-метил-1 <i>H</i> -пиразол	5	8
8	2-метилпиразин	9	13
9	3-метилпиридин	7	12
10	4-метилпиридин	6	11
11	<i>N</i> -НДМА	5	9
12	2,5-диметилпиразин	9	14
13	2,6-диметилпиразин	7	11
14	ДМФА	8	14
15	2,3-диметилпиразин	6	11
16	2,4,6-триметилпиридин	9	13
17	3,5-диметилпиридин	8	14
18	2,3,5-триметилпиридин	6	11
19	МТ	8	12
20	ДМГМК	13	18
21	1-метил-1 <i>H</i> -имидазол	9	14
22	1 <i>H</i> -пиразол	4	9
23	3-метил-1 <i>H</i> -пиразол	6	10
24	3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	7	11
25	4-метил-1 <i>H</i> -пиразол	9	13
26	3,4-диметил-1 <i>H</i> -пиразол	5	10
27	2,4-диметил-1 <i>H</i> -имидазол	8	12
28	1 <i>H</i> -имидазол	9	14
29	4-метил-1 <i>H</i> -имидазол	10	16

Результаты определения внутрисуточного повторяемости (24 ч) и промежуточной прецизионности (48 ч) (табл. 7.10, 7.11) показали, что стандартное отклонение при низких концентрациях аналитов лежит в диапазонах 4–13% и 8–18%, соответственно, что еще раз иллюстрирует надежность разработанного метода. Надежность метода основана на

простоте операций подготовки и анализа образцов, слабой зависимости степеней извлечения от времени экстракции и использовании изотопно-меченного внутреннего стандарта. Кроме того, дополнительные эксперименты показали, что недостаточная сушка экстракта или даже пропуск этой стадии подготовки образца не приводит к увеличению ошибок при определении аналитов, хотя это не рекомендуется с точки зрения срока службы хроматографической колонки. Работоспособность была также подтверждена сотнями анализов, выполненных с использованием одной хроматографической колонки без значительного (> 1%) изменения времени удерживания и ухудшения формы хроматографических пиков.

Таблица 7.11. Результаты изучения внутрисуточного повторяемости (24 ч, n = 6, P = 0,95) и промежуточной прецизионности (48 ч, n = 12, P = 0,95) (Высаливающий агент – сульфат аммония)

No	Компонент	Среднеквадратичное отклонение, %	
		24 ч	48 ч
1	ТМТ	7	12
2	Пиридин	5	9
3	Пиразин	8	13
4	2-метилпиридин	4	8
5	ДМАА	10	12
6	2,6-диметилпиридин	6	10
7	1-метил-1H-пиразол	5	9
8	2-метилпиразин	7	11
9	3-метилпиридин	6	10
10	4-метилпиридин	5	10
11	N-НДМА	6	8
12	2,5-диметилпиразин	9	12
13	2,6-диметилпиразин	7	10
14	ДМФА	8	13
15	2,3-диметилпиразин	6	10
16	2,4,6-триметилпиридин	8	12
17	3,5-диметилпиридин	7	11
18	2,3,5-триметилпиридин	6	9
19	МТ	9	13
20	ДМГМК	10	16
21	1-метил-1H-имидазол	8	12
22	1H-пиразол	4	8
23	3-метил-1H-пиразол	6	11
24	3,5-диметил-1H-пиразол	5	10
25	4-метил-1H-пиразол	7	12
26	3,4-диметил-1H-пиразол	6	11
27	2,4-диметил-1H-имидазол	7	10
28	1H-имидазол	8	13
29	4-метил-1H-имидазол	9	14

7.4 Анализ реальных объектов

Разработанная методика была успешно применена для анализа трех реальных водных образцов, содержащих продукты превращения НДМГ и представляющих модель промывных вод с стартовых площадок с разлитым ракетным топливом (Образец III), продукта очистки сточных вод, содержащих НДМГ, с использованием перспективного метода – газификации в сверхкритической воде (образец IV) и водного экстракта почвы с места аварии ракеты-носителя, содержащего подвижные формы токсичных азотсодержащих соединений, способных мигрировать с грунтовыми водами (образец V).

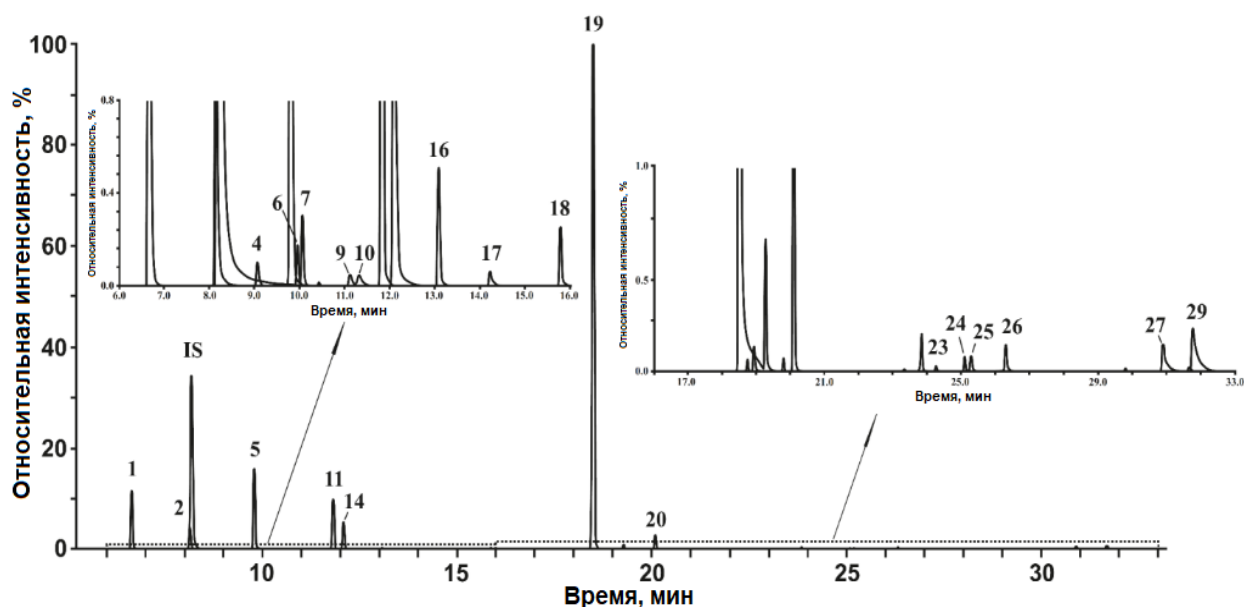


Рисунок 7.6. Реконструированная хроматограмма экстракта Образца III. Номера аналитов соответствуют приведенным в таблицах

Результаты анализов (рис. 7.6 – 7.8, табл. 7.12) показывают присутствие всех целевых аналитов в исследуемых образцах. Это позволило достоверно доказать предположения, сделанные ранее на основе электрораспылительной ионизационной масс-спектрометрии высокого разрешения по образованию большого количества азотсодержащих гетероциклических продуктов при окислительных превращениях НДМГ [244, 248]. 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, ДМФА, ДМГМК и чрезвычайно токсичный НДМА являются наиболее важными продуктами превращения НДМГ. Содержание ДМГМК чрезвычайно высокое в образце III и составляет 17% от исходного 1,1-диметилгидразина. Кроме того, продукты окисления ракетного топлива в водном растворе кислородом воздуха отличаются повышенным содержанием ТМТ и диметиламиноацетонитрила, а обработка в жестких условиях (образец IV) приводит к образованию существенных количеств

алкилпиридинов и 1-метил-1Н-пиразола. Более высокая доля азотсодержащих гетероциклических ароматических соединений среди продуктов пиролиза в сверхкритической воде может быть обусловлена уменьшением свободной энергии и, как следствие, увеличением стабильности вследствие ароматизации.

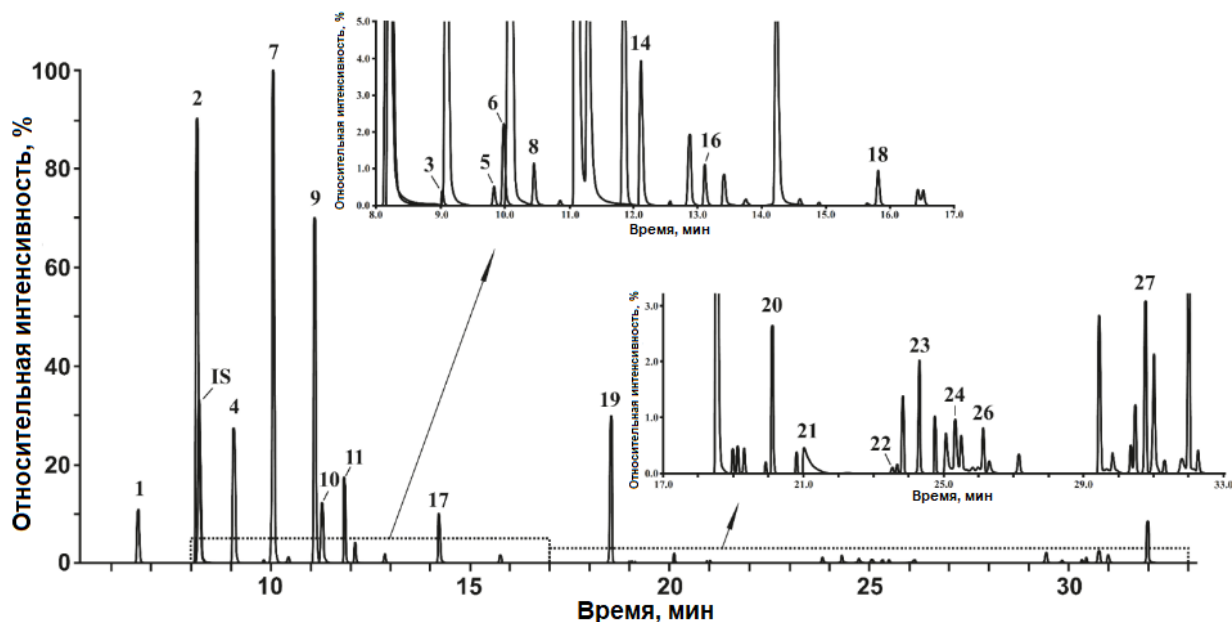


Рисунок 7.7. Реконструированная хроматограмма экстракта Образца IV. Номера аналитов соответствуют приведенным в таблицах

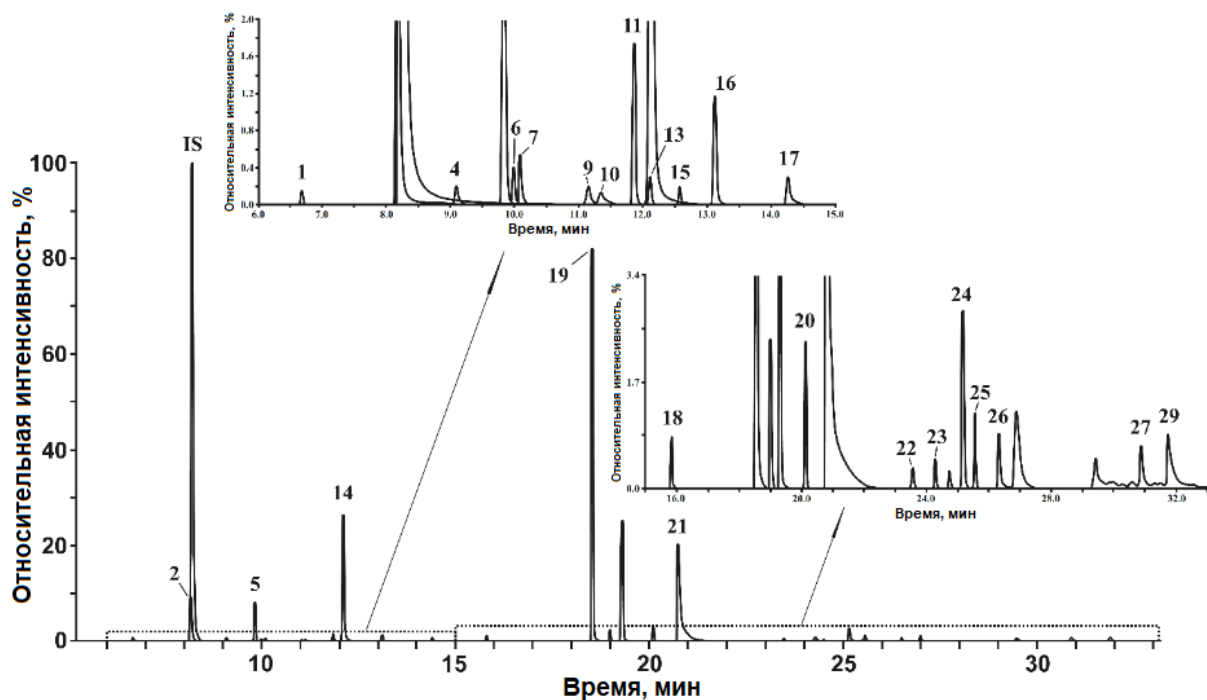


Рисунок 7.8. Реконструированная хроматограмма экстракта Образца V. Номера аналитов соответствуют приведенным в таблицах

Таблица 7.12. Результаты анализа водных образцов, содержащих несимметричный диметилгидразин и продукты его трансформации (n=3 и P = 0,95).

No.	Компонент	Образец III (мкг/л)	Образец IV (мкг/л)	Образец V	
				Экстракт (мкг/л)	Почва (мг/кг)
1	ТМТ	1170 ± 90	109 ± 11	4,1 ± 0,2	0,21 ± 0,01
2	Пиридин	85 ± 9	420 ± 40	0,73 ± 0,04	0,037 ± 0,002
3	Пиразин	<ПО	8,3 ± 0,7	<ПО*	<ПО
4	2-метилпиридин	4,8 ± 0,3	173 ± 11	0,33 ± 0,02	0,017 ± 0,001
5	ДМАА	7 950 ± 500	26 ± 20	140 ± 10	7,0 ± 0,5
6	2,6-диметилпиридин	5,5 ± 0,4	8,8 ± 0,6	0,43 ± 0,03	0,022 ± 0,002
7	1-метил-1H-пиразол	39 ± 3	1 130 ± 120	0,35 ± 0,04	0,018 ± 0,002
8	2-метилпиразин	<ПО	12 ± 1	0,54 ± 0,03	0,027 ± 0,002
9	3-метилпиридин	2,3 ± 0,2	419 ± 35	0,41 ± 0,02	0,021 ± 0,002
10	4-метилпиридин	3,1 ± 0,4	80 ± 6	1,3 ± 0,01	0,065 ± 0,001
11	N-НДМА	6 200 ± 500	1 120 ± 70	37 ± 3	1,9 ± 0,2
12	2,5-диметилпиразин	1,6 ± 0,2	3,2 ± 0,4	0,42 ± 0,03	0,021 ± 0,002
13	2,6-диметилпиразин	2,1 ± 0,3	0,97 ± 0,07	0,35 ± 0,03	0,018 ± 0,002
14	ДМФА	20 900 ± 2 400	1 590 ± 130	2500 ± 300	125 ± 15
15	2,3-диметилпиразин	2,0 ± 0,2	0,53 ± 0,04	0,31 ± 0,02	0,016 ± 0,001
16	2,4,6-триметилпиридин	12 ± 1	2,7 ± 0,3	0,77 ± 0,05	0,039 ± 0,003
17	3,5-диметилпиридин	3,0 ± 0,3	56 ± 6	0,61 ± 0,04	0,031 ± 0,002
18	2,3,5-триметилпиридин	7,4 ± 0,6	3,2 ± 0,2	0,82 ± 0,06	0,041 ± 0,003
19	МТ	63 200 ± 4 000	1 920 ± 180	1 900 ± 120	95 ± 6
20	ДМГМК	168 000 ± 14 500	10 500 ± 1 300	3 800 ± 230	190 ± 12
21	1-метил-1H-имидазол	<ПО	20 ± 1	260 ± 22	13 ± 1
22	1H-пиразол	<ПО	30 ± 4	45 ± 3	2,3 ± 0,2
23	3-метил-1H-пиразол	14 ± 2	22 ± 2	10 ± 1	0,50 ± 0,05
24	3,5-диметил-1H-пиразол	28 ± 3	9,6 ± 0,7	4,3 ± 0,3	0,22 ± 0,02
25	4-метил-1H-пиразол	19 ± 2	2,5 ± 0,3	8,7 ± 0,6	0,44 ± 0,03
26	3,4-диметил-1H-пиразол	15 ± 2	5,0 ± 0,3	5,8 ± 0,6	0,29 ± 0,03
27	2,4-диметил-1H-имидазол	119 ± 13	77 ± 6	8,8 ± 0,5	0,44 ± 0,03
28	1H-имидазол	<ПО	<ПО	280 ± 25	14 ± 1
29	4-метил-1H-имидазол	830 ± 75	53 ± 4	150 ± 11	7,5 ± 0,6

*- ниже предела обнаружения методики

Наибольший интерес представляет состав почвенного экстракта, в котором увеличивается доля циклических соединений, являющихся производными 1H-пиразола и 1H-имидазола (соединения № 21–29). Таким образом, 1H-имидазол, не обнаруженный в образцах III и IV, является одним из основных компонентов образца V. Это явление связано с более высокой гидрофильностью таких аналитов и, как следствие, их преимущественным переходом в водную фазу из загрязненной почвы. Общее содержание обнаруженных продуктов трансформации НДМГ, перешедших в водный раствор из почвы с места падения ракеты-носителя, превысило 450 мг/кг, что указывает на высокий уровень загрязнения и большой риск миграции азотсодержащих компонентов в грунтовые воды.

7.5 Нецелевой скрининг и идентификация новых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

Как отмечалось выше, важным преимуществом метода ГХ-МСВР является возможность одновременной реализации как высокочувствительного и селективного определения целевых аналитов, так и проведения нецелевого скрининга соединений, представляющих потенциальный интерес [259]. Анализ полученных хроматограмм позволил выявить, помимо 29 целевых аналитов, 29 других азотсодержащих соединений с относительными интенсивностями хроматографических пиков, превышающими 0,1% от интенсивности хроматографического пика внутреннего стандарта (табл. 7.13).

Шестнадцать из них могут быть предварительно определены с помощью поиска в библиотеке (соответствие библиотеки NIST > 700). Структуры оставшихся 13 соединений, масс-спектры которых отсутствуют в базе данных, были предложены на основе хорошо известных путей фрагментации органических соединений в условиях ионизации электронами (рис. 7.9 – 7.11) [258]. Как и ожидалось, большинство обнаруженных продуктов трансформации были связаны с замещенными гетероциклическими соединениями - пиразолами, имидазолами, пиридинами и триазолами.

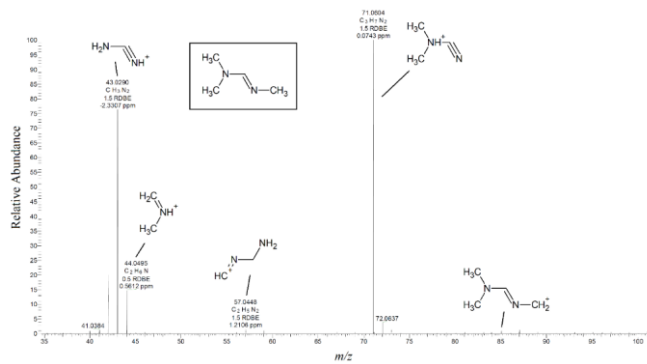
Наибольшее разнообразие компонентов и их высокие концентрации наблюдались в растворе продуктов пиролиза НДМГ, образующихся при обработке сверхкритической водой. Примечательно, что хроматографический пик хинолина имел высокую интенсивность на хроматограмме Образца IV, в полтора раза превышающую площадь пика внутреннего стандарта (с концентрацией 0,2 мг/л), и уступал только пикам три целевых компонентам (№ 2, 7 и 9). Метилхинолин также образуется в значительных количествах. Образование таких гетероциклических соединений во время превращения алкилгидразинов еще не сообщалось в литературе. Однако, учитывая чрезвычайно жесткие условия, способствующие конденсационным процессам, это явление не является неожиданным.

На хроматограмме водного почвенного экстракта (образец V) преобладающим компонентом среди всех 58 обнаруженных аналитов был 1,4,5-триметил-2-пиразолин (№ 49). Его площадь пика почти равна площади пика внутреннего стандарта, а приблизительная концентрация сопоставима с таким известным продуктом превращения, как диметиламиноацетонитрил. Это позволяет рассматривать соединение № 49 вместе с производными МТ, 1Н-пиразола и 1Н-имидазола, обнаруженными в ходе целевого анализа, в качестве одного из важных маркеров загрязнения почвы после окислительной детоксикации.

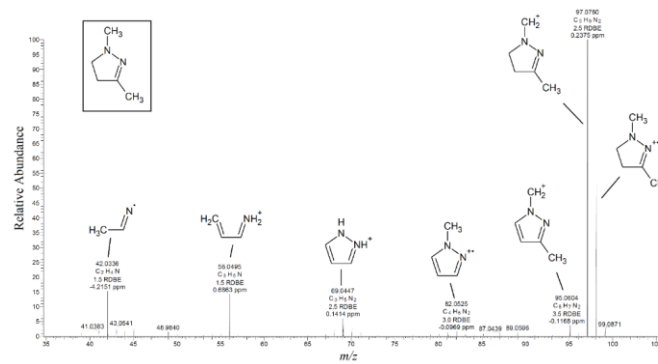
Таблица 7.13. Результаты нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ в водных образцах, содержащих ракетное топливо и продукты его трансформации

№	t _R (мин)	[M] ⁺ m/z	Элементный состав	Ошибка (ppm)	Предположительная идентификация	Соответствие библиотеке	Площадь пика, ×10 ⁵		
							Образец III	Образец IV	Образец V
30	5,77	72,0682	C ₃ H ₈ N ₂	0,08	Метилгидразон ацетальдегида	704	0	36,4	0
31	5,96	86,0839	C ₄ H ₁₀ N ₂	0,28	<i>N,N,N'</i> -Триметилимидоформаид	-*	0	95,3	0
32	6,03	84,0681	C ₄ H ₈ N ₂	-0,08	4,5-дигидро-3-метил- <i>1H</i> -пиразол	817	3,1	1911	0
33	6,62	98,0839	C ₅ H ₁₀ N ₂	0,51	4,5-дигидр -1,5-диметил- <i>1H</i> -пиразол	724	0	40,2	0
34	6,91	83,0478	C ₃ H ₅ N ₃	0,04	<i>1H</i> -имидазол-2-амин	708	0	82,3	1,0
35	7,60	98,0837	C ₅ H ₁₀ N ₂	-1,05	1,3-диметил-4,5-дигидро- <i>1H</i> -пиразол	-*	0	147	0,2
36	7,81	98,0838	C ₅ H ₁₀ N ₂	-0,18	4,5-дигидро-4,5-диметил- <i>1H</i> -пиразол	788	0,4	41,6	0
37	11,49	96,0681	C ₅ H ₈ N ₂	-1,08	1,3-диметил- <i>1H</i> -пиразол	759	0,7	182	6,4
38	11,82	129,1261	C ₆ H ₁₅ N ₃	0,61	<i>N'</i> -[(диметиламино)метил]- <i>N,N</i> -диметилметанимидаид	-*	53,1	5,4	75,9
39	12,69	96,0681	C ₅ H ₈ N ₂	-1,25	1,4-диметил- <i>1H</i> -имидазол	789	0	979	1,2
40	12,88	107,0729	C ₇ H ₉ N	-0,35	2,5-диметилпиридин	797	0	78,0	0
41	13,24	110,0838	C ₆ H ₁₀ N ₂	-0,13	1-этенил-4-метил-4,5-дигидро- <i>1H</i> -пиразол	-*	0	32,6	0
42	13,42	107,0729	C ₇ H ₉ N	-0,08	3,4-диметилпиридин	714	0	33,4	0
43	13,64	110,0838	C ₆ H ₁₀ N ₂	-0,01	1,3,5-триметилпиразол	760	0	107,2	0,1
44	14,34	110,0837	C ₆ H ₁₀ N ₂	-1,17	3,4,5-триметилпиразол	781	0	72,0	0,3
45	15,90	128,1058	C ₅ H ₁₂ N ₄	0,84	<i>N'</i> -[(<i>E</i>)-(диметиламино) метилиден]- <i>N</i> -метилгидразоноформаид	-*	323	28,7	1,6
46	16,21	139,1104	C ₇ H ₁₃ N ₃	-0,16	<i>N,N</i> -диметил- <i>1H</i> -имидазол-4-этанамин	719	0	4,1	0
47	17,80	140,1058	C ₆ H ₁₂ N ₄	1,30	<i>N</i> -метил-1-(1-метил- <i>1H</i> -1,2,4-триазол-3-ил) метанамин	-*	0	0,2	4,9
48	18,93	114,0900	C ₄ H ₁₀ N ₄	0,49	(<i>E</i>)- <i>N,N</i> -диметил-1-[(2 <i>E</i>)-3-метилтриаз-2-ен-1-илиден]метанамин	-*	242	2,8	1,0
49	19,31	97,0634	C ₄ H ₇ N ₃	-0,16	1,4,5-триметил-2-пиразолин	707	112	52,8	1637
50	21,78	139,1104	C ₇ H ₁₃ N ₃	0,26	<i>N,N</i> ,1,5-тетраметил- <i>1H</i> -пиразол-3-амин	-*	0	10,4	104
51	22,74	183,1478	C ₈ H ₁₇ N ₅	-0,39	1-[5-(2,2-диметил гидразинил)- <i>1H</i> -пиразол-1-ил]- <i>N,N</i> -диметилметанамин	-*	0	0	81,2
52	23,85	142,1213	C ₆ H ₁₄ N ₄	0,27	Бис(диметилгидразон)этандиаля	743	688	29,3	2,7
53	26,19	129,0579	C ₉ H ₇ N	-0,39	Хинолин	867	0	2047	0
54	26,80	143,0729	C ₁₀ H ₉ N	-0,10	4-метилхинолин	779	0	151	0
55	27,72	110,0474	C ₅ H ₆ ON ₂	-0,55	<i>N</i> -(1,3-оксазол-2-илметил) метанимин	-*	0,4	379	23,0
56	28,62	124,0631	C ₆ H ₈ ON ₂	-0,40	(<i>1E</i>)- <i>N</i> -(1,3-оксазол-2-илметил) этилимин	-*	4,3	831	524
57	28,73	184,1431	C ₇ H ₁₆ N ₆	0,07	<i>N</i> -метил-1-{4-метил-5-[(2-метилгидразинил) метил]-4 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-ил}метанамин	-*	73,1	3,0	0
58	30,52	138,0787	C ₇ H ₁₀ ON ₂	-0,17	(<i>1E</i>)- <i>N</i> -(1,3-оксазол-2-илметил) пропан-1-имин	-*	0	9,4	20,6

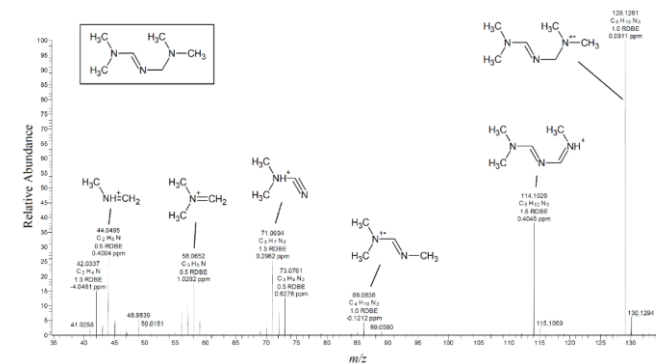
* - нет совпадений с библиотекой



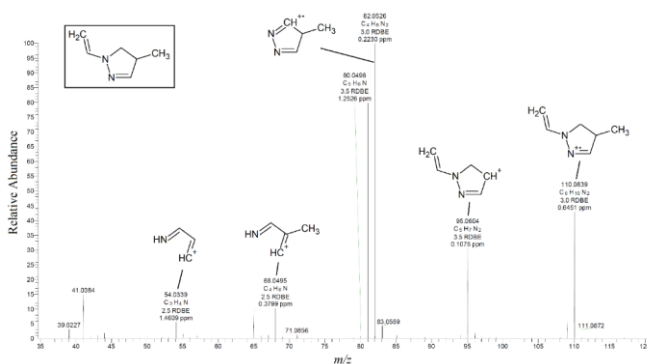
Компонент № 31



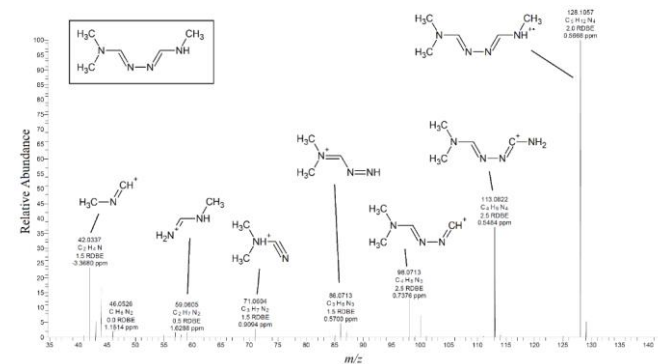
Компонент № 35



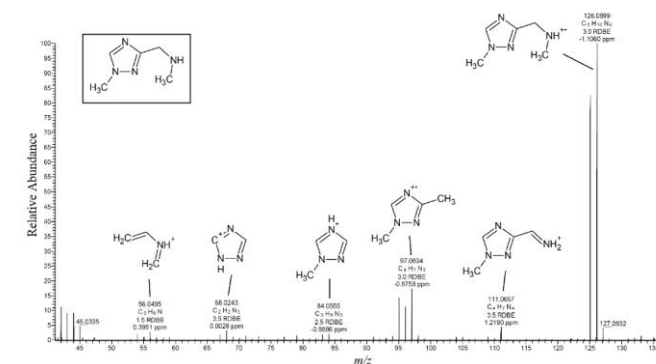
Компонент № 38



Компонент № 41

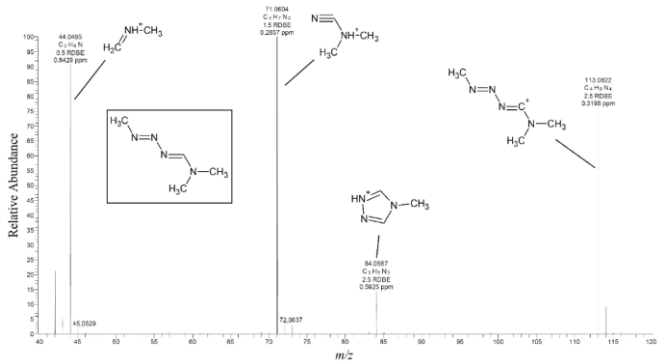


Компонент № 45

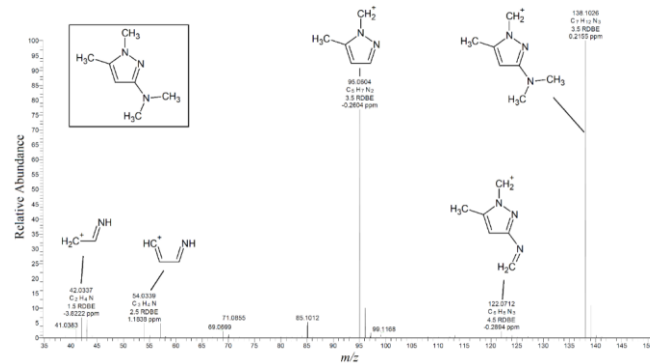


Компонент № 47

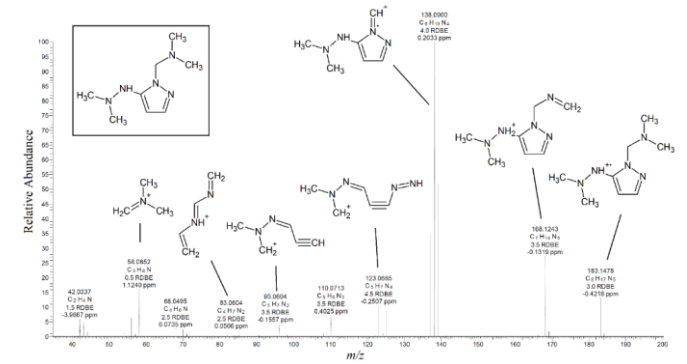
Рисунок 7.9. Масс-спектры в условиях ионизации электронами компонентов, отсутствующих в библиотеке. Номера компонентов соответствуют приведённым в таблице 7.13



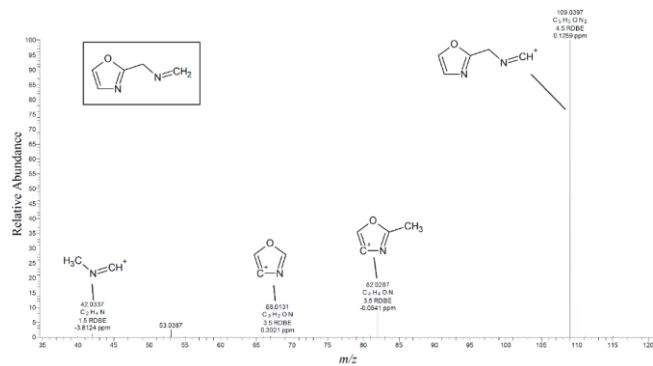
Компонент № 48



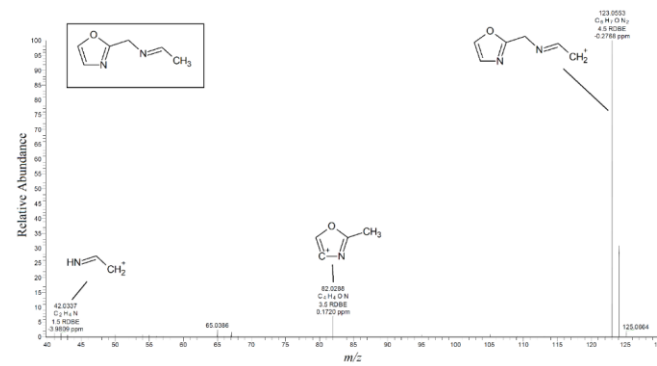
Компонент № 50



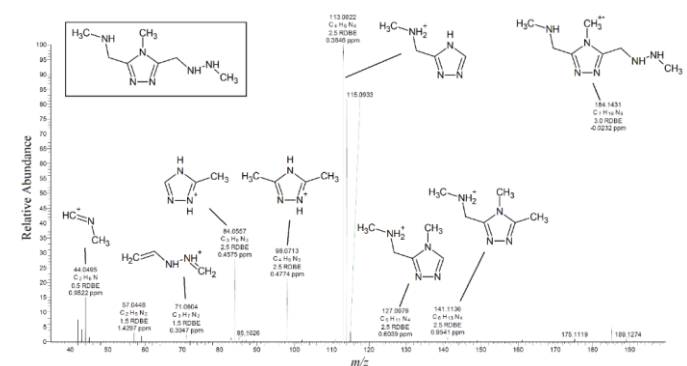
Компонент № 51



Компонент № 55



Компонент № 56



Компонент № 57

Рисунок 7.11. Масс-спектры в условиях ионизации электронами компонентов, отсутствующих в библиотеке. Номера компонентов соответствуют приведённым в таблице 7.13

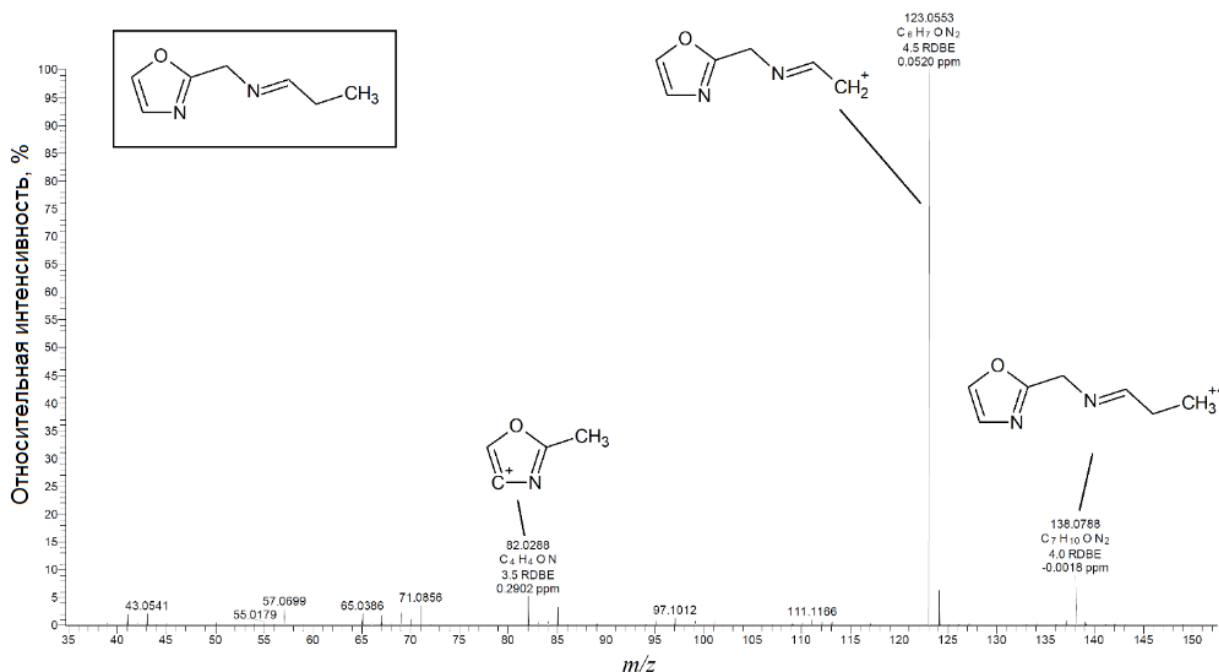


Рисунок 7.11. Масс-спектр в условиях ионизации электронами компонента №58 (таблица 7.13), отсутствующего в библиотеке

Примечательно, что среди обнаруженных продуктов трансформации есть два соединения (№ 51 и 57), содержащие пять и шесть атомов азота соответственно. Они были идентифицированы как производные пиразола и триазола, содержащие сложные заместители - остатки алкиламинов и алкилгидразинов (рис. 7.11). Их образование, по-видимому, происходит за счет добавления соответствующих радикалов, образующихся на начальных стадиях окисления НДМГ [244], к гетероциклическим соединениям, описанным выше. По своей структуре они очень близки к производным триазола с пятью и семью атомами азота, идентифицированными в работе [175] в образцах, содержащих НДМГ с помощью методов ВЭЖХ-МСВР и ЯМР.

Другим новым классом продуктов трансформации являются кислородсодержащие соединения с аналогичными структурами (№ 55, 56, 58), которые были отнесены к замещенным оксазолам (рис. 7.10, 7.11). Элементарные формулы, соответствующие этим соединениям, уже были найдены ранее [248] среди продуктов окисления НДМГ, но соответствующие структуры оставались неясными. Их достоверная идентификация требует дополнительных исследований.

Таким образом, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция дихлорметаном позволяет быстро и эффективно извлекать широкий спектр азотсодержащих соединений, образующихся при окислении 1,1-диметилгидразина из водных образцов. Максимальные извлечения достигаются путем насыщения раствора хлоридом натрия или сульфатом аммония и его подщелачивания. Сочетание ДЖЖМЭ с ГХ-МСВР и использование пиридина-*d*₅ в качестве внутреннего стандарта позволило разработать методику одновременного определения 29 соединений различных классов с пределами обнаружения для большинства аналитов в диапазоне 0,02–0,1 мкг/л и точностью 81–117% с простой и быстрой процедурой пробоподготовки. Важным преимуществом разработанной методики является возможность одновременного нецелевого скрининга продуктов трансформации ракетного топлива. В ходе анализа реальных объектов, наряду с определением целевых аналитов, удалось обнаружить 29 новых соединений, которые ранее не были идентифицированы как продукты трансформации НДМГ.

ГЛАВА 8. СПОСОБ ЛИКВИДАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА ОКИСЛЕНИЕМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Как было показано в Главе 6, окислительная трансформация НДМГ приводит к образованию исключительно широкого круга токсичных или потенциально токсичных азотсодержащих продуктов, учет которых необходим при разработке технологий детоксикации загрязненных ракетным топливом почв и очистки сточных вод стартовых комплексов ракет-носителей. Учитывая, что ни один из используемых в настоящее время окислительных реагентов не позволяет избавиться от многочисленных продуктов трансформации НДМГ и достичь полной минерализации загрязнителя, основные перспективы в решении проблем эффективной и экологически безопасной ликвидации загрязнения 1,1-диметилгидразином связаны с использованием максимально жестких условий деструкции этого соединения. В этом плане, наибольший интерес вызывают технологии окисления в среде сверхкритической воды (СКВО), успешно используемые для ликвидации наиболее стойких органических загрязнителей и уже показавшие обнадеживающие результаты в отношении НДМГ [97, 98] (разд. 1.1.5). В связи с этим, нами поставлена задача разработки способа ликвидации ракетного топлива на основе технологий СКВО с учетом необходимости контроля возможности образования максимально широкого круга продуктов его трансформации применяя разработанную ранее методологию.

8.1 Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали 1,1-диметилгидразин со степенью чистоты > 98% (Sigma-Aldrich, Германия) без дополнительной очистки. Для исключения взаимодействия с воздухом, НДМГ хранили в герметичной емкости в атмосфере азота. Отсутствие в препарате продуктов окисления подтверждали масс-спектрометрическим методом. При определении продуктов трансформации НДМГ в качестве стандартных образцов использовали 29 коммерчески доступных соединений, выступающих в качестве известных по литературным данным или установленных ранее в данной работе продуктов трансформации (табл. 7.1). При определении выбранных аналитов методом дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) с последующим ГХ-МСВР анализом использовали методику, описанную в Главе 7.

Для приготовления подвижной фазы использовали ацетонитрил (Supergradient, Panreac, Испания), муравьиную кислоту (ACS Reagent, Sigma-Aldrich, Германия), а также высокочистую воду, полученную в системе Milli-Q (Millipore, Франция) с удельным сопротивлением 18,2 МОм. В качестве окислителей использовали добавки пероксида

водорода (30-35%, осч., НеваРеактив, Россия) и газообразный кислород (99,95%, НИИ КМ, Россия). Для удаления растворенного кислорода из растворов ракетного топлива перед проведением пиролиза использовали газообразный азот (99,999%, НИИ КМ, Россия). В качестве дополнительного источника энергии при окислении в условиях СК воды использовали добавки изопропилового спирта (для ВЭЖХ, Компонент-Реактив, Россия) в диапазоне 0-10% по массе. Для проведения обработки в сверхкритических (СК) условиях использовали растворы НДМГ с концентрациями 100 - 10000 мг/л в высокоочищенной воде. Растворы готовили весовым методом непосредственно перед загрузкой в СК реактор.

Обработки в сверхкритических средах проводили с использованием реакционной системы TI-LabSys (Top Industry, Франция), представляющей собой автоклав из химически инертного материала (Inconel 718) объемом 100 мл с прецизионным контролем температуры и давления, а также перемешиванием. Раствор НДМГ объемом 25 мл помещали в автоклав и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре при непрерывном перемешивании. Обработки проводили при температурах 400, 450, 500, 600, 650°C, равновесное давление в реакторе в этих условиях составляло 290, 390, 460, 590 и 670 атм соответственно. После охлаждения до комнатной температуры раствор извлекали из реактора, фильтровали через нейлоновый мембранный фильтр (размер пор 0,22 мкм) и подвергали масс-спектрометрическому или хроматомасс-спектрометрическому анализу.

Исследование растворов 1,1-диметилгидразина после обработки сверхкритической водой проводили методом масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием, разработанного ранее подхода (Глава 6). Для сопоставления масс-спектров продуктов, полученных при различных температурах, применяли метод анализа главных компонент (principal component analysis, PCA) с использованием программного обеспечения Marker View 1.1 (ABSciex, Канада). Применяли способ нормализации Pareto, масс-спектры перед обработкой подвергали выравниванию с допустимым отклонением в положении пиков 5 ppm.

Определение содержания МТ и ДМГМК в растворах после сверхкритической обработки проводили методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии высокого разрешения на ВЭЖХ-МС/МС системе, состоящей из хроматографа LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония) и гибридного квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада). Разделение проводили в градиентном режиме на колонке с пористым графитизированным углеродным сорбентом Hupercarb (Thermo Scientific, США), 150×3 мм, с размером частиц 3 мкм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила с водой с добавкой 0,1% муравьиной кислоты. Элюирование проводили в градиентном режиме при начальном содержании ацетонитрила 5% и линейном подъеме

до 100% в течение 40 мин. Скорость подачи подвижной фазы составляла 0,3 мл/мин, температура термостата колонки – 40°C, объем вводимой пробы – 5 мкл. Для градуировки системы использовали свежеприготовленные из чистых компонентов растворы МТ и ДМГМК в ацетонитриле в диапазоне концентраций 0,05–15 мг/л.

8.2 Пиролиз 1,1-диметилгидразина в сверхкритической воде

Поскольку вода характеризуется значительными величинами критических параметров (374°C и 218 атм), а также может выступать в СК условиях в качестве активного реагента, на первом этапе исследований оценивалась возможность ликвидации НДМГ в среде СК воды в отсутствие окислителей, т.е. путем пиролиза.

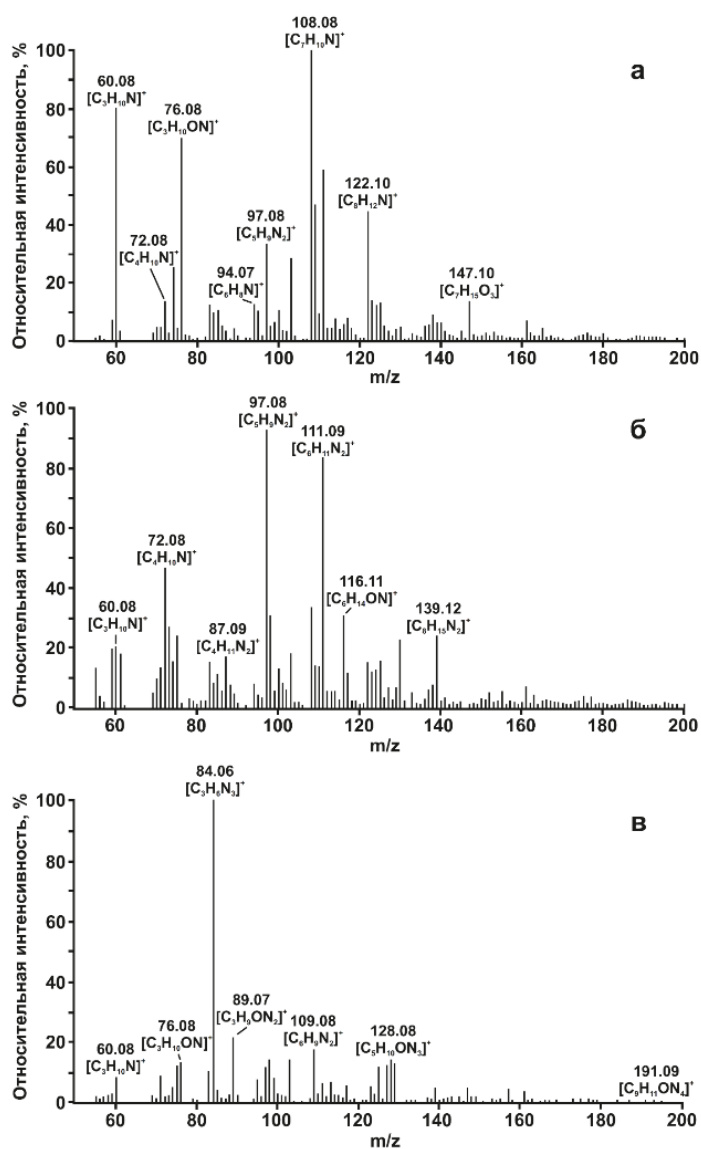


Рисунок 8.1. Масс-спектры растворов НДМГ после обработки в сверхкритической воде при температурах 400°C (а), 500°C (б) и 650°C (в)

Если в масс-спектре исходного раствора несимметричного диметилгидразина наблюдаются только пики основного компонента ($[C_2H_9N_2]^+$) и примеси триметилгидразина ($[C_3H_{11}N_2]^+$) с относительной интенсивностью порядка 2% (рис. 6.1), то уже после обработки даже в наиболее мягких условиях (400°C), НДМГ практически полностью разрушается с образованием большого количества продуктов (рис. 8.1).

Число пиков азотсодержащих соединений, наблюдаемых в масс-спектрах с относительной интенсивностью более 0,1%, находится в диапазоне 350–400). При этом на кислородсодержащие структуры (CHNO-класс) приходится более половины всех продуктов трансформации (55–60%). Данный факт контрастирует с распределением продуктов по интенсивности пиков соответствующих ионов – наибольшие сигналы в масс-спектрах дают соединения CHN-класса, очевидно преобладающие в концентрационном отношении (табл. 8.1). Общая характеристика образующихся соединений по числу атомов азота и степени ненасыщенности (количество двойных связей и циклов, RDB), представленная на рис. 8.2, свидетельствует об образовании структур, содержащих до семи атомов азота с величинами RDB до 10.

Таблица 8.1. Основные продукты деструкции НДМГ в сверхкритической воде и их предположительная идентификация

Элементный состав	<i>m/z</i> для $[M+H]^+$ найден.	<i>m/z</i> для $[M+H]^+$ расчет.	Ошибка, ppm	RDB	Возможные соединения
C ₃ H ₉ N	60,0810	60,0808	4,36	0	Триметиламин
C ₄ H ₉ N	72,0807	72,0808	-0,86	1	Пирролидин
C ₄ H ₁₁ N	74,0964	74,0964	0,08	0	Диэтиламин
C ₃ H ₉ ON	76,0757	76,0757	0,01	0	Гидроксилпропиламин, аминпропанол
C ₄ H ₆ N ₂	83,0602	83,0604	-1,82	3	Метилпиразол, метилимидазол
C ₃ H ₅ N ₃	84,0556	84,0556	-0,64	3	1-метил-1Н-1,2,4-триазол
C ₃ H ₈ ON ₂	89,0708	89,0709	-1,68	1	Диметилгидразид муравьиной кислоты
C ₆ H ₇ N	94,0651	94,0651	-0,49	4	Метилпиридин
C ₅ H ₈ N ₂	97,0760	97,0760	-0,38	3	Диметиламиноацетонитрил, диметилпиразол, диметилимидазол
C ₄ H ₇ N ₃	98,0711	98,0713	-1,51	3	Диметилтриазол, метиламинопиразол, метиламиноимидазол
C ₇ H ₉ N	108,0807	108,0808	-0,26	4	Диметилпиридин, метиланилин
C ₆ H ₈ N ₂	109,0759	109,0760	-0,95	4	Диметилпиразин, метиламинопиридин
C ₆ H ₁₀ N ₂	111,0916	111,0917	-0,68	3	Триметилпиразол, триметилимидазол
C ₆ H ₁₃ ON	116,1067	116,1070	-2,23	1	1-метил-4-пиперидиол, 4-аминоциклогексанол
C ₈ H ₁₁ N	122,0964	122,0964	-0,12	4	Триметилпиридин, диметиланилин

Наблюдаемое многообразие продуктов, по-видимому, связано с радикальным характером протекающих процессов, инициирование которых происходит благодаря гомолитическому разрыву N-N связи с образованием аминного и диметиламинного радикалов [260]. Последний, помимо переноса радикального центра на углеродный атом, склонен к перегруппировке с выбросом свободного метильного радикала [103], также участвующего в построении сложных структур. В этом отношении, термическое разложение НДМГ во многом сходно с процессами его окисления (рис. 6.3).

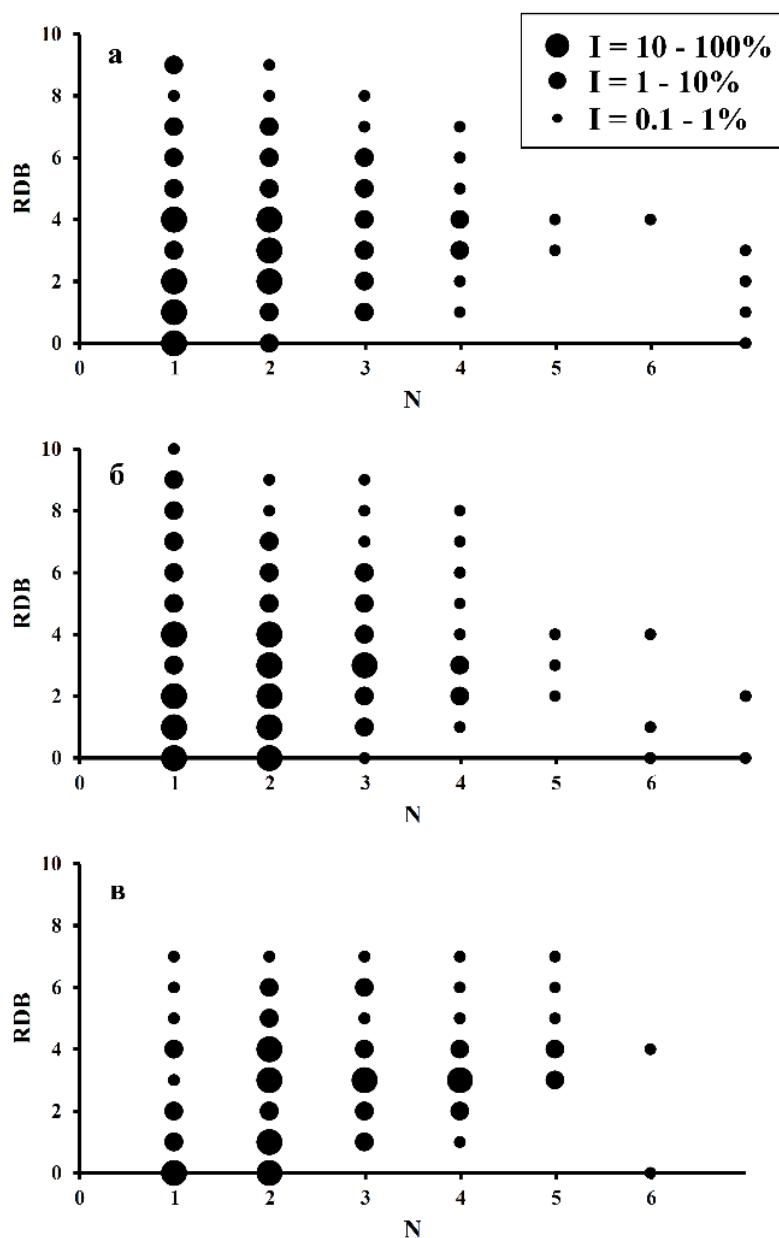


Рисунок 8.2. Характеристика числа атомов азота (N) и степени ненасыщенности продуктов термического разложения НДМГ в сверхкритической воде при температурах 400°C (а), 500°C (б) и 650°C (в). I – относительная интенсивность соответствующего сигнала в масс-спектре

Примечательно, что, как и при окислении пероксидом водорода (раздел 6.2), в масс-спектрах продуктов СК обработок сохраняется сигнал НДМГ (относительная интенсивность менее 1%), что говорит о частичной обратимости процессов трансформации, т.е. возможности образования 1,1-диметилгидразина из некоторых продуктов в ходе их последующих превращений в среде СК воды.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость состава образующихся в СК воде продуктов разложения НДМГ. Учитывая сложный компонентный состав образцов, наиболее наглядно влияние температуры можно проследить с использованием метода анализа главных компонент. Применение двух компонент (PC1 и PC2) позволило описать 79% всех изменений. Полученные диаграммы счетов и нагрузок (рис. 8.3) демонстрируют последовательное изменение масс-спектров продуктов с ростом температуры (перемещение на диаграмме счетов), а также отражают наличие соединений, наиболее специфичных для каждой из температур (наиболее отстоящие от начала координат точки на диаграмме нагрузок).

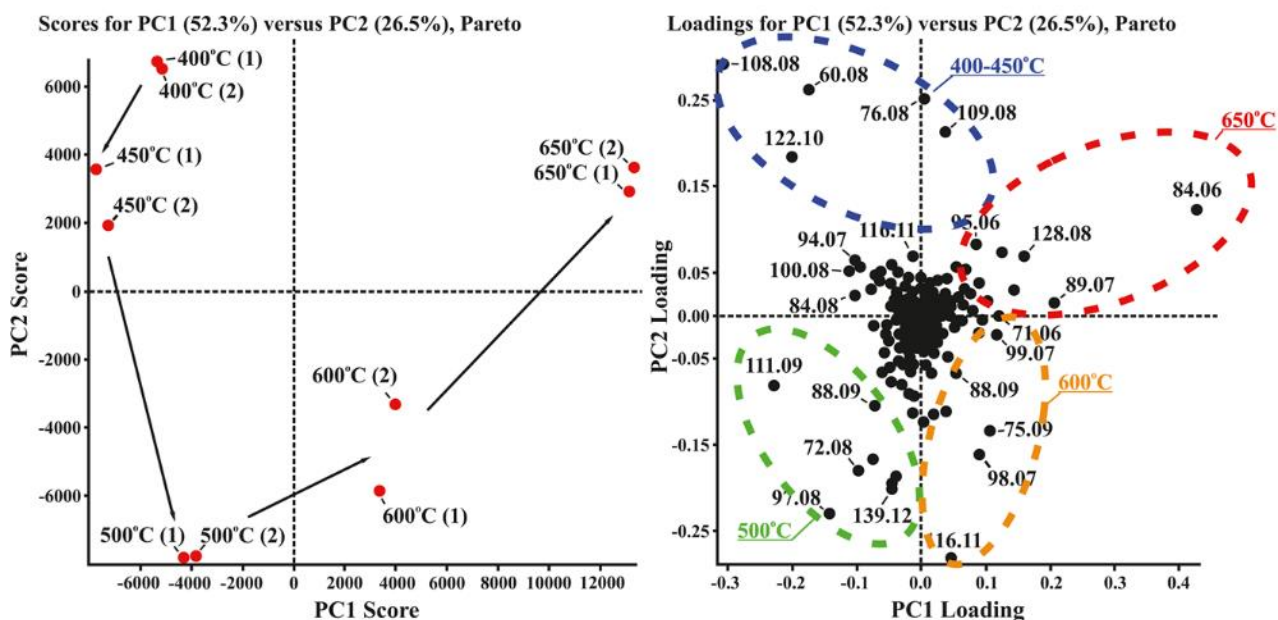


Рисунок 8.3. Диаграмма счетов (Score) и нагрузок (Loading) для характеристики влияния температуры на масс-спектры продуктов термического разложения НДМГ в сверхкритической воде методом анализа главных компонент

Масс-спектры продуктов, полученных при температурах 400 и 450°C практически идентичны. В них доминируют ионы, содержащие в своей структуре по 1 атому азота (рис. 8.1а, 8.2а). Среди данных компонентов присутствуют как насыщенные соединения (RDB = 0), так и ненасыщенные (RDB \geq 1). Среди последних преобладает продукт, имеющий

элементный состав C_7H_9N (m/z 108,0807), который может быть отнесен к диметилпиридину. В спектре также наблюдаются его ближайшие гомологи, отличающиеся количеством метильных заместителей в ароматическом кольце: C_6H_7N и $C_8H_{11}N$. Интенсивные сигналы дают более простые соединения – триметиламин и аминокпропанол (m/z 60,0810 и 76,0757 соответственно).

Повышение температуры обработки до $500^\circ C$ приводит к изменению направления протекающих радикальных взаимодействий (рис. 8.1б, 8.2б, 8.3), при этом в спектре начинают преобладать ионы, имеющие в своей структуре два атома азота. Учитывая, что для них $RDB = 3$, наиболее вероятными являются такие гетероциклические структуры как имидазолы и пиразолы. Так, два иона с наиболее интенсивными пиками в масс-спектре (m/z 97,0760 и 111,0916) являются ближайшими гомологами и могут быть отнесены к диметил- и триметилпиразолу (имидазолу) соответственно [120].

Наибольшие изменения в составе продуктов трансформации НДМГ наблюдаются при достижении температуры $650^\circ C$ (рис. 8.1в, 8.2в, 8.3). Единственным доминирующим в масс-спектре становится ион $[C_3H_6N_3]^+$, соответствующий важнейшему и наиболее стабильному продукту превращений НДМГ, в том числе окислительных – 1-метил-1Н-1,2,4-триазолу [118, 207]. Он является наиболее часто обнаруживаемым в объектах окружающей среды, подверженных загрязнению высокотоксичным ракетным топливом. Вторым по интенсивности сигнала в масс-спектре является ион $[C_3H_8ON_2]^+$ с m/z 89,0708, принадлежащий ДМГМК. Сложность образующихся побочных соединений в жестких условиях существенно снижается – исчезают компоненты с наиболее высокими величинами RDB и содержащие максимальное число атомов азота. Одновременно, общее число компонентов с интенсивными пиками в масс-спектрах также резко снижается. Интересно, что, несмотря на это, в заметных количествах образуется структуры с четырьмя атомами азота (рис. 8.2в), надежно идентифицировать которые достаточно сложно.

В силу относительно простого компонентного состава продуктов трансформации НДМГ, температура $650^\circ C$ является предпочтительной для пиролиза ракетного топлива в среде СК воды. В связи с этим большое значение имеет количественное определение важнейших соединений в получаемом после СК обработки растворе. Применение предварительного хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения и использование соответствующих стандартных образцов позволило подтвердить образование МТ и ДМГМК и определить их концентрации, равные 12 и 7 мг/л соответственно. Это означает, что в потенциально токсичные азотсодержащие органические соединения конвертируется несколько процентов

исходного несимметричного диметилгидразина. Основная масса НДМГ в максимально жестких условиях подвергается деструкции с образованием газообразного азота.

8.3 Окисление 1,1-диметилгидразина в сверхкритической воде

Снижение требований к условиям проведения конверсии НДМГ при сохранении высокой эффективности процесса может быть достигнуто благодаря введению в реакционную смесь дополнительных окислителей, например пероксида водорода или газообразного кислорода. Для оценки эффективности предлагаемого подхода в каждой реакционной смеси после проведения процесса обработки в СК воде определяли 29 азотсодержащих продуктов трансформации с использованием разработанного ранее подхода, основанного на жидкость-жидкостной экстракции аналитов с последующим газохроматографическим разделением и масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения (Глава 7).

Было обнаружено 24 азотсодержащих продукта, а также проанализирована зависимость их содержания после обработки при 500°C в течение 2 часов от условий проведения процесса. Результаты приведены в таблице 8.2.

Представленные результаты демонстрируют, что наличие даже незначительных количеств окислителя (кислорода воздуха) в реакционных смесях оказывает существенное влияние на протекание процессов трансформации и круг образующихся продуктов. Удаление растворенного кислорода путем предварительной продувки растворов азотом способствует увеличению доли 1-метил-1*H*-1,2,4-триазола и ДМГМК, одновременно с этим существенно снижаются концентрации НДМА, ДМФА, а также целого ряда гетероциклических соединений. Таким образом можно предположить, что присутствие окислителя в недостаточном для полного окисления ракетного топлива количестве лишь способствует радикальным превращениям, происходящим в условиях СК воды и приводящим к построению различных азотсодержащих структур.

Для подтверждения данного предположения были проанализированы реакционные смеси после сверхкритической обработки с введением дополнительных окислителей: пероксида водорода и газообразного кислорода.

Как и ожидалось, добавка 35% раствора H_2O_2 (0,8% об) на уровне, сопоставимом с концентрацией растворенного в воде кислорода при нормальных условиях, резко увеличивает долю высокотоксичного *N*-нитрозодиметиламина (при снижении содержания МТ и ДМГМК), что крайне негативно сказывается на эффективности детоксикации. Следует отметить, что в данных условиях удается обнаружить все контролируемые аналиты, что свидетельствует об образовании крайне широкого круга продуктов.

Таблица 8.2. Содержание азотсодержащих компонентов в реакционных смесях после обработки НДМГ в СК воде в атмосфере азота, воздуха и в присутствии добавок окислителей (погрешность не превышала 15% для n=3 и P = 0,95)

Аналит	Концентрация, мкг/л					
	Воздух	N ₂	H ₂ O ₂ 0,8% об.	H ₂ O ₂ 8% об.	O ₂ 2 атм.	O ₂ 20 атм.
Пиразин	-*	-	120	46	79	-
3,5-Диметилпиразол	-	-	72	-	-	-
2,6-Диметилпиразин	-	-	35	-	-	-
4-Метилимидазол	9,2	-	11	-	-	-
1Н-Имидазол	6 500	800	8 200	2 300	2 100	-
1-метил-1,2,4-триазол	7 500	8 800	2 500	2 900	3 200	860
1-Метилимидазол	9,5	-	12	-	-	-
4-Метилпиразол	12	-	16	-	2,4	-
2-Метилпиридин	46	21	15	46	21	-
ТМТ	110	77	76	-	-	-
Пиразол	120	-	150	43	382	13
2,4-Диметилимидазол	1 000	880	10 100	570	-	-
1-метил-1Н-пиразол	2 000	150	3 600	1 100	5 100	120
3-метил-1Н-пиразол	14	-	88	-	-	-
2,6-Диметилпиридин	-	-	12	-	-	-
4-Метилпиридин	11	5,1	41	7,0	5,4	-
2,3,5-Триметилпиридин	-	3,7	12	-	-	-
НДМА	1 900	350	11 400	21 900	3 300	460
2-Метилпиразин	24	-	220	23	33	-
3-Метилпиридин	51	24	460	140	32	-
3,5-Диметилпиридин	8,1	6,4	150	10	-	-
ДМГ МК	28 700	33 100	11 700	1 400	1 800	-
ДМФА	3 000	1 600	820	680	400	380
Пиридин	-	-	180	220	170	-

* - ниже пределов обнаружения используемой методики анализа

Помимо НДМА, в реакционной системе увеличивается содержание таких компонентов, как пиридины, характеризующихся повышенной токсичностью. Причиной данного явления является интенсификация радикальных процессов трансформации НДМГ за счет появления в системе радикалов кислорода и гидроксила, выступающих инициаторами дальнейших превращений алкилгидразинов. Увеличение количества, вводимого перед СК обработкой пероксида водорода в 10 раз, позволяет предотвратить образование ряда продуктов трансформации, а также снизить содержание некоторых аналитов в реакционных смесях. Исключение составляет НДМА, для которого наблюдается увеличение концентрации в 2 раза, что ограничивает применение H₂O₂ в качестве дополнительного окислителя при ликвидации ракетного топлива в сверхкритической воде.

Таблица 8.3. Зависимость содержания азотсодержащих компонентов в реакционных смесях после обработки в СК воде от начального содержания НДМГ (погрешность не превышала 15% для n=3 и P = 0,95)

Аналит	Концентрация (мкг/л) после пиролиза раствора НДМГ (продувка N ₂)			Концентрация (мкг/л) после окисления раствора НДМГ (O ₂ 20 атм)		
	100 мг/л	1000 мг/л	10000 мг/л	100 мг/л	1000 мг/л	10000 мг/л
ТМГ	10	77	63	-	-	-
Пиридин	-*	-	240	-	-	300
Пиразин	-	-	24	-	-	130
2-Метилпиридин	6,1	21	64	-	-	25
ДМАА	7,6	63	85	-	-	330
2,6-Диметилпиридин	-	-	22	-	-	13
1-Метил-1Н-пиразол	104	150	340	55	120	11 400
3-Метилпиридин	17	24	340	-	-	190
4-Метилпиридин	8,3	5,1	61	-	-	-
НДМА	210	350	680	290	460	1 500
2,5-Диметилпиразин	-	-	15	-	-	12
2,6-Диметилпиразин	-	-	19	-	-	31
ДМФА	950	1 600	6 100	170	380	920
2,3-Диметилпиразин	-	-	11	-	-	12
2,4,6-Триметилпиридин	3,3	1,1	18	-	-	-
3,5-Диметилпиридин	2,6	6,4	87	-	-	33
2,3,5-Триметилпиридин	-	3,7	24	-	-	16
МТ	6 300	8 800	7 900	280	860	2 400
ДМГ МК	790	33 100	11 450	-	-	130
1-Метилимидазол	-	-	230	-	-	270
Пиразол	-	-	320	15	13	2 300
3-метил-1Н-пиразол	-	-	-	-	-	110

* - ниже пределов обнаружения используемой методики анализа

Замена пероксида водорода на газообразный кислород в сопоставимом количестве (давление 2 атм.) демонстрирует образование схожего круга образующихся продуктов и небольшие различия в их содержании, при этом наблюдается существенное увеличение доли пиразола и 1-метил-1Н-пиразола. Следует отметить, что важнейшим обнаруженным отличием кислорода как окислителя является снижение на порядок концентрации высокотоксичного НДМА в реакционной системе. Дальнейшее увеличение давления кислорода в реакционной системе до 20 атм положительно сказывается на эффективности сверхкритической обработки раствора ракетного топлива. В смеси после СК воздействия обнаруживается лишь 5 аналитов, концентрации которых при этом составляют доли мг/л, демонстрируя снижение содержания продуктов трансформации еще на порядок. Таким образом, при дальнейшей разработке способа ликвидации НДМГ в качестве

дополнительного окислителя использовался газообразный кислород при избыточном давлении в системе равном 20 атм.

На полноту ликвидации 1,1-диметилгидразина может оказывать влияние также начальное содержание ракетного топлива в исходном растворе. В связи с этим, было определено содержание продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в условиях пиролиза и окисления при начальных концентрациях НДМГ в диапазоне, охватывающем два порядка: от 0,1 до 10 г/л (табл. 8.3.). Очевидно, что даже при низких концентрациях НДМГ в условиях пиролиза доминирующим продуктом выступает 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол (6% от начальной концентрации 1,1-диметилгидразина).

При повышении содержания НДМГ в качестве основного продукта выступает ДМГМК, содержание ряда других соединений существенно возрастает. Абсолютно противоположная картина наблюдается при окислении в СК воде. При начальных содержаниях НДМГ 0,1 и 1 г/л обнаруживается лишь 5 контролируемых аналитов, концентрации которых умеренно прирастают (в 2–3 раза) с ростом концентрации НДМГ на порядок. Исключением является пиразол, для которого концентрация остается неизменной в пределах погрешности эксперимента.

Как в случае пиролиза, так и окисления, дальнейшее повышение концентрации НДМГ (до 10 г/л) приводит к резкому увеличению перечня обнаруживаемых в реакционных смесях аналитов. В случае пиролиза это может быть связано с увеличением количества образующихся радикальных частиц и вероятности их сочетания между собой и с уже образовавшимися соединениями, что приводит к расширению спектра наблюдаемых продуктов трансформации. В случае окисления, вероятнее всего наблюдается недостаток кислорода, процессы превращений происходят в условиях, близких к пиролизу. Тем не менее, следует отметить кардинальные различия в соотношениях концентраций контролируемых аналитов в реакционных смесях после пиролиза и окисления (10 г/л НДМГ). Если в первом случае доминируют МТ, ДМГМК и ДМФА, то в присутствии кислорода основное количество приходится на три гетероциклических соединения - 1-метил-1*H*-пиразол, пиразол и МТ. Это подтверждает различие путей радикальной трансформации 1,1-диметилгидразина в этих условиях. Исходя из полученных результатов и принимая во внимание экономические и технологические соображения можно принять в качестве оптимальной для проведения СК обработки концентрацию НДМГ в исходном растворе на уровне 1 г/л.

Очевидно, что дальнейшее повышение эффективности СКВО при ликвидации 1,1-диметилгидразина возможно за счет подавления процессов радикального сочетания азотсодержащих структур в растворе, а также увеличения количества подводимой энергии

для глубокой деструкции устойчивых продуктов трансформации НДМГ. Обе задачи могут быть решены введением в систему постороннего соединения, легко окисляющегося кислородом и выступающим в качестве дополнительного источника энергии. В качестве такой добавки был выбран изопропиловый спирт, широко применяемый для таких целей [96] в силу его доступности и дешевизны.

Таблица 8.4. Зависимость содержания азотсодержащих компонентов в реакционных смесях после обработки НДМГ в СК воде от содержания изопропанола (погрешность не превышала 15% для n=3 и P = 0,95)

Аналит	Концентрация продуктов трансформации (мкг/л) в зависимости от добавки изопропанола (%)								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	5	10
Пиридин	-*	0,6	3,2	20	59	89	120	270	450
Пиразин	-	-	-	-	-	-	-	-	5,9
2-Метилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	-	330
ДМАА	-	-	-	11	17	50	53	48	80
2,6-Диметилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	25	103
1-Метил-1Н-пиразол	120	100	90	110	170	180	170	180	230
2-Methylpyrazine	-	-	-	-	-	-	-	-	28
3-Метилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	190	290
4-Метилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	38	96
НДМА	460	150	180	210	260	340	270	200	370
2,5-Диметилпиразин	-	-	-	-	-	-	-	11	32
2,6-Диметилпиразин	-	-	-	-	-	-	-	16	38
ДМФА	380	100	88	110	120	110	130	950	1380
2,3-Диметилпиразин	-	-	-	-	-	-	-	13	30
2,4,6-Триметилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	-	40
3,5-Диметилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	30	140
2,3,5-Триметилпиридин	-	-	-	-	-	-	-	21	108
МТ	860	540	410	440	410	420	430	440	2 600
ДМГ МК	-	-	-	-	-	-	-	83	840
1-Метилимидазол	-	-	-	-	-	-	-	99	290
Пиразол	13	-	-	-	-	-	-	120	390
3-метил-1Н-пиразол	-	-	-	-	-	-	-	-	160
3,5-Диметилпиразол	-	-	-	-	-	-	-	39	120
2,4-Диметилимидазол	-	-	-	-	-	-	-	-	82
4-Метилпиразол	-	-	-	-	-	-	-	-	150
3,4-диметил-1Н-пиразол	-	-	-	-	-	-	-	-	160
1Н-Имидазол	-	-	-	-	-	-	-	-	18 100

* - ниже пределов обнаружения используемой методики анализа

Было исследовано влияние введения в реакционные смеси изопропанола (0–10% масс.) на образование продуктов трансформации (табл. 8.4). При низких содержаниях спирта (0–1,5%) наблюдается положительный эффект, заключающийся в снижении концентраций НДМА, МТ и ДМФА в 2–4 раза. Дальнейшее увеличение добавки топлива (до 5% масс.) приводит к расширению перечня наблюдаемых компонентов, а также к

увеличению концентраций ряда продуктов (ДМФА, пиридин). Еще более сложный набор азотсодержащих аналитов наблюдается в случае использования максимальной (10%) добавки спирта, в этом случае среди образовавшихся продуктов обнаруживаются все контролируемые аналиты. Данный эффект обусловлен расходом основной массы окислителя на взаимодействие со спиртом что представляется нежелательным. Исходя из полученных результатов следует, что в качестве оптимальной следует применять добавку 0,5-1,5% (масс.) изопропилового спирта в качестве дополнительного топлива при использовании газообразного кислорода в качестве окислителя.

8.4 Способ разрушения 1,1-диметилгидразина в водных растворах

Максимальная эффективность ликвидации высокотоксичного ракетного топлива достигается тем, что водный раствор, содержащий 1,1-диметилгидразин с добавкой окислителя и дополнительного источника энергии, переводится в сверхкритическое состояние при температуре 450–600°C и давлении 40–55 МПа. Гомогенные и гетерогенные катализаторы не используются. В качестве окислителя используется кислород, мольный избыток которого по отношению к 1,1-диметилгидразину 25 раз. Продолжительность нахождения реакционной смеси при заданных параметрах 120 минут [261].

Способ осуществляется следующим образом: к водному раствору 1,1-диметилгидразина с концентрацией 0,1–1 г/л добавляется изопропиловый спирт (0,5-1,5% масс.), смесь помещается в аппарат высокого давления. Степень заполнения сосуда – 25%об. К раствору в автоклав нагнетается кислород до давления (20 атм), соответствующего 25 кратному мольному избытку по отношению к НДМГ. Сосуд герметизируется и нагревается до 450–600°C, развиваемое при этом в сосуде равновесное давление составляет 40–55 МПа. Продолжительность выдерживания реакционной смеси составляет 120 мину. Разгрузка сосуда производится после его охлаждения.

Конкретные условия реализации способа (давление, температура, доля изопропанола) могут варьироваться исходя из состава и характеристик обрабатываемого раствора. Реализация способа может быть осуществлена при использовании стандартного оборудования для проведения химических процессов при высоком давлении.

Разрабатываемый способ является более экономически целесообразным, так как не требует больших расходов энергии и дорогостоящих реактивов и катализаторов, а также экологически безопасным благодаря полной ликвидации ракетного топлива (1,1-диметилгидразин) при крайне незначительных количествах побочно образующихся продуктов его трансформации. Помимо прочего, данный способ может быть реализован в непрерывном проточном режиме.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при попадании в торфяные почвы НДМГ активно связывается с лигногуминовыми веществами с образованием их неподвижных форм. Изменение концентрации свободного НДМГ на начальном этапе реакции описывается кинетикой первого порядка. Полное связывание достигается в течение 60 сут. В присутствии растворенного кислорода на поверхности торфа активно протекают процессы трансформации, в том числе деметилирование и метилирование гидразинов, при этом основным промежуточным продуктом является метилгидразин, образующийся на начальном этапе и подвергающийся дальнейшим превращениям в почве.

2. Методом прямой термодесорбции аналитов с последующим их определением методом газовой хроматомасс-спектрометрии уточнен круг продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, образующийся в торфяной почве. Установлено, что в течение 24 ч после попадания НДМГ в торф образуется более 20 соединений – продуктов трансформации, при этом качестве основных выступают диметилгидразон формальдегида, алкиламины и *N,N*-диметилформамид.

3. Предложен способ одновременного экспрессного определения восьми продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина (диметилгидразонов формальдегида, ацетальдегида и 2-фуральдегида, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразида муравьиной кислоты) в сложных матрицах методом газовой тандемной хромато-масс-спектрометрии, продолжительность анализа - 11 мин., пределы обнаружения аналитов 0,3–2 мкг/л. Изучена ионизация аналитов электронами, а также диссоциация, активированная соударениями, для каждого из них предложены аналитический и подтверждающий ионные переходы.

4. Разработан способ экспрессного экстракционного извлечения подвижных форм продуктов трансформации НДМГ (диметилгидразонов, тетраметил-2-тетразена, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразида муравьиной кислоты) субкритическим ацетонитрилом при 100°C и давлении 100 атм. из почв различных типов. Добавка гидроксида бария в торфяную почву обеспечил полноту перевода аналитов в извлекаемую молекулярную форму и высокие степени их извлечения (>75%). Использование данного способа пробоподготовки и метода газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии позволило разработать оригинальную аналитическую схему экспрессного определения восьми продуктов трансформации НДМГ в почвах с пределами обнаружения аналитов от 9 до 70 мкг/кг с продолжительностью всего аналитического цикла 45 мин.

5. С использованием в качестве эффективного дериватирующего агента 5-нитро-2-фуральдегида разработаны способы определения гидразина, метилгидразина и НДМГ методами обращенно-фазовой ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией и ионной хроматографии с постколоночной дериватизацией аналитов. Пределы обнаружения аналитов для обоих способов сопоставимы и составляют 0,3-1,0 мкг/л.

6. Предложен подход к одновременному высокочувствительному и селективному определению НДМГ и продуктов его трансформации, основанный на сочетании ионохроматографического разделения на сульфокатионообменной неподвижной фазе с тандемным масс-спектрометрическим детектированием в режиме мониторинга заданных реакций. Установлены оптимальные условия ионохроматографического разделения, обеспечивающие максимальную чувствительность масс-спектрометрического детектирования. На этой основе разработана методика определения НДМГ и семи продуктов его трансформации в водных растворах с пределами обнаружения аналитов в диапазоне 0,03-20 мкг/л.

7. Показана возможность применения гидрофильной хроматографии на цвиттерионной сульфобетаиновой неподвижной фазе для эффективного и экспрессного разделения НДМГ и важнейших продуктов его трансформации. На основе полученных зависимостей факторов удерживания и интенсивности сигналов аналитов от ионной силы, рН и состава подвижной фазы установлены оптимальные условия хроматографического разделения и предложены методики высокочувствительного определения НДМГ и шести продуктов его трансформации с применением тандемного масс-спектрометрического детектирования, а также гидразинов с применением амперометрического детектирования, с пределами обнаружения 0,02–7 и 0,07–0,1 мкг/л соответственно.

8. Установлено, что неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углерода обеспечивает эффективное хроматографическое удерживание и разделение азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина за счет реализации смешанного механизма, включающего как гидрофобные, так и индукционные взаимодействия с аналитами. Сочетание возможностей высокоэффективной жидкостной хроматографии на пористом графитизированном углероде (Nupercarb) с масс-спектрометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детектированием позволило разработать методику одновременного определения пяти продуктов трансформации ракетного топлива (1-метил-1*H*-1,2,4-триазола, *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида, диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида) с пределами их обнаружения в диапазоне 0,6 – 7 мкг/л. Показано отсутствие

матричных интерференций при анализе природных вод и метанольного экстракта торфяной болотной почвы.

9. Проведенные исследования показали, что азотсодержащие продукты трансформации НДМГ в условиях бездапнтной фотоионизации при атмосферном давлении дают интенсивные сигналы протонированных молекул, при этом эффективность ионизации в значительной степени зависит от температуры, а также состава и скорости подачи растворителя. Сочетание масс-спектрометрического детектирования с фотоионизацией при атмосферном давлении и хроматографического разделения на пористом графитизированном углероде позволило предложить новый подход к высокочувствительному определению продуктов трансформации ракетного топлива.

10. Проведена оценка пространственного распределения НДМГ и его основных продуктов превращения в торфяной болотной почве места падения отработанной части ракеты-носителя на Европейском Севере России. Существенные концентрации загрязнителей наблюдаются вблизи эпицентра места падения, но при этом загрязнение на расстоянии 100 м не наблюдается. Максимальное содержание НДМГ в почве соответствует 2400-кратному превышению ПДК, а наибольшее ее загрязнение наблюдается в поверхностном слое (0–40 см). Во всех проанализированных пробах содержатся ДМГФ и ДМФА, которые могут быть маркерами загрязнения почвы ракетным топливом. Вследствие эффективного связывания гидразинов органическим веществом торфа, а также восстановительной среды торфяного болота, процессы миграции и трансформации ракетного топлива затруднены, что делает загрязнение локальным, но способствует его долгосрочному сохранению.

11. Для максимально полной идентификации компонентного состава продуктов трансформации НДМГ предложено применение масс-спектрометрии высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки с электрораспылительной ионизацией. Использование данного подхода позволило изучить процессы взаимодействия НДМГ с различными окислительными агентами и показать образование сотен промежуточных и конечных азотсодержащих продуктов СНN- и СНNO-классов, образующихся в результате радикальных процессов и содержащих до 10 атомов азота. Среди конечных продуктов преобладают гетероциклические структуры (метил- и аминзамещенные пиридины, пиразолы, триазолы, имидазолы), большинство из них впервые описано в качестве продуктов трансформации ракетного топлива. Установлено, что реагент на основе пероксида водорода и комплексоната железа, используемый в настоящее время для очистки почв, загрязненных ракетным топливом, отличается наибольшим разнообразием образующихся продуктов трансформации НДМГ.

12. Дисперсионная (вихревая) жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) дихлорметаном и хлороформом позволяет быстро и эффективно извлекать широкий спектр азотсодержащих соединений, образующихся при окислении НДМГ, из водных образцов. Максимальные степени извлечения достигаются из щелочных растворов с добавлением хлорида натрия и сульфата аммония в качестве высаливающих агентов. На основе комбинации ДЖЖМЭ с газовой хроматографией – масс-спектрометрией высокого разрешения разработана методика одновременного определения 29 соединений различных классов с пределами обнаружения для большинства аналитов в диапазоне 0,02–0,1 мкг/л с простой и быстрой процедурой пробоподготовки, не требующей дополнительных стадий концентрирования экстрактов. Применение разработанного подхода к исследованию образцов почвы с места аварийного падения ракеты-носителя Протон в районе космодрома Байконур позволило оценить уровень их загрязненности и идентифицировать неизвестные ранее продукты трансформации НДМГ.

13. С применением разработанной аналитической методологии изучены процессы пиролиза и окисления НДМГ в среде сверхкритической воды, установлен круг образующихся продуктов. В среде сверхкритической воды при 400–650°C НДМГ образует не менее 350–400 азотсодержащих соединений СНN и СНNO-классов, основные продукты из них являются азотсодержащими гетероциклическими соединениями, содержащие от одного до трех атомов азота. По результатам этих исследований разработан оригинальный экологически обоснованный способ разрушения НДМГ в водных растворах, включающий обработку кислородом при температуре 500°C и давлении 50 МПа в течение 120 мин. Разработанный способ может быть использован для ликвидации загрязненных ракетным топливом сточных вод на стартовых площадках космодромов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Fedorov L.A. Liquid missile propellants in the former Soviet Union // *Environmental Pollution*. 1999. Vol. 105. N. 2. P. 157-161.
2. Адушкин В.В., Козлов С.И., Петров А.В. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. Справочное пособие. М.: Анкил, 2000. 640 с.
3. Huzel D.K., Huang D.H. *Modern Engineering for Design of Liquid-Propellant Rocket Engines*. American Institute of Aeronautics & Astronautics. 1992. 425 p.
4. Sutton G. P. *History of Liquid Propellant Rocket Engines*. American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2006. 911 p.
5. Yang V. *Progress In Astronautics and Aeronautics: Liquid Rocket Thrust Chambers*. American Institute of Aeronautics & Astronautics. 2004. 500 p.
6. Koroleva T. V., Chernitsova O. V., Sharapova A. V., Krechetov P. P., Puzanov A. V., Gorbachev I. V. Soil and Geochemical Characteristics of Mountain and Tundra Landscapes in Impact Zones Used for Landing Separated Parts of Launch Vehicles // *Contemporary Problems of Ecology*. 2014. Vol. 7. N. 2. P. 151-157.
7. Гидразин основные свойства, правила обращения, хранения, транспортирования и эксплуатации [Текст]: руководство по эксплуатации – С-Пб: РНЦ «Прикладная химия», 2003. – С. 5-24.
8. Кузнецов Н. И. Организация и проведение работ с компонентами ракетного топлива [Текст]: справочное пособие / Н. И. Кузнецов – изд. 4, испр. и доп. – Байконур, 2006. – С. 5-10.
9. Паушкин Я. М. Ракетные топлива [Текст] /Я. М. Паушкин, А. З. Чулков – М.: изд. «Мир», 1975. – С. 151-158.
10. Martignoni P., Duncan W.A., Murfree J.A., Nappier H.A., Phillips J. Wharton W.W. The thermal and catalytic decomposition of methylhydrazines // *Report U.S. Army Missile Command*. 1972. 17 p.
11. Jain S.R. Self-igniting Fuel-oxidizer Systems and Hybrid Rockets // *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2003. Vol. 62. N. 4. P. 293-310.
12. Ушакова В.Г., Шпигун О.А., Старыгин О.И. Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды // *Ползуновский вестник*. 2004. № 4. С. 177-184.
13. Schmidt E. W. *Hydrazine and its derivatives: preparation, properties and applications*. John Wiley and sons. Inc, New York, N.Y. 2001. 2121 p.
14. Rothgery E. F. 2004. *Hydrazine and Its Derivatives*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Connecticut. 2004. P. 562-607.

15. Spacecraft Maximum Allowable Concentrations for Selected Airborne Contaminants. 2008. Vol. 5. P. 162-189.
16. Barbara A. Braun, J.A. Zirrolli. Environmental Fate of Hydrazine Fuels in Aqueous and Soil Environments. Environics Division Environmental Sciences Branch, Florida. 1983. 30 p.
17. Schirmann J.P. Bourdauducq P. Hydrazine // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1989. Vol. 18. P. 79-96.
18. Иоффе Б.В., Кузнецова М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. / Под ред. Б.В. Иоффе. Л.: Химия. 1978. 224 с.
19. Емельянова Г.И., Атякшева Л.Ф., Сорочинский В.В. Некоторые закономерности окисления 1,1-диметилгидразина озоном. // Вестник московского университета. Серия 2: Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 364-368.
20. N. E. Selin. Environmental Guidelines and Regulations for Nitrosamines: A Policy Summary. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. 2011. 13 p.
21. Mayer S.W., Taylor D., Schieler L. Preignition predicts from storable propellants in simulated high altitude conditions. // Combustion Science and Technology. 1969. Vol. 1. N. 2. P. 119-129.
22. Tuazon E.C., W.P.L. Carter, R.V. Brown, A.M. Winer, J.N. Pitts. Gas phase reaction of 1,1-dimethylhydrazine with nitrogen dioxide. // The Journal of Physical Chemistry. 1983. Vol. 87. N. 9. P. 1600-1605.
23. Емельянова Г.И., Лысенко Т.Ф., Атякшева Л.Ф., Страхов Б.В. Исследование кинетики и механизма реакции окисления 1,1-диметилгидразина озоном // Журнал физической химии. 1975. Т. 49. №12. С. 3131-3134.
24. Ismagilov I.Z., Michurin E.M., Sukhova O.B., Tsykoza L.T., Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Rebrov E.V., Croon M.H.J.M.De., Schouten J.C. Oxidation of organic compounds in a microstructured catalytic reactor // Chemical Engineering Journal. 2007. Vol. 135. Sup.1. Pages S57-S65.
25. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Стрельникова Ж.В., Страхов Б.В. Жидкофазное окисление 1,1-диметилгидразина озоном // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 2957-2960.
26. Mitch W.A., Sharp J.O., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvares-Cohen L.A., Sedlak D.L. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant // Environmental Engineering Science. 2003. Vol. 20. N. 5. P. 389-404.
27. Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination // Environmental Science & Technology. 2002. Vol. 36. P. 588-595.
28. Lunne G., Sansone E. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine in aqueous solution with air and hydrogen peroxide // Chemosphere. 1994. Vol. 29. N. 7. P. 1577-1590.

29. Banerjee S., Pack I., Sikka H., Kelly C. Kinetics of oxidation of methylhydrazine in water. Factors controlling the formation of 1,1-dimethylnitrosamine // *Chemosphere*. 1984. Vol. 13. N. 4. P. 549-559.
30. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Каталитическое окисление 1,1-диметилгидразина кислородом воздуха в разбавленных водных растворах // *Кинетика и катализ*. 1998. Т. 39. № 1. С. 49-55.
31. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. Пер. с англ. / Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Издательство ИЛ, 1954. 237 с.
32. 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*. 2006. Т. 6. № 2. С. 218-226.
33. Lazny R., Nodzewska A. N,N-Dialkylhydrazones in Organic Synthesis. From Simple N,N-Dimethylhydrazones to Supported Chiral Auxiliaries // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110. P. 1386-1434.
34. Kalia J., Raines R.T. Hydrolytic Stability of Hydrazones and Oximes // *Angewandte Chemie*. 2008. Vol. 47. P. 7523-7526.
35. Castanedo G.M., Seng P.S., Blaquiére N., Trapp S., Staben S.T. Rapid Synthesis of 1,3,5-Substituted 1,2,4-Triazoles from Carboxylic Acids, Amidines, and Hydrazines // *The Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 76. P. 1177-1179.
36. Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // *Analytica Chimica Acta*. 2010. Vol. 674. P. 32-39.
37. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст] - Введ. 1977 - 01 - 01. - М: Издательство стандартов, 1977. 10 с.
38. Kane D.A., Williamson K.J. Bacterial Toxicity and Metabolism of Hydrazine Fuels // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1983. Vol. 12. P. 447-453.
39. Bauer R.M., Tarr M.J., Olsen R.G. Effect of 1,1-Dimethylhydrazine on Lymphoproliferation and Interleukin 2 Immunoregulatory Function // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1990. Vol. 19. P. 148-153.
40. Wald N., Boreham J., Doll R., Bonsall J. Occupational exposure to hydrazine and subsequent risk of cancer // *British Journal of Industrial Medicine*. 1984. V. 41. P. 31-34.
41. Zhazira Baisautova Environmental Fate Assessment of the Rocket Fuel Compound, 1,1-dimethylhydrazine and Its By-product N-nitrosodimethylamine. Oklahoma State University. 2008. 152 p.

42. Donald A. Kane, Kenneth J. Williamson. Bacterial toxicity and metabolism of hydrazine fuels // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 1983. Vol. 12. N. 4. P. 447-453.
43. Carlsen, L., Kenessov, B.N., Batyrbekova, S.Ye. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products // Environmental Health Insights. 2008. Vol. 1. P. 11-20.
44. Carlsen, L., Kenessov, B.N., Batyrbekova, S.Ye. A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products: multicriteria hazard ranking based on partial order methodologies // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2009. Vol. 27. N. 3. P. 415-423.
45. Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y., Kolumbaeva S.Z., Salakhmetova T.M. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethyl hydrazine // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2009. Vol. 28. N. 3. P. 448-452.
46. Смоленков А.Д., Попутникова Т.О., Смирнов Р.С., Родин И.А., Шпигун О.А. Сравнительная оценка токсичности несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации методами биотестирования // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 85-90.
47. Кушнева, В.С. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ [Текст]/ В. С. Кушнева, Р. Б. Горшкова – М.: ИздАТ, 1999. – С. 195-202.
48. ГН. 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водоемных объектов хозяйственно-питьевого культурно-бытового водопользования. 2003. 152 с.
49. ГН. 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих в атмосферном воздухе населенных мест. М.: Российский регистр потенциально опасных химических и опасных веществ. 2007. 129 с.
50. ГН. 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Изд-во стандартов. 2003. 125 с.
51. 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.
52. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т. Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 855-868.

53. Rodin I.A., Moskvina D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Transformations of Asymmetric Dimethylhydrazine in Soils // Russian journal of physical chemistry A. 2008. Vol. 82. N. 6. P. 911-915.
54. Смоленков А.Д. Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. М., 2014. 362 с.
55. Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2007. Vol. 87. N. 5. P. 351–359.
56. Бырька А.А., Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю. Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в почвенном покрове мест падения первых ступеней ракет-носителей // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С. 29-31.
57. Башлаков, А. А. Северный космодром России / под ред. А. А. Башлакова - Мирный: космодром «Плесецк». 2007. Том 1. 568 с.
58. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам// Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 147-152.
59. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии// Зеленая химия в России: сб. статей. М. 2004. С. 146–162.
60. Касимов Н.С., Шпигун О.А. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы. М.: Рестарт. 2011. 472 с.
61. Кожевников А.Ю., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Копытов А.А., Бырька А.А. Оценка экологического воздействия ракетно-космической деятельности на торфяные слои почв Европейского Севера РФ // Вестник МГОУ Серия «Естественные науки». 2011. № 1. С.95-101.
62. Семушина М.П., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. Исследование процесса сорбции несимметричного диметилгидразина верховым торфом // Экология и промышленность России. 2012. № 7. С. 58-60.
63. Бырька А.А. Эколого-аналитическая оценка воздействия ракетно-космической деятельности на объекты окружающей среды в районах Европейского Севера Российской Федерации: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Архангельск. 2011. 114 с.
64. Попов И.Н., Юдахин Ф.Н. Характеристика загрязнения мест падения отделяющихся частей ракет-носителей в районе падения «Койда» // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2008. № 4. С. 338-341.

65. Кожевников А.Ю., Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Кошелева А.Е. Экологический мониторинг районов падения отделяющихся частей ракет в арктических и субарктических территориях // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 3. С. 24-32.
66. Закон Российской Федерации № 5663-1 от 20.08.1993 «О космической деятельности».
67. Указ Президента Российской Федерации № 537 от 12.05 2009 «О стратегии национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года».
68. Касимов Н.С., Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Королева Т.В., Черницова О.В., Шарапова А.В. Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / под ред. академика Н.С. Касимова – М.: Издательство «Спутник +». 2015. 280 с.
69. Королева Т.В., Кондратьев А.Д., Кречетов П.П., Семенов И.Н., Шарапова А.В., Черницова О.В. Совершенствование экологических характеристик ракетно-космической техники // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 6. С. 17-23.
70. Алпатов В.В., Крестников И.Ф. Экологическое сопровождение ракетно-космической деятельности как одно из направлений работы ИПГ // Гелиогеофизические исследования. 2018. № 18. С. 40-48.
71. Федеральный закон № 7-ФЗ от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды».
72. Жубатов Ж., Кенесов Б.Н., Товасаров А.Д., Козловский В.А., Батырбекова С.Е. Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур / Под редакцией академика НАЕН РК, д.т.н., проф. М.К. Наурызбаева. – Алматы. 2017. 146 с.
73. Епифанов И.К., Кондратьев А.Д., Королева Т.В., Черницова О.В., Кречетов П.П. Структура и задачи экологического мониторинга ракетно-космической деятельности // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2012. Т. 8. № 26 (167). С. 32-38.
74. Документация химико-аналитического центра экомониторинга космодрома «Плесецк». Мирный: космодром «Плесецк». 1998. С. 25-42.
75. Бырька А.А., Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Шпигун О.А. Применение аналитических методов для оценки загрязнения атмосферного воздуха при запусках ракет-носителей различных классов с космодрома "Плесецк" // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 15-19.
76. М-04806898-355-01. Количественный химический анализ воздуха. Методика выполнения измерений массовой концентрации несимметричного диметилгидразина в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом с п-нитробензальдегидом. - С.-Петербург: РНЦ «Прикладная химия». 2001. 12 с.
77. Подвижная лаборатория химико-аналитического центра: техническое описание и инструкция по эксплуатации - Мирный: космодром «Плесецк». 1998. С. 10-14.

78. Sharapova A.V., Semenov I.N., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Lednev S.A., Smolenkov A.D. Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur Cosmodrome // *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 709. 136072.
79. Liang M., Li W., Qi Q., Zeng P., Zhou Y., Zheng Y., Wu M., Ni H. Catalyst for the degradation of 1,1-dimethylhydrazine and its by-product N-nitrosodimethylamine in propellant wastewater // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. N. 7. P. 5677-5687.
80. Abilev M.B., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y., Grotenhuis T. Chemical oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products in water // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2015. N. 1. P. 20-29.
81. Pestunova O.P., Elizarova G.L., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N. Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts // *Catalysis Today*. 2002. Vol. 75. N. 1–4. P. 219-225.
82. Choi J., Duirk S.E., Valentine R.L. Mechanistic studies of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation in chlorinated drinking water // *Journal of Environmental Monitoring*. 2002. N. 4. P. 249-252.
83. Buryak A.K., Serdyuk T.M., Ul'yanov A.V. Investigation of the reaction products of unsymmetrical dimethylhydrazine with potassium permanganate by gas chromatography-mass spectrometry // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 45. N. 4. P. 550-555.
84. Mach M.H., Baumgartner A.M. Oxidation of aqueous unsymmetrical dimethylhydrazine by calcium hypochlorite or hydrogen peroxide/copper sulfate // *Analytical Letters*. 1979. Vol. 12. N. 9. P. 1063-1074.
85. Andrzejewski P., Fijolek L., Nawrocki J. An influence of hypothetical products of dimethylamine ozonation on N-nitrosodimethylamine formation // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 229–230. P. 340-345.
86. Lim S., Lee W., Na S., Shin J., Lee Y. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of N,N-dimethylhydrazine compounds: Reaction kinetics, mechanisms, and implications for NDMA formation control // *Water Research*. 2016. Vol. 105. P. 119-128.
87. Sgroi M., Roccaro P., Oelker G.L., Snyder S.A. N-Nitrosodimethylamine formation upon ozonation and identification of precursor's source in a municipal wastewater treatment plant // *Environmental Science & Technology*. 2014. Vol. 48. N. 17. P. 10308-10315.
88. Huang D., Liu X., Wang X., Huang Z., Xie Z., Wang H. Investigation on the compositions of unsymmetrical dimethylhydrazine treatment with different oxidants using solid-phase

- micro-extraction-gas chromatography–mass spectrometer // Royal Society Open Science. 2019. Vol. 6. N. 5. 190263.
89. Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V. Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. Vol. 68. N. 3–4. P. 85-91.
 90. Angaji M.T., Ghiaee R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process // Ultrasonics Sonochemistry. 2015. Vol. 23. P. 257-265.
 91. Wang J., Zhou Y., Shao Y., He F., Wu M., Ni H., Zheng Y., Sun Y. Chitosan–silica nanoparticles catalyst (M@CS–SiO₂) for the degradation of 1,1-dimethylhydrazine // Research on Chemical Intermediates. 2019. Vol. 45. P. 1721–1735.
 92. Meng X., Zeng P., Wang J., Shao Y., Wu M., Ni H., Zheng Y., Sun Y. A novel CWPO/H₂O₂/VUV synergistic treatment for the degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in wastewater // Environmental Technology. 2019. Published online.
 93. Zhang Y., Gong M., Liu X. Ji L., Yang Z., Zhu X. Preparation of activated carbon nanotube foams loaded with Ag-doped TiO₂ for highly efficient photocatalytic degradation under UV and visible light // Journal of Materials Science. 2019. Vol. 54. N. 4. P. 2975–2989.
 94. Bambang V., Jae-Duck K. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review // Journal of Environmental Sciences. 2007. Vol. 19. N. 5. P. 513-522.
 95. Marrone P.A., Hodes M., Smith K.A., Tester J.W. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B: commercial/full-scale applications // The Journal of Supercritical Fluids. 2004. Vol. 29. N. 3. P. 289-312.
 96. Al-Duri B., Alsoqyani F., Kings I. Supercritical water oxidation for the destruction of hazardous waste: better than incineration // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2015. Vol. 373. N. 2057. 20150013.
 97. Buelow S.J., Allen D., Anderson G.K, Archuleta F.L., Atencio J.H., Baca G. T., Breshears W.D., Butenhoff T.J., Dell'Orco P. C., Dyer R.B., Foy B.R., Funk K.A., Harradine D.M., Knutsen K. C., Lyman J.L. Masten D.A., McGuinness T.G., McInroy R.E., Monahan C.J., Oldenborg R.C., Robinson J.M., Sedillo M.A. Counce D.A., Rofer C.K., Trujillo P.E., Jr., Brewer R.L., Buntain G.A., Flesner R.L., Sanchez J.A., Spontarelli T., Sprouse L.L., Vecere C.A., Brewer G.R., McFarland R.D., Parkinson W.J., Courier R.P., Chitanvis S.M., Pattersen C.W., Pratt L.R., Oxley J.C. Destruction of Energetic Materials in Supercritical Water. Los Alamos National Laboratory. 2002. 196 p.

98. Yi L., Guo L., Jin H., Kou J., Zhang D., Wang R. Gasification of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water: Reaction pathway and kinetics // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. N. 18. P. 8644-8654.
99. Thiem, T.L., Brown, J., Kiel, J., Holwitt, E., O'Brien, G.J., 1997. *The Chemical and Biochemical Degradation of Hydrazine*. Final report. Department of Chemistry, USAF Academy, Colorado. p. 32.
100. Технологический регламент на детоксикацию почв, загрязненных несимметричным диметилгидразином и продуктами его химической трансформации комбинированным методом. Алматы. 2012. 16 с.
101. Bard A.J., Atkinson T.V. Electron spin resonance studies of cation radicals produced during oxidation of methylhydrazines // *The Journal of Physical Chemistry*. 1971. Vol. 75. N. 13. P. 2043–2048.
102. Goodwin D.C., Aust S.D., Grover T.A. Free radicals produced during the oxidation of hydrazines by hypochlorous acid // *Chemical Research in Toxicology*. 1996. Vol. 9. N. 8. P. 1333–1339.
103. Netto, L.E.S., Leite, L.C.C., Augusto, O., 1988. Hemoglobin-mediated oxidation of the carcinogen 1,2-dimethylhydrazine to methyl radicals // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1988. Vol. 266. N. 2. P. 562-572.
104. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. Спектрофотометрические и флуориметрические методы определения гидразина и его метилированных аналогов // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. № 2. С. 133-149.
105. Zhao J., Liu F., Wang G., Cao T., Guo Z., Zhang Y. High performance liquid chromatography determination of formaldehyde in engine exhaust with unsymmetrical dimethylhydrazine as a new derivatization agent // *Analytical Methods*. 2015. Vol. 7. N. 1. P. 309-312.
106. Novák M., Halatký J. Determination of flow concentrations of hydrazine in waters of both the primary and secondary circuits of NPPs with VVER // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1988. Vol. 126. N. 5. P. 337-344.
107. Amlathe S., Gupta V. K. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Hydrazine in Polluted Water // *Analyst*. 1988. Vol. 113. P. 1481-1483.
108. Kaveeshwar R., Gupt V. K. A new spectrophotometric method for the determination of hydrazine in environmental samples // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1992. Vol. 344. P. 114-117.
109. М 02-505-075-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации несимметричного диметилгидразина в пробах природных и сточных вод

- фотометрическим методом с пара-нитробензальдегидом. РНЦ «Прикладная химия». 2001. 11 с.
110. Темердашев З. А., Киселева Н. В., Струков В. Ю. Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 3. С. 3-6.
 111. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю., Коншин В.В. Влияние свойств альдегидов на аналитические характеристики определения НДМГ в форме его гидразонов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 10. С. 34-42.
 112. Santos F.J., Galceran M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis // Trends in analytical chemistry. 2002. Vol. 21. N. 9-10. P. 672-685.
 113. Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review // Talanta. 2012. Vol. 102. P. 93-100.
 114. Beatriz J.S., Evaristo B., Mercedes G. Gas Chromatographic Determination of N-Nitrosamines, Aromatic Amines, and Melamine in Milk and Dairy Products Using an Automatic Solid-Phase Extraction System // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2011. Vol. 59. P. 7519-7526.
 115. Kim H.J., Shin H.S. Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Separation Science. 2011. Vol. 34. P. 693-699.
 116. Savchuk S.A., Rudenko B.A., Brodskii E.S., Formanovskii A.A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine in soil using gas chromatography with open tubular column and selective detection // Journal of Analytical Chemistry. 1998. Vol. 53. N. 7. С. 668-671.
 117. Buryak A.K., Serdyuk T.M. Chromatography - mass spectrometry in aerospace industry // Russian Chemical Reviews. 2013. Vol. 82. N. 4. P. 369-392.
 118. Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the Total Environment. 2012. Vol. 427-428. P. 78–85.
 119. Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Z.K. Quantification of Transformation Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Water Using SPME and GC-MS // Chromatographia. 2017. Vol. 80. N. 6. P. 931-940.

120. Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // *Talanta*. 2018. Vol. 184. P. 332-337.
121. Orazbayeva D., Kenessov B., Psillakis E., Nassyrova D., Bektassov M. Determination of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction // *Journal of Chromatography A*. 2018. Vol. 1555. P. 30-36.
122. Charrois J.W.A., Arend M.W., Froese K.L., Hrudey S.E. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization // *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38. N. 18. P. 4835–4841.
123. Ventanas S., Ruiz J. On-site analysis of volatile nitrosamines in food model systems by solid-phase microextraction coupled to a direct extraction device // *Talanta*. 2006. Vol. 70. P. 1017–1023.
124. Oh J.A., Park J.H., Shin H.S. Sensitive determination of hydrazine in water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with ortho-phthalaldehyde // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 769. P. 79-83.
125. Holtzclaw J.R., Rose S.L., Wyatt J.R. Simultaneous Determination of Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine in Air by Derivatization/Gas Chromatography // *Analytical chemistry*. 1984. Vol. 56. N. 14. P. 2952-2956.
126. Khmeleva M. V., Faerman V. I., Zorin A. D., Zanozina V. F. Effect of an Electric Discharge on Decomposition of Asymmetric Dimethylhydrazine // *Russian journal of applied chemistry*. 2011. Vol. 84. N. 5. P. 821-831.
127. Сотников Е.Е., Московин А.С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде. // *Журнал аналитической химии*. 2006. Т. 61. № 2. С. 139-142.
128. Самсонов Д.П., Первунина Г.И., Борновалова Г.В., Жирюхина Н.П. Хромато-масс-спектрометрическое определение N,N-диметилгидразина в почве. // *Журнал аналитической химии*. 1998. Т. 53. № 2. С. 191-194.
129. Савчук С.А., Бродский Е.С., Формановский А.А. Применение капиллярной газовой хроматографии с селективным детектированием для определения несимметричного диметилгидразина в почве. // *Журнал аналитической химии*. 1998. Т. 53. № 7. С. 759-763.
130. Садовский А.П., Олькин С.Е., Рапуто В.Ф., Зыков С.В., Резникова И.К. Особенности поведения гептила в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 759-762.

131. Ibaraki T., Mitobe H., Kawata K., Sakai M. Determination of N,N-dimethylformamide in water and sediment by solid phase extraction – GC/MS // *Journal of Environmental Chemistry*. 1999. Vol. 9. N. 2. P. 407-410.
132. Kawata K., Ibaraki T., Tanabe A., Yagoh H., Shinoda A., Suzuki H., Yasuhara A. Gas chromatographic–mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 911. N. 1. P. 75-83.
133. Kenessov B., Batyrbekova S., Nauryzbayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS Determination of 1-Methyl-1H-1,2,4-triazole in Soils Affected by Rocket Fuel Spills in Central Kazakhstan // *Chromatographia*. 2008. Vol. 67. N. 5. P. 421-424.
134. Smirnov R. S., Rodin I. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of the Products of the Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Soils Using Chromatography/Mass Spectrometry // *Journal of analytical chemistry*. 2010. Vol. 65. N. 12. P. 1266-1272.
135. Tomkins B.A., Griest W.H., Higgins C.E. Determination of N-Nitrosodimethylamine at part-per-trillion levels in drinking waters and contaminated groundwaters // *Analytical Chemistry*. 1995. Vol. 67. N. 23. P. 4387-4395.
136. Raksit A., Johri S. Determination of N-nitrosodimethylamine in environmental aqueous samples by isotope-dilution GC/MS-SIM // *Journal of AOAC International*. 2001. Vol. 84. N. 5. P. 1413-1419.
137. Wang C., Yu J., Guo Q., Zhao Y., Cao N., Yu Zh., Yang M. Simultaneous quantification of fifty-one odor-causing compounds in drinking water using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry // *Journal of Environmental Sciences*. 2019. Vol. 79. P. 100-110.
138. Pirsá S., Alizadeh N. Rapid determination of pyridine derivatives by dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography/gas sensor based on nanostructured conducting polypyrrole // *Talanta*. 2011. Vol. 87. P. 249–254.
139. Kulshreshtha N.P., Moldoveanu S.C. Analysis of pyridines in mainstream cigarette smoke // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 985. N. 1–2. P. 303-312.
140. Munch J.W., Bassett M.V. Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS) // *Method 521 U.S. Environmental Protection Agency*. Ohio. 2004. 47 p.
141. Planas C., Palacios O., Ventura F., Rivera J., Caixach J. Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution // *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 906–913.

142. Marvin C. HPLC, a practical user's guide / Marvin C. McMaster. – 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. 2007. 238 p.
143. Andersson K., Hallgren C., Levin J.-O., Nilsson C.-A. Liquid chromatographic determination of hydrazine at sub-parts-per-million levels in workroom air as benzaldazine with the use of chemisorption on benzaldehyde-coated Amberlite XAD-2 // Analytical Chemistry. 1984. Vol. 56. P. 1730–1731.
144. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е. Сорбционно-хроматографическое определение гидразина и его замещенных в воздухе // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 5. С. 492-498.
145. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н. Экстракционно-хроматографическое определение гидразина в природных водах в виде 5,7-динитробензофуразанового производного с диодно-матричным детектированием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55. № 10. С. 1038-1043.
146. Abdou H.M., Medwick T., Bailey L.C. Determination of hydrazine and 1,1-dimethylhydrazine, separately or in mixtures, by high-pressure liquid chromatography // Analytica Chimica Acta. 1977. Vol. 93. P. 221-226.
147. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Победимский Д.Г. Экстракционно-хроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в водах с диодно-матричным детектированием. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. № 7. С. 14-16.
148. Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А., Шпигун О.А. Предколоночная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению несимметричного диметилгидразина // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 9. С. 923-930.
149. Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А., Шпигун О.А. Применение глиоксала и глиоксиловой кислоты для определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2013. Т. 54. № 1. С. 22-28.
150. Смоленков А.Д., Чернобровкина А.В., Смирнов Р.С., Шпигун О.А. Определение гидразина методом жидкостной хроматографии с предварительной дериватизацией 2,3-нафталиндиальдегидом // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 404.
151. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. Определение 1,1-диметилгидразина методом нормально-фазовой ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. № 5. С.787-795.

152. Ravichandran K., Baldwin R.P. Liquid-chromatographic determination of hydrazines with electrochemically pre-treated glassy-carbon electrodes. // *Analytical Chemistry*. 1983. Vol. 55. N. 11. P. 1782-1786.
153. Fiala E.S., Kulakis C. Separation of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. // *Journal of Chromatography A*. 1981. Vol. 214. P. 229–233.
154. Larson S.L., Strong A.B. Ion chromatography with electrochemical detection for hydrazine quantitation in environmental samples. 1996. Technical Report IRRP-96-3, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg.
155. Смоленков А.Д., Пономаренко С.А., Шпигун О.А. Закономерности удерживания 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. № 3. С. 565-574.
156. Пономаренко С.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2009. Т. 50. № 3. С. 185-193.
157. Cechi T. Ion-pair chromatography and related techniques. *Analytical Chemistry Series*. CRC Press. 2009. 215 p.
158. Dolan J.W. Ion Pairing — Blessing or Curse? // *LCGC Europe*. 2008. Vol. 21. N. 5. P. 258-263.
159. Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V., Koroleva T.V., Bendryshev A.A., Shpigun O.A., Martynova M.M. Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2005. Vol. 85. N. 14. P. 1089-1100.
160. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Елфимова Я.А., Шпигун О.А. Высокочувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. № 4. С. 545-556.
161. Buszewski B., Noga S. Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC)—a powerful separation technique // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012. Vol. 402. N. 1. P. 231-247.
162. Liu M., Ostovic J., Chen E.X., Cauchon N. Hydrophilic interaction liquid chromatography with alcohol as a weak eluent // *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216. N. 12. P. 2362–2370.

163. Hmelnickis J., Pugovics O., Kazoka H., Viksna A., Susinskis I., Kokums K. Application of hydrophilic interaction chromatography for simultaneous separation of six impurities of mildronate substance // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2008. Vol. 48. N. 3. P. 649–656.
164. Wang, P.G., He, W. *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC) And Advanced Applications*. New York: Taylor and Francis Group. 2011. 575 p.
165. Родин И.А. Идентификация и определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии: дис. канд. хим. наук. М., 2009. 172 с.
166. Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К. Анализ 1,1-диметилгидразина в виде производных с изотиоцианатами методом офф-лайн ВЭЖХ – МАЛДИ-МС // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 3. С. 440-449.
167. Smolenkov A. D., Rodin I. A., Smirnov R. S., Tataurova O. G., Shpigun O. A. Use of Ion and Ion-Pair Chromatography with Mass Spectrometric Detection to Determine Unsymmetrical Dimethylhydrazine and Its Transformation Products // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2012. Vol. 67. N. 5. P. 229-235.
168. Rodin I. A., Anan'eva I. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of the Products of the Oxidative Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Soils by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 65. N. 13. P. 1405-1410.
169. Zhuoling A., Pengfei L., Xi Z., Lihong L. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC–MS/MS // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2014. Vol. 37. N. 9. P. 1212-1225.
170. Wang W., Hu J., Yu J., Yang M. Determination of N-nitrosodimethylamine in drinking water by UPLC-MS/MS // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. Vol. 22. N. 10. P. 1508-1512.
171. Topuz E., Aydin E., Pehlivanoglu-Mantas E. A Practical LC-MS/MS Method for the Detection of NDMA at Nanogram per Liter Concentrations in Multiple Water Matrices // *Water, Air & Soil Pollution*. 2012. Vol. 223. N. 9. P. 5793-5802.
172. Mcneill K.S., Cancilla D.A. Detection of Triazole Deicing Additives in Soil Samples from Airports with Low, Mid, and Large Volume Aircraft Deicing Activities // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2009. Vol. 82. N. 3. P. 265-269.
173. Schermerhorn P.G., Golden P.E., Krynitsky A.J., Leimkuehler W.M. Determination of 22 Triazole Compounds Including Parent Fungicides and Metabolites in Apples, Peaches, Flour, and Water by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry // *Journal of AOAC International*. 2005. Vol. 88. N. 5. P. 1491-1502.

174. Payen L., Honorat M., Bouard C., Jacob G., Terreux R., Delalu H., Labarthe E., Guitton J. Quantification and kinetic study in plasma and tissues of (E)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetrazene, a liquid propellant and a transformation product of 1,1-dimethyl hydrazine // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015. Vol. 407. P. 6721–6729.
175. Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D., Semeikin, A.V., Iartsev S.D., Karnaeva A.E., Uleanov A.V., Buryak A.K. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine // *Chemosphere*. 2019. Vol. 217. P. 95-99.
176. МУК 4.1.035-01. Методика выполнения измерений. 1,1-диметилгидразин. Фотоколориметрическое определение массовой доли в пробах почвы. М.: ГНЦ Институт биофизики ФМБА России, 2001.
177. РД 52.18.579-97. Методические указания. Концентрация несимметричного диметилгидразина в пробах поверхностной, грунтовой, питьевой воды и почвы. Методика выполнения измерений методом хроматомасс-спектрометрии. НПО "Тайфун".
178. МВИ № 81-05. Методика выполнения измерений массовой доли суммарных форм 1,1-диметилгидразина в почве методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005.
179. Smolenkov A., Krechetov P., Pirogov A., Koroleva T., Bendryshev A., Shpigun O., Martynova M. Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 85. N. 14. P. 1089–1100.
180. Смоленков А.Д., Смирнов Р.С., Родин И.А., Татаурова О.Г., Шпигун О.А. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах // *Журнал аналитической химии*. 2012. 67. № 1. С. 9-16.
181. МВИ № 103-08. Методика выполнения измерений массовой доли нитрозодиметиламина (НДМА) в почве методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. ВНИИМС. 2008.
182. Yoneyama T. Detection of Nnitrosodimethylamine in soils amended with sludges // *Soil Science and Plant Nutrition*. 1981. Vol. 27. N. 2. P. 249-253.
183. Giergielewicz-Możajska H., Dąbrowski Ł., Namieśnik J. Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples — Some Aspects of Theory and Practice // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 31. N. 3. P. 149–165.

184. Gan J., Papiernik S.K., Koskinen W.C., Yates S.R. Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for Analysis of Pesticide Residues in Soil // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33. P. 3249-3253.
185. Hubert A., Wenzel K.D., Manz M., Weissflog L., Engewald W., Schuurmann G. High Extraction Efficiency for POPs in Real Contaminated Soil Samples Using Accelerated Solvent Extraction // *Analytical Chemistry*. 2000. Vol. 72. P. 1294-1300.
186. Fisher J.A., Scarlett M.J., Stott A.D. Accelerated Solvent Extraction: An Evaluation for Screening of Soils for Selected U.S. EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31. P. 1120-1127.
187. Bednar A.J., Karn R.A., Mao C.R., Splichal D.E., Taggart D. B., Coats K.H. Determination of Low Level NDMA in Soils. US Army Report. 2009. 24 p.
188. Sparks D.L. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition. Academic Press. 2003. 352 p.
189. Семушина М.П., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. Исследование процесса сорбции несимметричного диметилгидразина верховым торфом // *Экология и промышленность России*. 2012. № 7. С. 58-60.
190. МВИ № 1-02. Методика выполнения измерений массовой доли нитрозодиметиламина (НДМА) в образцах почв методом обращено-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. М., 2002 г.
191. Косяков Д.С., Хвиузов С.С., Ульяновский Н.В., Кожевников А.Ю., Боголицын К.Г. Сверхкритическая флюидная экстракция 1,1 -диметилгидразина из торфяных почв // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2012. Т. 7. № 4. С. 52-58.
192. МВИ МГУ № 37-02. Методика выполнения измерений массовой доли несвязанного НДМГ в образцах мягких частей растений методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. М., 2002 г.
193. Ульяновский Н.В., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. Динамика связывания 1,1-диметилгидразина торфяной почвой, характерной для европейского севера РФ // *Экология и промышленность России*. 2012. № 4. С. 32-35.
194. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Фалёв Д.И., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Особенности пробоподготовки при хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и п-нитрозодиметиламина в торфяных почвах // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2015. Т. 56. № 2. С. 78-84.
195. Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве // *Химия растительного сырья*. 2012. № 3. С. 181-187.

196. Глазков И.Н., Ревельский И.А., Кузякин С.В., Кузнецов М.П., Богданов А.В., Мартынов А.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А. Сверхкритическая флюидная экстракция и ее применение для определения ультрамалых содержаний органических веществ в различных средах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т.1 № 1. С. 52-65.
197. Иоффе Б.В., Кузнецова М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. / Под ред. Б.В. Иоффе. Л.: Химия. 1978. 224 с.
198. Kamal M.M., Zuhri A.Z.A., Hannoun M.M. Differential pulse polarography and voltammetry of di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1992. Vol. 344. N. 6. P. 275-278.
199. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Фалев Д.И. Оценка загрязненности ракетным топливом мест падения отработанных частей ракет-носителей на севере Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2013. № 3. С. 63-66.
200. R.G. Liteplo, M.E. Meek, W. Windle. N-Nitrosodimethylamine // Concise international chemical assessment document №38. World Health Organization. Geneva, 2002. 52 p.
201. Saspugayeva G.E. Influence of nitrosodimethylamine on morpho-functional parameters of blood and hepatobiliar system // Dissertation submitted for degree (PhD) Doctor of Philosophy. L.N. Gumilyov Eurasian National University. Republic of Kazakhstan. Astana, 2012. 91 p.
202. Class J.B., Aston J.G., Oakwood T.S. Trimethylhydrazine and Tetramethylhydrazine // Journal of the American Chemical Society. 1953. Vol. 75. N. 12. P. 2937–2939.
203. Beltrami R.T., Bissell E.R. Some Methylhydrazonium Salts; An Improved Synthesis of Tetramethylhydrazine // Journal of the American Chemical Society. 1956. Vol. 78. N. 11. P. 2467-2468.
204. Боголицын К. Г., Парфенова Л.Н., Селянина С.Б., Труфанова М.В., Хвиюзов С.С. Физико-химические характеристики процессов взаимодействия полимерной матрицы торфа с растворителями различной природы// Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 277-282.
205. Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С. Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхового торфа Архангельской области // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». №3. 2011. С. 132 – 139.

206. Коренман Я.И., Чибисова Т.В., Суханов П.Т., Зыбенко М.В. Экстракционно-хроматографическое определение местных анестетиков в водных средах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 465-471.
207. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Покрышкин С.А., Боголицын К.Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 155-162.
208. Ghabbour E.A., Davies G. Humic Substances: Structures, Models and Functions. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2001. 340 p.
209. Гуляев И.В., Чепелянский Д.А., Ревельский И.А., Ревельский А.И. Капиллярная хромадистилляция в сочетании с масс-спектрометрией и определение примесей в органических растворах // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 2. С. 117–120.
210. Kosyakov D.S., Ulyanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2015. Vol. 95. N. 14. P. 1321-1337.
211. J. N. Miller, J. C. Miller. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 6th edition. Pearson Education Ltd. Harlow. 2010. 278 p.
212. Косяков Д.С., Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Ладесов А.В., Хабаров Ю.Г., Шпигун О.А. Спектрофотометрическое определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 145-152.
213. Проскурнин М.А., Волков М.Е. Применение метода Фирордта в термолинзовой спектрометрии для определения компонентов двухкомпонентных смесей // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2000. Т. 41. № 3. С. 182.
214. Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Шпигун О.А. Одновременное определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с пред- и постколоночной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 389-396.
215. Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ulyanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2017. Vol. 97. N. 4. P. 313-329.

216. Kosyakov D.S., Ulyanovsky N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 94. N. 12. P. 1254-1263.
217. Flanagan R.J., Perrett D., Whelpton R. *Electrochemical Detection in HPLC. Analysis of Drugs and Poisons*. RSC. Cambridge. 2005. 230 p.
218. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Shavrina I.S., Shpigun O.A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products in soil by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Chromatographia*. 2018. Vol. 81. N. 6. P. 891-900.
219. West C., Elfakir C., Lafosse M. Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217. N. 19. P. 3201.
220. Knox J.H., Kaur B. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1986. Vol. 352. P. 3.
221. Polyakova Y.L., Row K.H. Retention of some five-membered heterocyclic compounds on a porous graphitized carbon, Hypercarb // *Chromatographia*. 2007. Vol. 65. N. 1-2. P. 59.
222. Polyakova Y.L., Row K.H. HPLC of some polar compounds on a porous graphitized carbon Hypercarb column // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2005. Vol. 28. N. 20. P. 3157.
223. Ngongang A.D., Duy S.V., Sauv' S. Analysis of nine N-nitrosamines using liquid chromatography-accurate mass high resolution-mass spectrometry on a Q-Exactive instrument // *Analytical Methods*. 2015. Vol. 7. N. 14. P. 5748.
224. Catalán J., Díaz C., García-Blanco F. Characterization of binary solvent mixtures: the water-acetonitrile mixture // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2003. Vol. 1. N. 3. P. 575-580.
225. Bapiro T.E., Richards F.M., Jodrell D.I. Understanding the complexity of porous graphitic carbon (PGC) chromatography: modulation of mobile-stationary phase interactions overcomes loss of retention and reduces variability // *Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 88. N. 12. P. 6190-6194.
226. Lepont C., Gunatillaka A.D., Poole C.F. Retention characteristics of porous graphitic carbon in reversed-phase liquid chromatography with methanol-water mobile phases // *Analyst*. 2001. Vol. 126. P. 1318-1325.
227. Kölmel D.K., Kool E.T. Oximes and hydrazones in bioconjugation: mechanism and catalysis // *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. N. 15. P. 10358-10376.
228. Zhang S. A reliable and efficient first principles-based method for predicting pKa values. 4. Organic bases // *Journal of Computational Chemistry*. 2012. Vol. 33. N. 31. P. 2469-2482.

229. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Попов М.С., Пиковской И.И., Хорошев О.Ю. Применение неподвижной фазы на основе пористого графитизированного углерода для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 338-347.
230. ГОСТ Р 52985-2008. Экологическая безопасность ракетно-космической техники. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 2008. 27 с.
231. Syage J.A. Mechanism of $[M+H]^+$ formation in photoionization mass spectrometry // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 2004. Vol. 15. N. 11. P. 1521–1533.
232. Kauppila T.J., Syage J.A., Benter T. Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry // Mass Spectrometry Reviews. 2017. Vol. 36. N. 3. P. 423–449.
233. Marchi I., Rudaz S., Veuthey J.-L. Atmospheric pressure photoionization for coupling liquid-chromatography to mass spectrometry: A review // Talanta. 2009. Vol. 78. P. 1–18.
234. Meot-Ner M. Comparative stabilities of cationic and anionic hydrogen-bonded networks. Mixed clusters of water-methanol // Journal of the American Chemical Society. 1986. Vol. 108. N. 20. P. 6189–6197.
235. Hanold K.A., Fischer S.M., Cormia P.H., Miller C.E., Syage J.A. Atmospheric Pressure Photoionization. 1. General Properties for LC/MS // Analytical Chemistry. 2004. Vol. 76. N. 10. P. 2842–2851.
236. Robb D.B., Blades M.W. Effects of solvent flow, dopant flow, and lamp current on dopant-assisted atmospheric pressure photoionization (DA-APPI) for LC-MS. Ionization via proton transfer // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 2005. Vol. 16. N. 8. P. 1275–1290.
237. Kauppila T.J., Bruins A.P. Effect of the solvent flow rate on the ionization efficiency in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 2005. Vol. 16. N. 8. P. 1399–1407.
238. Liao Q., Feng C., Wang L. Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge // Applied Sciences. 2016. Vol. 6. N. 4. P. 95.
239. Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A.Y., Kosyakov D.S. Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 726. 138483.

240. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Попов М.С. Изучение продуктов окисления 1,1-диметилгидразина диоксидом азота в водном растворе методом масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 3. С. 190-195.
241. Brauer G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Academic Press Inc. USA. New York. 1963. 1859 p.
242. White G.C. Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. John Wiley & Sons Inc. New York. 1999. 1569 p.
243. Ripollés C., Pitarch E., Sancho J.V., López F.J., Hernández F. Determination of eight nitrosamines in water at the ng L⁻¹ levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2011. Vol. 702, N 1. P. 62–71.
244. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // Chemosphere. 2017. Vol. 174. P. 66-75.
245. Kim S., Kramer R.W., Hatcher P.G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram // Analytical Chemistry. 2003. Vol. 75. P. 5336-5344.
246. Marshall A.G., Rodgers R.P. Petroleomics: chemistry of the underworld // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2008. Vol. 105. P. 18090-1809.
247. Brereton R.G. Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. John Wiley & Sons. Chichester. UK. 2003. 489 p.
248. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., Lebedev A.T. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // Chemosphere. 2019. Vol. 228. P. 335-344.
249. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ismagilov I.Z., Sazonov V.A., Parmon V.N., Elizarova G.L., Pestunova O.P., Shandakov V.A., Zuev YuL., Eryomin V.N., Pestereva N.V., Garin F., Veringa H.J. Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts. Solution of environmental problems of production, storage and disposal of highly toxic rocket fuels // Catalysis Today. 2002. Vol. 75. P. 277-285.
250. Zubarev R.A., Makarov A. Orbitrap mass spectrometry // Analytical Chemistry. 2013. Vol. 85. P. 5288-5296.
251. Lv C. L., Liu Y. D., Zhong R. Theoretical Investigation of Nitration and Nitrosation of Dimethylamine by N₂O₄ // The Journal of Physical Chemistry A. 2008. Vol. 112. N. 30. P. 7098–7105.

252. Polyakova O.V., Mazur D.M., Artaev V.B., Lebedev A.T. Rapid liquid–liquid extraction for the reliable GC/MS analysis of volatile priority pollutants // *Environmental Chemistry Letters*. 2016. Vol. 14. P. 251–257.
253. Johnston S.E., Shorina N., Bulygina E., Vorobjeva T., Chupakova A., Klimov S.I., Kellerman A.M., Guillemette F., Shiklomanov A., Podgorski D.C., Spencer R.G.M. Flux and seasonality of dissolved organic matter from the Northern Dvina (Severnaya Dvina) river, Russia // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2018. Vol. 123. P. 1041–1056.
254. Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Ивахнов А.Д., Пиковской И.И. Трансформация несимметричного диметилгидразина в сверхкритической воде // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 56–66.
255. Lednev S.A., Koroleva T.V., Semenov I.N., Klink G.V., Krechetov P.P., Sharapova A.V., Karpachevskiy A.M. The natural regeneration of desert ecosystem vegetation at the 2013 crash site of a Proton-M launch vehicle, Republic of Kazakhstan // *Ecological Indicators*. 2019. Vol. 101. P. 603–613.
256. Ojeda C.B., Rojas F.S. Vortex-assisted liquid–liquid microextraction (VALLME): the latest applications // *Chromatographia*. 2018. Vol. 81. P. 89–103.
257. Попов М.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в водных растворах методом дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции и газовой хроматографии – масс спектрометрии высокого разрешения // *Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»*. Краснодар. 27.09.20 – 03.10.20, С. 120.
258. Turecek F., McLafferty F.W. *Interpretation of Mass Spectra*. University Science Books. 4th ed. Sausalito. 1993. 371 p.
259. Lebedev A.T., Polyakova O.V., Mazur D.M., Artaev V.B. The benefits of high-resolution mass spectrometry in environmental analysis // *Analyst*. 2013. Vol. 138. P. 6946–6953.
260. Cordes H.F. The thermal decomposition of 1,1-dimethylhydrazine // *Journal of Physical Chemistry*. 1961. Vol. 65. N. 9. P. 1473–1477.
261. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Ивахнов А.Д., Попов М.С., Кожевников А.Ю., Шаврина И.С., Пиковской И.И. Способ разрушения 1,1-диметилгидразина в водных растворах. Патент на изобретение RU 2732468. Заявка № 2019139278 от 03.12.2019.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



September 15, 2020

To Whom It May Concern:

The method of chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine, methylhydrazine and hydrazine with preliminary derivatization with 5-nitro-2-furaldehyde, developed at Northern (Arctic) Federal University with the participation of Dr. Nikolay Ul'yanovskii [Kosyakov et al. J. Anal. Chem., 2017. 72, (2), 171 and Amosov et al. J. Anal. Chem., 2018. 73, (5), 497], showed high sensitivity and robustness.

It has been contributed greatly to the development of a method for measuring methylhydrazine in workplace air by the Japan Industrial Safety and Health Association.

Sincerely yours,

Akito Takeuchi, PhD
Osaka Occupational Health Service Center,
Japan Industrial Safety and Health Association,
2-3-8 Tosabori, Nishi-ku, Osaka 550-0001, Japan
Tel: +81-6-6448-3784, Fax: +81-6-6448-2263
E-mail: a-takeuchi@jisha.or.jp

-Safe Work, Safe Life-

Japan Industrial Safety and Health Association (JISHA)
5-35-2 Shiba, Minato-ku, Tokyo, Japan
TEL: +81-3-3452-6297 (International Affairs Center) FAX: +81-3-5445-1774

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

**СЕВЕРНОЕ
МЕЖРЕГИОНАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБЫ ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

(Северное межрегиональное
управление Росприроднадзора)

Троицкий просп., д. 14, г. Архангельск, 163000
тел. (8182) 20-69-00; факс. (8182) 20-46-90
E-mail: rpn29@rpn.gov.ru

31.08.2020 № 2/н
на № от

О методиках определения компонентов
ракетного топлива

Ректору
Северного (Арктического)
федерального университета,
профессору

Е.В. Кудряшовой

Уважаемая Елена Владимировна!

Настоящим уведомляем Вас об успешном внедрении в практику экологического мониторинга ракетно-космической деятельности космодрома Плесецк на территории Архангельской области комплекса методик определения высокотоксичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации, разработанных коллективом исследователей из Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета под руководством кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Н.В. Ульяновского.

Применение методик одновременного определения 1,1-диметилгидразина и шести продуктов его трансформации (N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилформамид, 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 1,1-диметилгуанидин, метилгидразин и 1,1,4,4-тетраметилтетразен) методом гидрофильной хроматографии с электрохимическим и tandemным масс-спектрометрическим детектированием, одновременного определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина (N,N-диметилгидразоны формальдегида, ацетальдегида и фуральдегида, 1,1,4,4-тетраметилтетразен, N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилформамид, диметилгидразин муравьиной кислоты и 1-метил-1H-1,2,4-триазол) методом газовой хроматографии – tandemной масс-спектрометрии, а также способов пробоподготовки, учитывающих специфику торфяных болотных

почв, позволило впервые получить ценную информацию об уровнях загрязнения почв и природных вод в местах падения отработанных частей ракет-носителей, изучать миграцию токсичных компонентов и оценивать экологические риски, связанные с эксплуатацией космодрома.

Северное межрегиональное управление Росприроднадзора выражает заинтересованность в продолжении исследований и развитии кооперации в области совершенствования методической базы экологического мониторинга ракетно-космической деятельности с Северным (Арктическим) федеральным университетом имени М.В. Ломоносова.

Руководитель



А.Ф. Горних

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
ЦИФРЛЫҚ ДАМУ, ИННОВАЦИЯЛАР
ЖӘНЕ АЭРОҒАРЫШ ӨНЕРКӘСІБІ
МИНИСТРЛІГІ

АЭРОҒАРЫШ КОМИТЕТІНІҢ

«Ғарыш - Экология»
ғылыми-зерттеу орталығы»
шаруашылық жүргізу құқығындағы
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
(«Ғарыш-Экология» ҒЗО» РМК)



МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ,
ИННОВАЦИЙ И АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ

Республиканское государственное предприятие
на праве хозяйственного ведения
«Научно-исследовательский центр
«Ғарыш – Экология»
(РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология»)

050046, ҚР, Алматы қаласы,
Абай даңғылы, 191 үй, 10 қабат,
Тел., факс: 8 (727) 376-53-69
www.gh-ecology.kz; e-mail: info@gh-ecology.kz

050046, РК, город Алматы,
проспект Абая, дом 191, 10 этаж
Тел., факс: 8 (727) 376-53-69
www.gh-ecology.kz; e-mail: info@gh-ecology.kz

№ _____

06.11.2020ж. № 01-12/541

Ректору
Северного (Арктического)
федерального университета
имени М.В. Ломоносова
Кудряшовой Е.В.

Уважаемая Елена Владимировна!

Республиканское государственное предприятие «Научно-исследовательский центр «Ғарыш-Экология» Аэрокосмического комитета Министерства цифрового развития, инноваций и аэрокосмической промышленности Республики Казахстан является специализированным предприятием в области обеспечения экологической безопасности ракетно-космической деятельности космодрома «Байконур» и осуществляет экологическое сопровождение пусков ракет-носителей, а так же экологический мониторинг территории Республики Казахстан, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности.

Для решения задач оценки загрязненности почв высокотоксичным ракетным топливом на основе 1,1-диметилгидразина и продуктами его окислительной трансформации, а также аналитического контроля эффективности детоксикации почв с использованием окислительных реагентов, для РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология» представляет интерес методические разработки Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, выполненные при непосредственном участии и под руководством канд. хим. наук Н.В. Ульяновского.

Следует также отметить предложенный Н.В. Ульяновским подход к характеристике компонентного состава продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почвах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией при атмосферном давлении, позволивший существенно расширить круг известных токсичных продуктов деградации ракетного топлива, а также оценить эффективность действия различных реагентов, применяемых для ликвидации последствий загрязнения в местах падения фрагментов ракет-носителей на территории Республики Казахстан.

С уважением,

И.о. генерального директора

Е.А. Бекешев