

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

*на правах рукописи*

*Ульяновский*

**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)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Архангельск**

**2021**

Диссертационная работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Научный консультант:

**Шпигун Олег Алексеевич**

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

Официальные оппоненты:

**Сафарова Валентина Исаевна**

доктор химических наук, профессор, директор  
ГБУ Республики Башкортостан «Управление  
государственного аналитического контроля»

**Буряк Алексей Константинович**

чл.-корр. РАН, доктор химических наук,  
профессор, директор ФГБУН «Институт  
физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина Российской академии наук»

**Рыбальченко Игорь Владимирович**

доктор химических наук, профессор, ведущий  
научный сотрудник ФГБУ «27 Научный центр  
Министерства обороны Российской Федерации»

Ведущая организация:

ФГУП «Научно-исследовательский институт  
гигиены, профпатологии и экологии человека»  
Федерального медико-биологического агентства

Защита состоится «20» мая 2021 г. в 14 ч. 00 мин. в аудитории 3030Л на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 по химическим наукам, созданного на базе ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет" по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет" <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Киселева  
Наталья Владимировна

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

**Г** – гидразин; **ДМГА** – диметилгидразон ацетальдегида; **ДМГМК** – диметилгидразид муравьиной кислоты; **ДМГФ** – диметилгидразон формальдегида; **ДМГФур** – диметилгидразон 2-фуральдегида; **ДМГу** – диметилгуанидин; **ДМФА** – *N,N*-диметилформаид; **МГ** – метилгидразин; **МТ** – 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол; **НДМА** – *N*-нитрозодиметиламин; **НДМГ** – несимметричный диметилгидразин, 1,1-диметилгидразин; **ТМТ** – 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 тандемной 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 тандемным масс-спектрометрическим детектированием;

- 1,1-диметилгидразина и шести продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГу, МГ и ТМТ) методом гидрофильной хроматографии с тандемным 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.

## АППАРАТУРА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовалось следующее основное оборудование: масс-спектрометр высокого разрешения Orbitrap Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США); ГХ-МС система высокого разрешения Orbitrap Exactive GC, (Thermo Scientific, США); квадруполь-времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения TripleTOF 5600+

(ABSciex, Канада), ВЭЖХ-МС/МС системы LCMS-8040 (Shimadzu, Япония) и 3200 QTRAP (AB Sciex, Канада); ГХ-МС/МС система GC-MS 7000 (Agilent, США); Система термодесорбционной ГХ-МС GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония); система ускоренной экстракции под давлением ASE 350 (Dionex, США), ВЭЖХ системы LC-20 и LC-30 (Shimadzu, Япония).

В качестве объектов исследования выступали растворы НДМГ, песчаные и торфяные болотные почвы с мест падения ракет-носителей в РФ и Казахстане, поверхностная вода болота, отобранная в эпицентре мест падения ступеней ракет-носителей, продукты окисления НДМГ в водных растворах различными окислителями, продукты пиролиза и окисления НДМГ в среде сверхкритической воды.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цель исследования и его задачи, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

**В обзоре литературы** приведены физико-химические свойства НДМГ, дана характеристика важнейших продуктов его трансформации и описаны пути их образования, систематизированы данные по известным методам идентификации и определения таких соединений, их распространении и миграции в местах падения отработанных частей ракет-носителей, имеющих способы детоксикации вод и почв, загрязненных ракетным топливом.

### **Глава 2. Особенности связывания и трансформации НДМГ в торфяных почвах**

В главе изучены процессы сорбции НДМГ торфяной болотной почвой. Процессы химических превращений экотоксиканта происходят с активным участием твердой фазы, при этом основная часть НДМГ подвергается связыванию лигногуминовыми веществами торфа в неизвлекаемые формы и превращению в другие производные гидразина, прежде всего, в метилгидразин, в течение первых суток после попадания в почву. Показана возможность образования НДМГ при контакте МГ с торфом, что свидетельствует об образовании свободных метильных радикалов, участвующих в дальнейших превращениях продуктов трансформации.

Учитывая сложность торфа как аналитической матрицы и его высокую сорбционную емкость по отношению к НДМГ, проводилась оценка применимости и модификация существующих методик извлечения и хроматографического определения подвижных форм НДМГ для анализа торфяных болотных почв. После 3 суток с момента попадания НДМГ в почву извлекается не более 15% от исходного количества загрязнителя. Максимальная степень извлечения НДМГ достигалась при использовании отгонки с водяным паром в 40% растворе NaOH. После оптимизации условий пробоподготовки и хроматографического определения НДМА установили, что при отгонке с водяным паром практически количественно извлекается этот продукт трансформации ракетного топлива из торфяной почвы.



Для извлечения подвижных форм НДМГ изучалась возможность применения сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода. При этом, для повышения полноты извлечения аналита было предложено использовать ацетон в качестве модификатора экстрагента, а также гидроксид тетрабутиламмония, обеспечивающий перевод гидразинов в молекулярную форму. Это позволило в оптимальных условиях (200 атм, 120°С) достичь степени извлечения НДМГ на уровне 90%. Предложенный подход в сочетании с анализом экстракта методом ионной хроматографии (ИХ) с амперометрическим детектированием (АД) характеризуется отсутствием интерференций со стороны компонентов матрицы и низким пределом обнаружения (0,02 мг/кг), не уступает известным методам отгонки с водяным паром при значительно меньших объемах анализируемой пробы, экспрессности и возможности автоматизации процесса.

Результаты анализа образцов почв, отобранных в районе падения отработанных ступеней «Мосеево» Архангельской области, показали, что сохраняется значительный уровень загрязнения НДМГ и НДМА (превышение ПДК по НДМГ в 300 раз), образовавшийся в течение 10 и более лет. В то же время, загрязнение носит локальный характер, а НДМА обнаруживается только в эпицентре места падения первой ступени. Полученные данные показали, что в торфе, при попадании в него высокотоксичного ракетного топлива, помимо длительного сохранения высоких концентраций связанных форм НДМГ, протекают процессы его трансформации с участием компонентов почвы. Данный факт обуславливает необходимость выявления продуктов трансформации НДМГ и разработки новых высокочувствительных и селективных способов и подходов к их определению в торфяных почвах.

### **Глава 3. Новые подходы к селективному и высокочувствительному определению продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС**

Отработку подходов проводили на модельных образцах - загрязненных НДМГ торфе, лигнине, гуминовых кислотах. Методом термодесорбционной ГХ-МС определен круг важнейших продуктов трансформации, образующихся в торфяных почвах. Полученные результаты показали, что в течение 24 ч после внесения НДМГ в исследуемые субстраты образуется широкий спектр продуктов окислительной трансформации, насчитывающий не менее 23 соединений. Только 11 из них идентичны компонентам, обнаруженным при исследовании почв с низким содержанием органического вещества. Основным продуктом превращений НДМГ выступает ДМГФ, в значительных количествах обнаруживаются также ДМГА, ДМГФур, ТМТ, НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ. Указанные 8 соединений были выбраны в качестве целевых аналитов для разработки подхода к определению продуктов трансформации НДМГ с использованием метода ГХ-МС/МС. На основе изучения их масс-спектров ионизации электронами и тандемных масс-спектров, полученных с использованием диссоциации, активированной соударениями (ДАС), выбирались ионы-предшественники и ионы-продукты, а также оптимизировались условия детектирования в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР).

Оптимизированы условия хроматографического разделения, параметры ввода образцов и тип используемого лайнера. Изучено влияние растворителя пробы на времена удерживания компонентов, форму хроматографических пиков, а также эффективность разделения аналитов. Наилучшие результаты достигались с использованием ацетонитрила. Установили, что тысячекратный избыток НДМГ в пробе не мешает определению целевых компонентов. Основные метрологические характеристики методики ГХ-МС/МС-определения продуктов трансформации НДМГ приведены в табл. 1. Для устранения отрицательного влияния воды на разделение аналитов при анализе реальных образцов использовали подход, основанный на экстракции аналитов ацетонитрилом из насыщенного солевого раствора (NaCl), который обеспечил степени извлечения аналитов > 60%.

**Таблица 1.** Метрологические характеристики методики ГХ-МС/МС-определения продуктов трансформации НДМГ

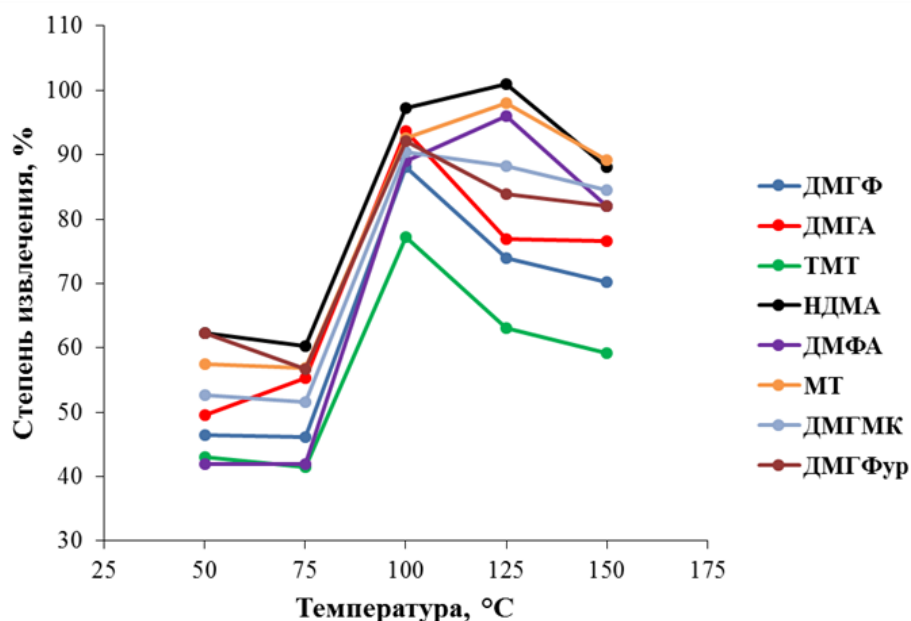
Соединение	t <sub>R</sub> , мин	Линейный диапазон, мг/л	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л	r <sup>2</sup>
ДМГФ	2,3	0,01–20	0,3	1	0,991
ДМГА	2,4	0,01–20	0,5	2	0,993
ТМТ	3,2	0,01–20	0,5	2	0,990
НДМА	5,1	0,01–20	0,3	1	0,992
ДМФА	5,3	0,01–20	0,9	3	0,993
МТ	8,7	0,01–20	0,4	1	0,997
ДМГМк	9,6	0,01–20	2	7	0,994
ДМГФур	11,3	0,01–20	2	7	0,991

Анализ экстракта образца воды, отобранного в воронке места падения отработанной ступени ракеты-носителя, показал присутствие ДМФА и МТ с концентрациями 0,68±0,08 и 0,63±0,05 мг/л соответственно. В следовых количествах (6,5±1,8 мкг/л) обнаруживался также ДМГФ.

Для извлечения продуктов трансформации НДМГ из торфяных болотных почв применили подход, основанный на ускоренной жидкостной экстракции под давлением (ЖЭД) субкритическим ацетонитрилом. Было установлено, что при достижении температуры выше температуры кипения экстрагента эффективность экстракции резко возрастает (рис. 1). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода компонентов, что может быть объяснено деградацией аналитов. Установили, что максимальные степени извлечения аналитов (>80%) достигаются при использовании 2 циклов экстракции (по 10 мин) при температуре 100°C и давлении 100 атм. Показано, что влажность почвы не оказывает существенного влияния на эффективность процесса экстракции.

Эффективное извлечение подвижных форм аналитов из торфяных болотных почв возможно лишь в щелочной среде, обеспечивающей нейтрализацию кислотных групп органической матрицы и предотвращающей протекание гидролитической деградации гидразонов. Для решения данной задачи использовали добавки гидроксида

бария, характеризующегося низкой растворимостью в экстрагенте, а также способностью связывать гуминовые кислоты в нерастворимые соли. Установлено, что максимальная степень извлечения (75–120%) из торфяной почвы достигается при соотношении  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$  и абсолютно сухого вещества торфа, равном 2,5.



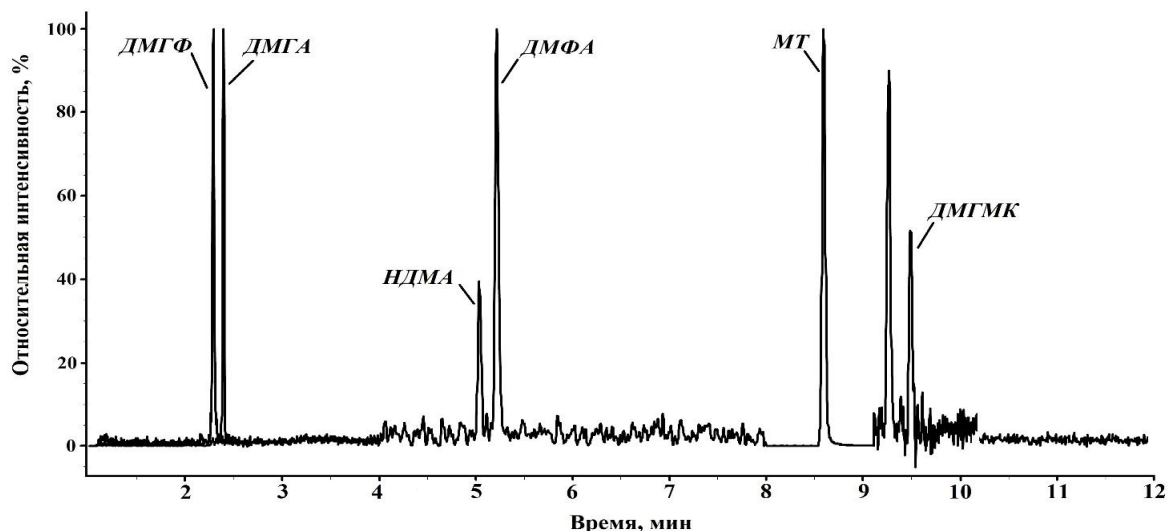
**Рисунок 1.** Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ из песчаной почвы от температуры экстрагента

Сравнение эффективности разработанного подхода с ультразвуковой экстракцией и экстракцией по Сокслету показало несомненное преимущество ЖЭД, позволившей на порядок повысить степени извлечения гидразонов и существенно улучшить извлечение остальных аналитов при радикальном сокращении времени экстракции. Его сочетание с ГХ-МС/МС анализом не требует введения дополнительных стадий пробоподготовки и позволило разработать экспрессную и высокочувствительную методику определения 8 продуктов трансформации НДМГ в торфяных болотных почвах, продолжительность полного аналитического цикла которой не превышает 45 мин. (табл. 2)

**Таблица 2.** 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

Проведена апробация разработанного подхода на образце торфяной болотной почвы, отобранной в эпицентре места падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон». Полученная хроматограмма представлена на рис. 2. В экстракте обнаружены шесть из восьми определяемых компонентов: ДМГФ, ДМГА, НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК.



**Рисунок 2.** Хроматограмма экстракта образца торфяной болотной почвы, отобранного в месте падения РН «Циклон», полученного с использованием метода ЖЭД

#### **Глава 4. Новые способы и подходы к одновременному определению гидразинов и продуктов их трансформации методами жидкостной хроматографии**

Для изучения возможности одновременного определения гидразинов и продуктов их трансформации были использованы несколько методов жидкостной хроматографии.

*Реакционная ВЭЖХ.* Для определения НДМГ, МГ и Г изучена возможность использования 5-нитро-2-фуральдегида (НФА) в качестве нового дериватирующего агента. Были изучены кинетика реакции дериватизации, оптимизированы условия ее проведения (рН, концентрация дериватирующего агента, температура и продолжительность анализа). Образующиеся продукты при дериватизации характеризовались интенсивным светопоглощением в видимой области спектра, а также существенно различались положением полос поглощения. Это позволило разработать способ спектрометрического определения Г, МГ и НДМГ при их совместном присутствии с использованием метода Фирордта, пределы обнаружения аналитов составили 5; 3 и 1,5 мкг/л, соответственно.

Изучалась возможность повышения селективности определения аналитов в сложных матрицах за счет комбинации данного подхода с хроматографическим разделением НФА-производных. Учитывая, что оптимальное значение кислотности среды (рН 5,5) для реакции гидразинов с НФА совпадает с рН подвижной фазы, используемой при ионохроматографическом разделении на сульфокатионообменной неподвижной фазе, НФА использовали не только для предколоночной дериватизации

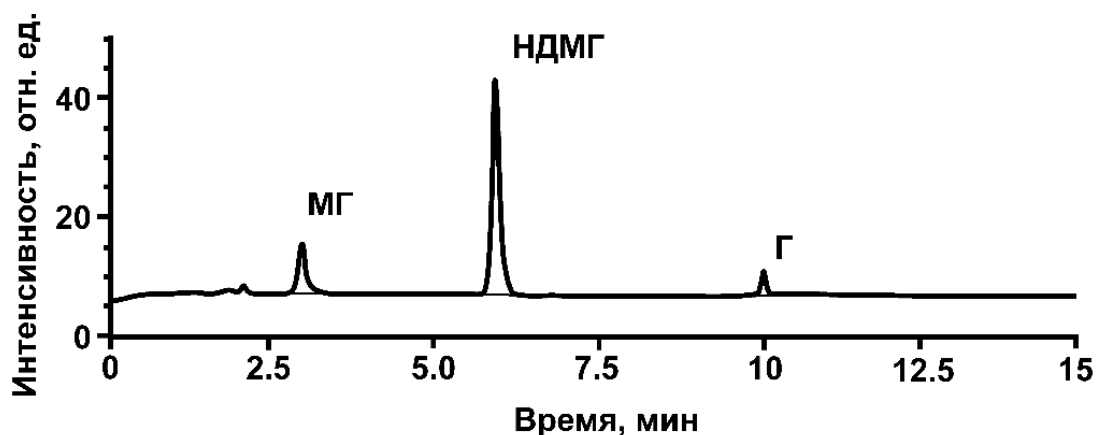
гидразинов в обращенно-фазовой ВЭЖХ, но и для постколоночной дериватизации в ИХ со спектрометрическим детектированием.

Удерживание НФА-производных аналитов на октадецильной неподвижной фазе возрастает в ряду МГ<НДМГ<Г. Необычное положение в нем гидразина обусловлено присоединением в ходе дериватизации двух остатков НФА с образованием альдазинового производного. Применение градиентного элюирования позволило существенно сократить продолжительность анализа и обеспечить повышение чувствительности.

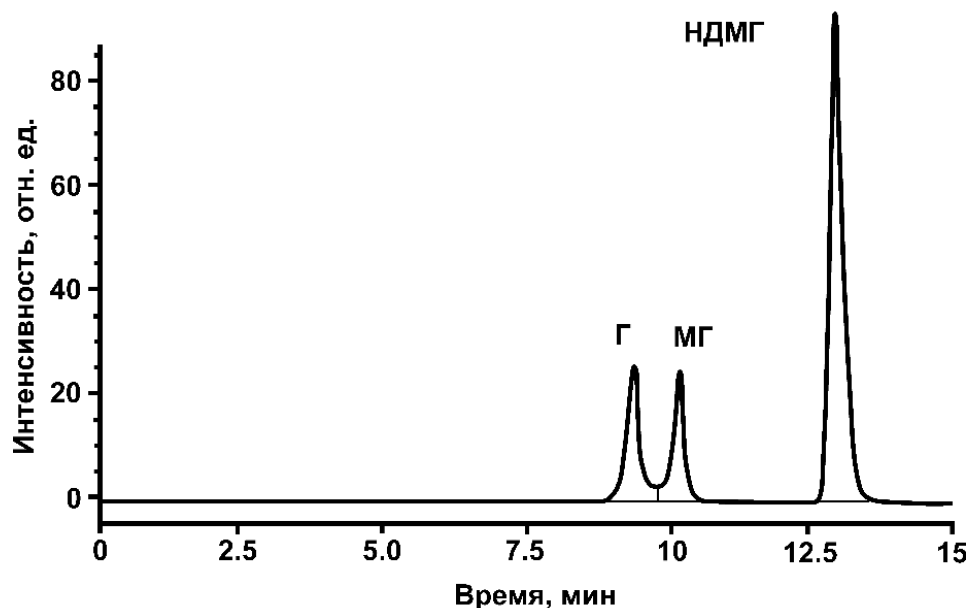
Учитывая, что продолжительность реакции при постколоночной дериватизации не превышает 2 мин, для проведения процесса требуются более высокие температуры, при этом оптимальным является диапазон 140–150°С. Верхняя граница ограничена стабильностью НФА.

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. Достигнутые пределы обнаружения (0,2-1,0 мкг/л в зависимости от аналита и используемого метода анализа) существенно ниже по сравнению с известными методиками, основанными на дериватизации ароматическими альдегидами, и позволяют обнаруживать аналиты на уровне ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения без применения дополнительных стадий концентрирования.

Для проверки правильности разработанных методик определения гидразинов в поверхностных водах использовали способ введено–найдено для трех уровней концентраций аналитов. Полученные результаты подтверждают отсутствие матричных эффектов. Погрешность определения практически не меняется для различных вод и не превышает 20%. Для апробации разработанных подходов были проанализированы образцы торфяной болотной почвы, загрязненной ракетным топливом, отобранные в местах падения отработанных ступеней ракет-носителей. Результаты определения гидразинов совпали с данными, полученными независимым методом – ионной хроматографией с амперометрическим детектированием (рис. 3, 4).



**Рисунок 3.** Хроматограмма экстракта торфяной почвы с места падения I ступени РН, полученная методом ОФ ВЭЖХ-СФД с предколоночной дериватизацией НФА



**Рисунок 4.** Хроматограмма экстракта торфяной почвы с места падения I ступени РН, полученная методом ИХ-СФД с постколоночной дериватизацией НФА

*ИХ-МС/МС.* Расширение круга определяемых аналитов, повышение чувствительности и селективности анализа возможно за счет применения методов ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Был проведен подбор условий совместного определения НДМГ и семи продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ, МГ, ТМТ и ДМГу) методом ИХ-МС/МС. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке с сульфокатионообменным сорбентом Nucleosil-100-5 SA с использованием в качестве элюента водного ацетатного буферного раствора с добавкой органического растворителя (ацетонитрил, метанол).

Изучено поведение аналитов в условиях электрораспыления (ЭРИ) и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД).

Выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы для каждого изучаемого соединения. Определены оптимальные параметры масс-спектрометрического детектирования (табл. 3).

**Таблица 3.** 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) <sup>a</sup>	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

<sup>a</sup> В скобках даны параметры для подтверждающего ионного перехода.

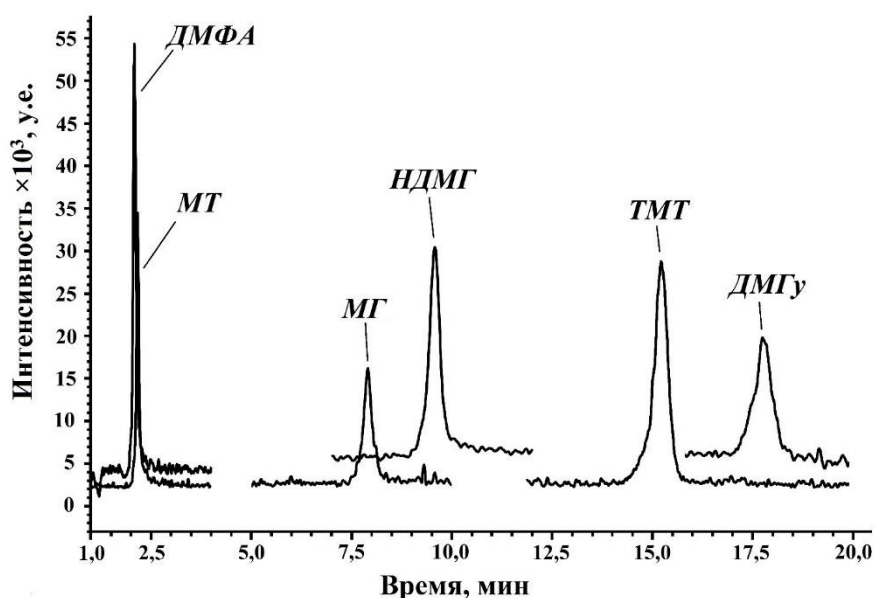
Изучено влияние добавок органического модификатора и его природы, а также величины ионной силы и рН на удерживание аналитов и эффективность ионизации в источнике ионов. Установлено, что для проведения хромато-масс-спектрометрического анализа оптимален следующий состав подвижной фазы: водный буферный раствор, содержащий 50 ммоль/л ацетата аммония и 0,05% уксусной кислоты (рН 5,4) / метанол (75/25). Показано отсутствие существенных взаимных мешающих влияний определяемых соединений при ЭРИ. Метрологические характеристики разработанной методики представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Параметры градуировочных зависимостей, пределы обнаружения и определения аналитов методом ИХ-МС/МС

Соединение	Диапазон концентраций, нг/мл	$r^2$	ПО, нг/мл	НГОК, нг/мл
ДМГМК	0,1-1000	0,996	0,03	0,1
МТ	6-12000	0,997	2	6
ТМТ	2-10000	0,999	0,7	2
ДМФА	6-25000	0,995	2	6
НДМА	30-10000	0,999	10	30
ДМГу	0,1-1000	0,999	0,04	0,1
НДМГ	40-20000	0,999	13	40
ММГ	60-20000	0,999	20	60

Методом «введено-найдено» установили отсутствие матричных интерференций в источнике ионов. Погрешность определения составляла не более 14% как для относительно высоких концентраций НДМГ и продуктов его трансформации, так и для содержаний, близких к НГОК.

Апробацию разработанного подхода проводили на реальном объекте - кислотном экстракте торфяной почвы, отобранном в месте падения ракеты-носителя (рис. 5), которая показала, что содержание НДМГ в почве (2,96 мг/кг) в 30 раз превышает уровень ПДК.



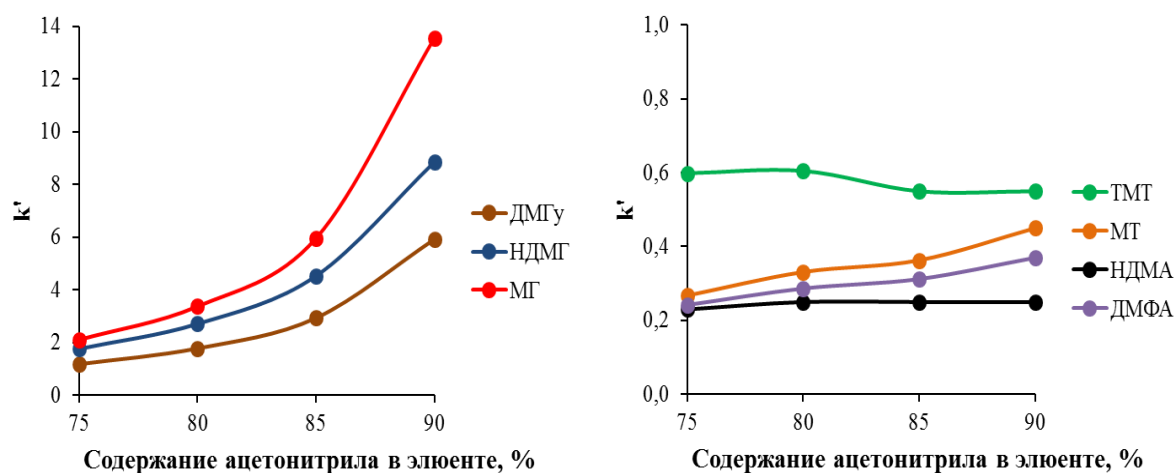
**Рисунок 5.** Хроматограмма кислотного экстракта почвы с места падения первой ступени ракеты-носителя. Погрешность анализа не превышала 17% (n=5, P=0,95)

Основными продуктами трансформации НДМГ являются МГ (1,1 мг/кг), ДМФА (0,64 мг/кг), МТ (0,3 мг/кг) и ТМТ (0,1 мг/кг). ДМГУ присутствует в почве в следовых количествах (0,8 мкг/кг).

*HILIC-МС/МС.* Гидрофильная хроматография отличается хорошей совместимостью с МС-детектированием за счет применения высоких концентраций органических растворителей и представляет перспективную альтернативу ИХ для определения гидразинов и других полярных азотсодержащих соединений.

С использованием метода гидрофильной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (HILIC-МС/МС) нами был разработан оригинальный подход к одновременному определению НДМГ и шести продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГУ, МГ и ТМТ). Скрининг неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии показал, что приемлемое удерживание и разделение аналитов может быть достигнуто только на цвиттерионном сорбенте с сульфобетаиновыми группировками (Nucleodur HILIC), обеспечивающими вклад ионообменных взаимодействий в удерживание гидразинов. Применение спиртов как органических компонентов элюента не позволяет добиться удерживания большинства аналитов вследствие высокого сродства растворителей к неподвижной фазе и невозможности реализации механизма гидрофильного удерживания. Поэтому, в качестве элюента использовали систему ацетонитрил – водный формиатный буферный раствор, которая позволила устранить этот недостаток.

Проведена оценка влияния состава подвижной фазы на удерживание и разделение аналитов, при этом содержание ацетонитрила варьировали в диапазоне от 75 до 90%. Обнаружено, что времена выхода для ДМФА, МТ, НДМА и ТМТ слабо зависят от состава подвижной фазы, при этом для них характерны низкие факторы удерживания ( $k' \leq 1$ ). Алкилгидразины и ДМГУ характеризуются сильным удерживанием и резким возрастанием величин  $k'$  при увеличении содержания органического растворителя в элюенте (рис. 6). 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 их удерживания неионообменных взаимодействий (распределительный механизм).

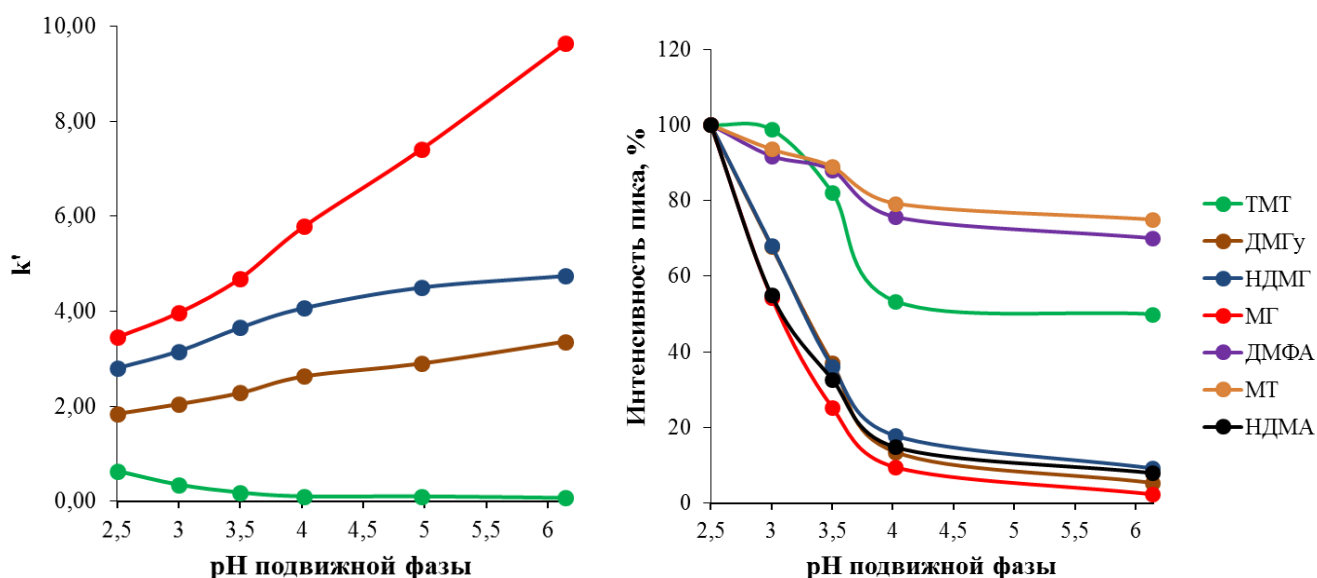


**Рисунок 6.** Зависимость факторов удерживания определяемых компонентов от содержания ацетонитрила в элюенте



В качестве оптимального состава элюента принято содержание ацетонитрила в диапазоне 75–85%, являющееся компромиссом между качеством хроматографического разделения и эффективностью генерации ионов-предшественников в ионном источнике масс-спектрометра. В дальнейших исследованиях использовалось соотношение ацетонитрил : водный буферный раствор, равное 80:20 (об.).

Удерживание ДМФА, НДМА и МТ не зависело от величины рН в диапазоне 2,5–6,2. ТМТ характеризуется слабым удерживанием (рис. 7), однако при рН < 3,5 удалось повысить величину  $k'$  до значения 0,65, что позволило снизить вероятность интерференций в ионном источнике со стороны неудерживаемых компонентов при анализе сложных матриц. Факторы удерживания остальных аналитов практически линейно возрастают с увеличением рН. Это отражает вклад ионообменных взаимодействий катионов алкилгидразинов и диметилгуанидина с сульфо-группами сорбента, подавление диссоциации которых в кислых средах ведет к снижению времен удерживания. При рН  $\geq 4$  наблюдается существенное размывание пиков ДМГУ, МГ и НДМГ, которое может быть связано как с появлением в растворе их молекулярных форм, так и взаимодействиями с активными центрами сорбента.

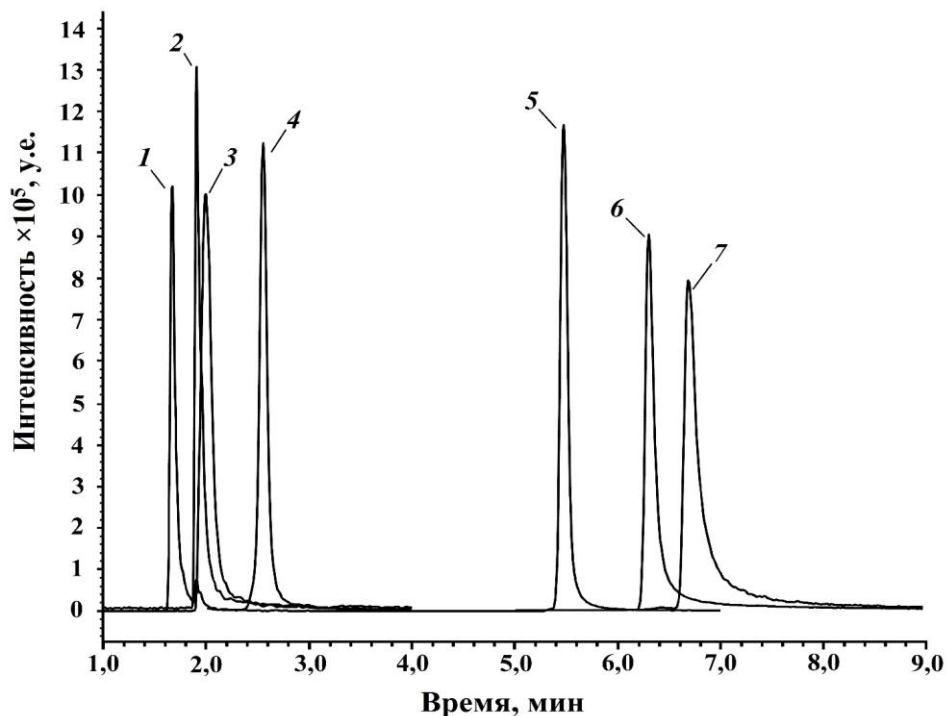


**Рисунок 7.** Зависимость факторов удерживания аналитов и интенсивностей хроматографических пиков от рН подвижной фазы (соотношение ацетонитрил : вода равно 80:20)

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 (рис. 7).

Представленные результаты показывают предпочтительность использования максимально низких значений рН элюента, в качестве рабочего нами выбрано рН = 2,50. Изучение влияния ионной силы буферного раствора 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 факторы удерживания изучаемых соединений, которые

незначительно снижаются при увеличении ионной силы элюента. Оптимальные результаты при сохранении хроматографического разрешения и чувствительности МС-детектирования достигаются при ионной силе 25 мМ. Использование градиентного элюирования позволило снизить продолжительность анализа до 9 мин (рис. 8).



**Рисунок 8.** Хроматограмма модельной смеси аналитов с концентрациями 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

Метрологические характеристики разработанной методики представлены в табл. 5. Для большинства аналитов (исключение – МТ и ДМФА) достигнутая чувствительность анализа методом НІІС-МС/МС в 2–7 раз выше по сравнению с методом ІХ-МС/МС. Важным преимуществом применения гидрофильной хроматографии является существенное снижение времени анализа: определение НДМГ и продуктов его трансформации происходит в два раза быстрее по сравнению с ІХ при существенно большей эффективности разделения.

**Таблица 5.** Метрологические характеристики НІІС-МС/МС определения НДМГ и продуктов трансформации

Аналит	ЛДОК, нг/мл	$r^2$	ПО, нг/мл	НГОК, нг/мл
МТ	20-10000	0,997	7	20
ТМТ	1-1000	0,999	0,3	1,0
ДМФА	20-10000	0,999	7	20
НДМА	20-10000	0,998	6	20
ДМГу	0,1-100	0,998	0,02	0,1
НДМГ	6-10000	0,997	2	6
МГ	20-10000	0,995	7	20

*НІЛІС-АД.* В случае необходимости определения с минимальными затратами только НДМГ и гидразинов (МГ и Г), как первичных продуктов его окислительных превращений, метод гидрофильной хроматографии может быть использован в сочетании с амперометрическим детектированием, который реализуется на доступном для экоаналитических лабораторий оборудовании. Дополнительным преимуществом такого подхода является возможность определения гидразина, низкая молекулярная масса которого не позволяет использовать МС-детектирование.

Скрининг различных буферных солей показал, что наилучшие результаты достигаются при использовании фосфатного буферного раствора, позволяющего снизить уровень фонового сигнала детектора и обеспечить оптимальные величины факторов удерживания аналитов. Как и в случае методики НІЛІС-МС/МС, при использовании фосфатного буферного раствора оптимальное хроматографическое разделение достигается при рН 2,5 и содержании ацетонитрила в подвижной фазе ~80% (об.). Поскольку при низких ионных силах подвижной фазы нарастает асимметрия хроматографических пиков, а возможность повышения концентрации дигидрофосфата аммония выше 30 мМ ограничена его растворимостью, в качестве оптимальной выбрана величина 20 мМ. В выбранных условиях достигается полное разделение трех аналитов за 11 мин (табл. 6).

**Таблица 6.** Параметры хроматографического разделения гидразинов в режиме НІЛІС

Аналит	$t_R$ , мин	$k'$	N	As	$\alpha$	$W_{1/2}$ , 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. Полученные результаты свидетельствуют, что зависимость величины сигнал/шум 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).

Полученные величины ПО для Г и МГ (табл. 7) в 3 и 4 раза, соответственно, ниже значений, опубликованных в литературе для метода ИХ-АД, а для НДМГ чувствительность выше в 10 раз, который может быть доведен до двух порядков ( $\times 250$ ), при использовании идентичного объема вводимой пробы.

**Таблица 7.** Метрологические характеристики методики определения гидразинов методом НІЛІС-АД

Аналит	ЛДОК, мкг/л	$a$	$R^2$	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л
НДМГ	0,3 – 1000	17,9	0,9983	0,10	0,30
МГ	0,4 – 4000	21,8	0,9983	0,13	0,40
Г	0,2 – 3000	38,6	0,9982	0,07	0,20

Причинами увеличения чувствительности анализа при переходе от ИХ-АД к НІЛІС-АД являются более высокая эффективность сорбентов для гидрофильной

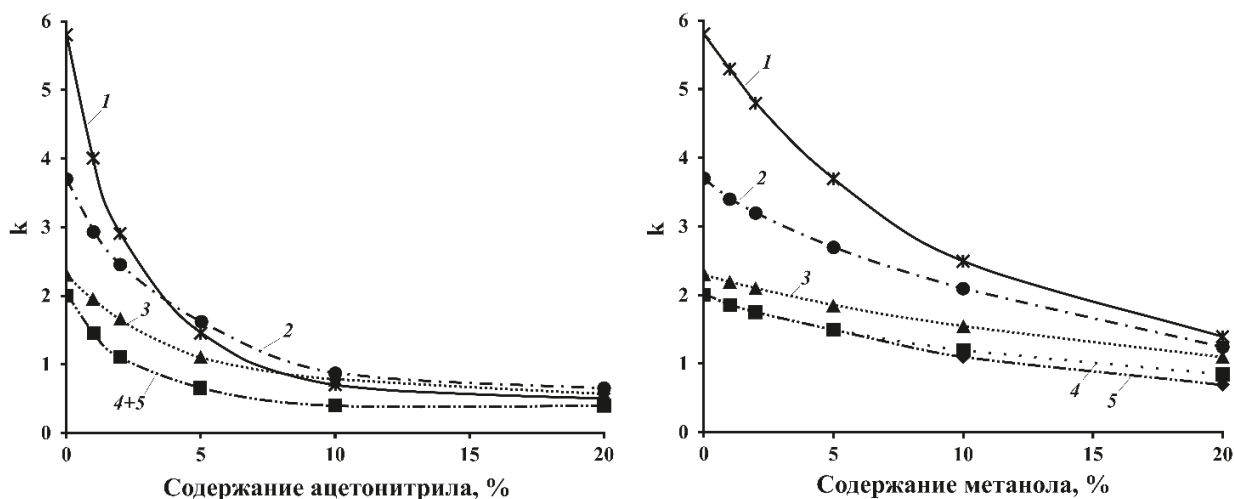
хроматографии, а также снижение уровня шума электрохимического детектора при использовании подвижной фазы с высоким содержанием органического растворителя.

Для оценки возможности интерференций со стороны матрицы при анализе природных вод использован метод «введено-найдено». Результаты эксперимента, полученные на трех уровнях концентраций аналитов, показали, что погрешность анализа не превышает 10% для речной и грунтовой воды ( $n=3$ ,  $P = 0,95$ ). В случае поверхностной воды торфяного болота, содержащей большое количество природного органического вещества, при концентрациях аналитов, близких к ПО, погрешность возрастает и достигает 20–30%.

*ВЭЖХ-МС/МС на пористом графитизированном углеродном сорбенте.* Несмотря на преимущества ИХ и НІІС при анализе азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ, для ряда аналитов наблюдается слабое удерживание. Решением проблемы является применение неподвижных фаз со смешанным механизмом удерживания, способных эффективно разделять продукты трансформации НДМГ, обеспечивая хорошее отделение от матрицы. Наиболее перспективной в этом плане представляется неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углерода (ПГУ). Этот сорбент позволяет работать со 100%-ными водными подвижными фазами, характеризуется устойчивостью в широких диапазонах рН и температур, способностью к удерживанию полярных и ионогенных соединений за счет индукционных взаимодействий с поверхностью углерода (полярное удерживание).

Важнейшими факторами, определяющими взаимодействия аналитов с ПГУ, являются природа и содержание органического растворителя в подвижной фазе, температура, рН и ионная сила среды. В качестве аналитов выступали МТ, НДМА, ДМФА, ДМГФ и ДМГА, характеризующиеся наиболее слабым удерживанием при разделении в условиях ИХ и НІІС.

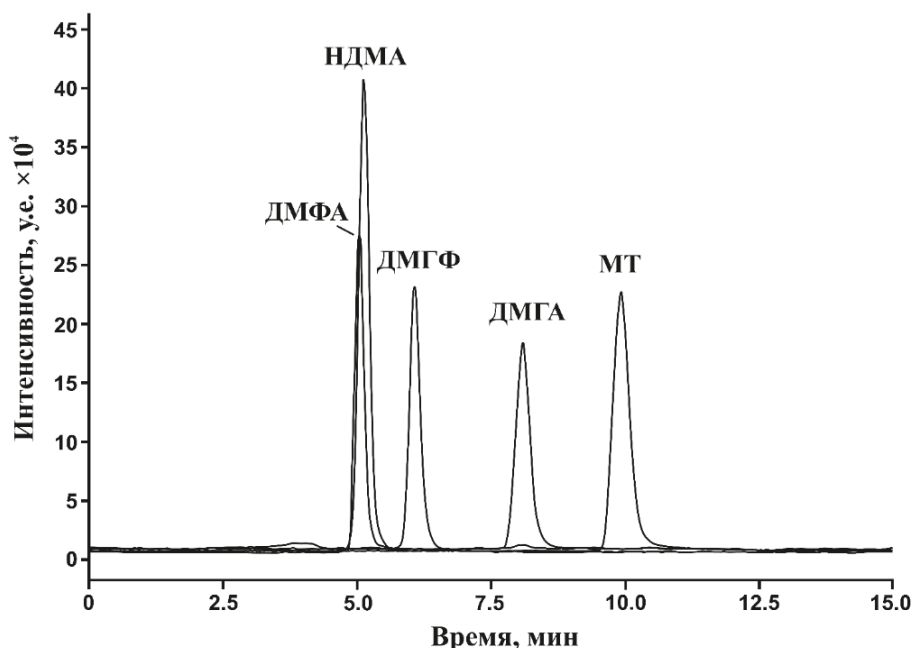
Элюирование чистой водой обеспечивает близкое к оптимальному удерживание всех исследуемых аналитов – величины  $k'$  для них лежат в диапазоне 2–6. Ввиду высокого содержания воды в подвижной фазе при разделении аналитов на ПГУ затруднено эффективное распыление элюента в источнике ЭРИ, поэтому масс-спектрометрический анализ проводили в условиях ХИАД с регистрацией положительно заряженных ионов, которая способствует лучшей ионизации аналитов в данных условиях. Добавление в подвижную фазу органического растворителя (ацетонитрила или метанола) приводит к значительному снижению факторов удерживания (рис. 9), при этом благоприятно сказывается как на ширине и форме хроматографических пиков, так и на чувствительности детектирования. Компромиссное использование для элюирования 5%-ного водного раствора метанола позволило 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 в изучаемом диапазоне составов элюента не удалось.



**Рисунок 9.** Зависимость фактора удерживания от типа органического модификатора и его содержания в подвижной фазе. 1 – МТ, 2 – ДМГА, 3 – ДМГФ, 4 – НДМА, 5 – ДМФА

При снижении рН подвижной фазы наблюдалось ухудшение воспроизводимости площадей хроматографических пиков диметилгидразонов, что вызвано их низкой стабильностью в кислых средах. Остальные аналиты характеризуются снижением величин факторов удерживания с увеличением доли кислоты в элюенте. Было установлено, что основной вклад в удерживание исследуемых продуктов трансформации НДМГ вносят гидрофобные и индукционные (образование наведенных диполей на поверхности графита).

В качестве оптимальной подвижной фазы для разделения выбранных аналитов был выбран 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6,4), содержащий 5 об. % метанола (рис. 10).



**Рисунок 10.** ВЭЖХ-МС хроматограмма модельной смеси исследуемых аналитов с концентрацией 1 мг/л каждого компонента. Колонка – Нурсарб

Применение неподвижной фазы на основе ПГУ позволило полностью отделить целевые аналиты от матрицы. Такое преимущество ПГУ существенно снижает требования к аппаратурному оформлению анализа и, как следствие, стоимость его выполнения. 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 HPLC–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.

Правильность определения МТ, НДМА, ДМФА, ДМГФ и ДМГА оценивали методом введено–найдено на двух уровнях концентрации на образцах природных вод. Степень извлечения добавки составила 84–100% в зависимости от соединения и уровня концентрации. При переходе к поверхностной воде болота наблюдается потеря диметилгидразонов, обусловленная их деградацией в кислой среде, а также связыванием растворенным органическим веществом.

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. Вследствие нестабильности в кислых средах ДМГФ и ДМГА не могут присутствовать в свободном виде в метанольном экстракте торфа. Соответственно определение связанных форм этих аналитов в торфяных болотных почвах возможно лишь при использовании более жестких методов извлечения в щелочных средах.

*Применение фотоионизации при атмосферном давлении.* Еще одним потенциальным направлением повышения надежности ВЭЖХ-МС/МС анализа представлялось использование селективного высокочувствительного детектирования целевых аналитов. В случае масс-спектрометрии серьезные перспективы связаны с использованием фотоионизации аналитов при атмосферном давлении (ФИАД). 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 высокой эффективности ионизации. Продукты трансформации НДМГ характеризуются потенциалами ионизации ниже энергии квантов излучения криптоновой лампы (10 эВ), что позволяет реализовывать прямую избирательную ионизацию без применения допантов.

В качестве тестовых аналитов были выбраны некоторые важнейшие продукты трансформации НДМГ – ДМГФ, ДМФА и ДМГу, а также пять гетероциклических азотсодержащих соединений, производные которых были идентифицированы среди продуктов трансформации (1,2,4-триазол, пиридин, имидазол, пирозин и пирозол). 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)  $[M]^{+\bullet}$  и наблюдаются пики соответствующих протонированных молекул  $[M+H]^+$ . Такое поведение характерно для азотсодержащих соединений, обладающих высоким сродством к протону, и свидетельствует о реализации механизма фотоионизации с участием растворителя. Сравнение интенсивностей пиков ионов  $[M+H]^+$  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. Это связано с крайней лабильностью данного соединения, подвергающегося фрагментации в условиях ФИАД с отщеплением метанимина и образованием протонированной молекулы *N*-метилметанимина ( $m/z$  44). 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.

Температура является ключевым фактором, определяющим эффективность ФИАД, благодаря влиянию на частоту и энергию соударений молекул (ионов) аналита с растворителем. Повышение температуры источника от 250 до 600 °С для всех исследуемых соединений ведет к росту интенсивности пиков протонированных молекул в масс-спектрах на порядок с максимальным приращением эффективности ионизации в диапазоне 350–500°С. Это позволяет выбрать значение 500°С в качестве оптимального для последующей разработки хроматографической методики. Введение в состав подвижной фазы донора протонов – муравьиной кислоты в концентрации до 0,1% способствует повышению эффективности ионизации.

Учитывая слабое удерживание большинства исследуемых соединений в условиях ОФ ВЭЖХ, в основу хроматографического разделения аналитов был положен подход, основанный на применении в качестве неподвижной фазы пористого графитизированного углерода (Hypercarb). Применение градиентного элюирования позволило ограничить общую продолжительность анализа 12 мин. Разработанная методика по чувствительности не уступает описанным выше подходам, основанным на применении ИХ-МС/МС и HPLC-МС/МС (табл. 8).

**Таблица 8.** 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 <sup>2</sup>
1,2,4-триазол	0,50	1,7	2 – 5 000	0,992
ДМФА	3,0	10	10 – 10 000	0,996
пиридин	1,0	3,3	5 – 1 000	0,999
пиразол	1,2	4,0	5 – 10 000	0,999
ДМГУ	10	33	35 – 5 000	0,999
имидазол	0,4	1,3	2 – 5 000	0,997
пиразин	1,0	3,3	5 – 10 000	0,995

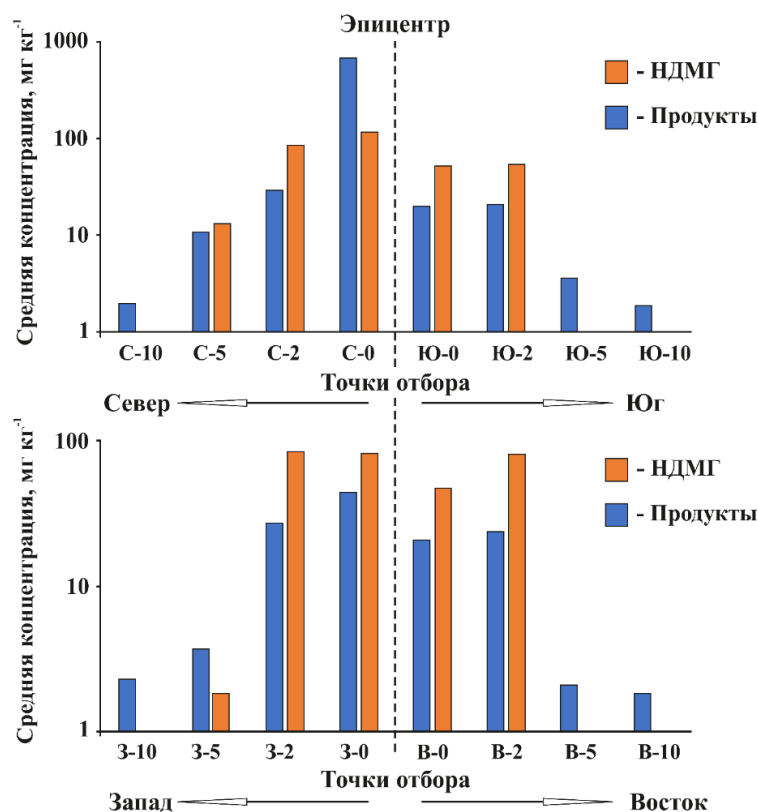
Разработанный подход успешно применен для изучения состава продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в образцах подвергнутого

значительной деградации водного раствора 1,1-диметилгидразина, а также продуктах пиролиза ракетного топлива в среде сверхкритической воды.

### Глава 5. Миграция и трансформация 1,1-диметилгидразина в торфяных болотных почвах мест падения отработанных ступеней ракет-носителей на Севере России

Данная глава посвящена исследованию более чем 100 образцов торфяной болотной почвы, отобранных в ходе экспедиционных работ в месте падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон-3» (район падения «Койда», Архангельская область, год запуска 2004), с применением разработанных методик определения гидразинов (НПИС-АД) и 8 продуктов трансформации НДМГ (ЖЭД и ГХ-МС/МС). В центре места падения находится заполненная водой воронка диаметром 6 м и глубиной ~ 1,5 м, содержащая фрагменты ракеты-носителя.

Пробы почвы отбирались на различных расстояниях от ее края (0; 2; 5; 10 м) в направлении 4 сторон света с разных глубин. Данные по радиальному распределению (рис. 11) демонстрируют крайне низкую способность аналитов к миграции от эпицентра – значительные усредненные по профилю почвы концентрации аналитов наблюдаются только на краях кратера и на расстоянии 2 м от него.



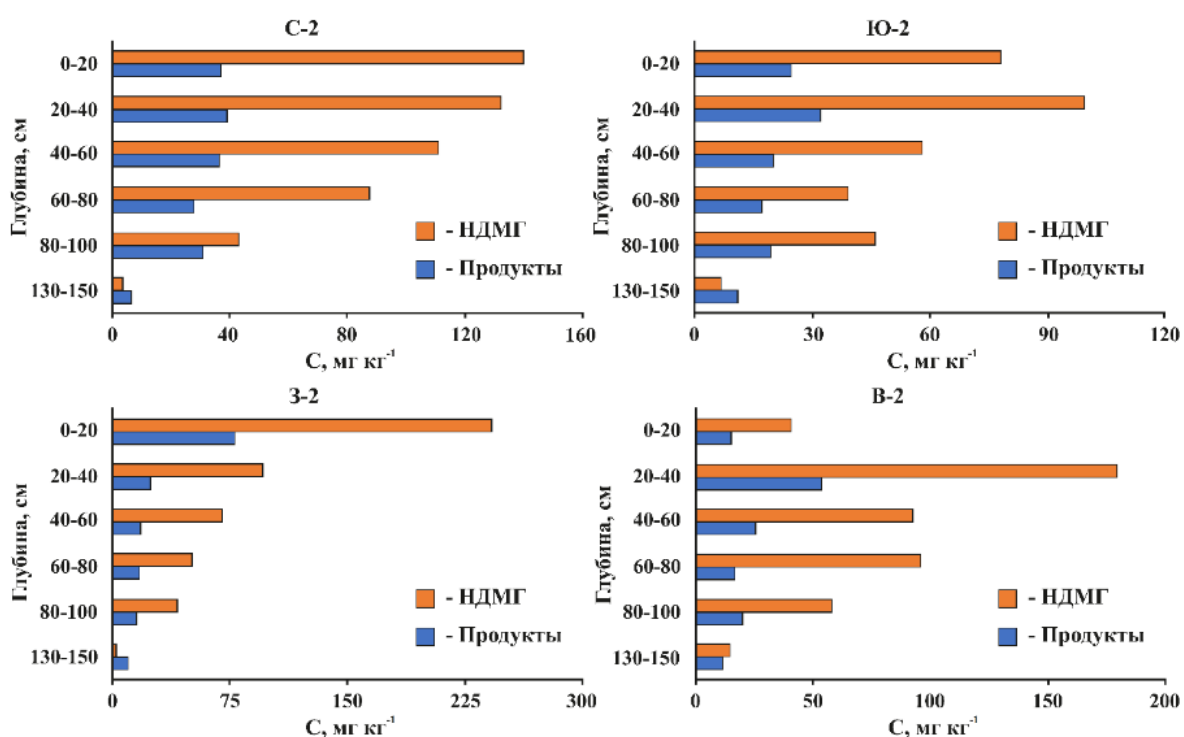
**Рисунок 11.** Радиальное распределение НДМГ и продуктов его трансформации в почве места падения первой ступени

В точках отбора, находящихся на расстоянии 5 и 10 м от воронки, содержание загрязнителя 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, при дальнейшем удалении от эпицентра соотношение становится обратным, а в большинстве точек обнаруживаются только продукты трансформации. Такая картина характерна и для остальных гидразинов, что говорит о прочном их связывании торфяной почвой за счет ионообменных взаимодействий и образования гидразонов с карбонилсодержащими соединениями в составе торфа. Анализ проб почвы, отобранных в четырех дополнительных точках на расстоянии 100 м от кратера, показал отсутствие целевых аналитов (концентрации < ПО), что является подтверждением локального характера загрязнения и крайне ограниченной миграции загрязнителей при попадании ракетного топлива в болотную торфяную почву.

Распределение загрязнения по профилю почвы (рис. 12) несколько варьируется для разных точек отбора, демонстрируя, тем не менее, четкую тенденцию к значительному снижению концентрации загрязнителей с глубиной.

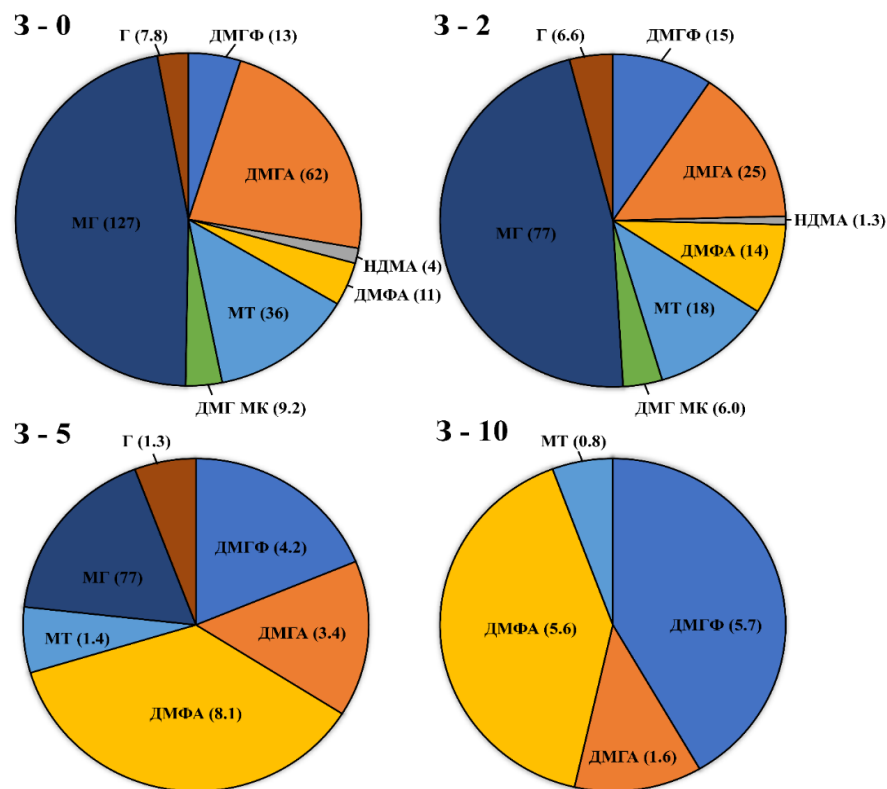


**Рисунок 12.** Горизонтальное распределение НДМГ и продуктов его трансформации в 2 метрах удаления от края воронки

Наибольшая загрязненность наблюдается 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 З-2 (западное направление, 2 м от края воронки) и соответствовала превышению предельно допустимой концентрации в 2400 раз, несмотря на прошедшие с момента загрязнения 11 лет. Наивысший уровень загрязнения наблюдается на краю воронки с северной стороны, где 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. 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.

Из десяти целевых продуктов трансформации в исследованных образцах почв было обнаружено 8 соединений. Общее их содержание в целом коррелирует с содержанием НДМГ. Значительный интерес представляет соотношение отдельных продуктов и его изменение в радиальном направлении от эпицентра (рис. 13). В образцах с высоким содержанием НДМГ, отобранных вблизи кратера (0 и 2 м), основным продуктом является МГ, на долю которого приходится до 50% от общего содержания аналитов. Концентрации Г как продукта дальнейшей деградации МГ оказываются на порядок меньше, что делает его минорным загрязнителем.



**Рисунок 13.** Соотношение продуктов трансформации и его изменение в радиальном направлении от эпицентра падения первой ступени

Наряду с МГ, в качестве важнейших продуктов трансформации выступают *N,N*-диметилгидразоны, максимальные концентрации которых на расстояниях 0 и 2 м в большинстве точек достигают десятков мг/кг. К мажорным компонентам необходимо отнести также МТ и ДМГМК. Содержание последнего является аномальным в точке наибольшего загрязнения (С-0) и в поверхностном слое почвы достигает 1400 мг/кг. Возможной причиной 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.

Концентрация НДМА в точке С-0 превышает 3 мг/кг на глубинах более 60 см при величине ПДК 0,01 мг/кг, в то время как в большинстве других локаций данный

аналит не обнаруживается или присутствует в количествах, меньших на порядок. При увеличении расстояния от эпицентра резко снижается доля МГ (5 м), на удалении 10 м он не обнаруживается. При этом основу продуктов трансформации составляют только 3 соединения – ДМГФ, ДМГА и ДМФА.

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. Это означает, что извлекаемые из почвы в ходе экстракции *N,N*-диметилгидразоны могут быть продуктами разрушения каких-либо связанных форм НДМГ или его продуктов трансформации. Независимо от механизма образования, ДМГФ и ДМФА могут рассматриваться как надежные маркеры загрязнения торфяной болотной почвы ракетным топливом.

Анализ (НПИС-АД) образца воды, отобранного из кратера, 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 8 продуктов трансформации, ДМГМК и МГ являются мажорными компонентами и содержатся в концентрациях  $309 \pm 56$  и  $224 \pm 29$  мкг/л, соответственно. Концентрация ДМФА оказалась почти на порядок меньше и составила  $37 \pm 5$  мкг/л. Совершенно иная ситуация складывается с загрязнением воды НДМА. Хотя концентрация этого компонента в воде незначительно выше, чем для ДМФА, и составляет  $51 \pm 6$  мкг/л, она соответствует превышению ПДК (10 мкг/л) 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.

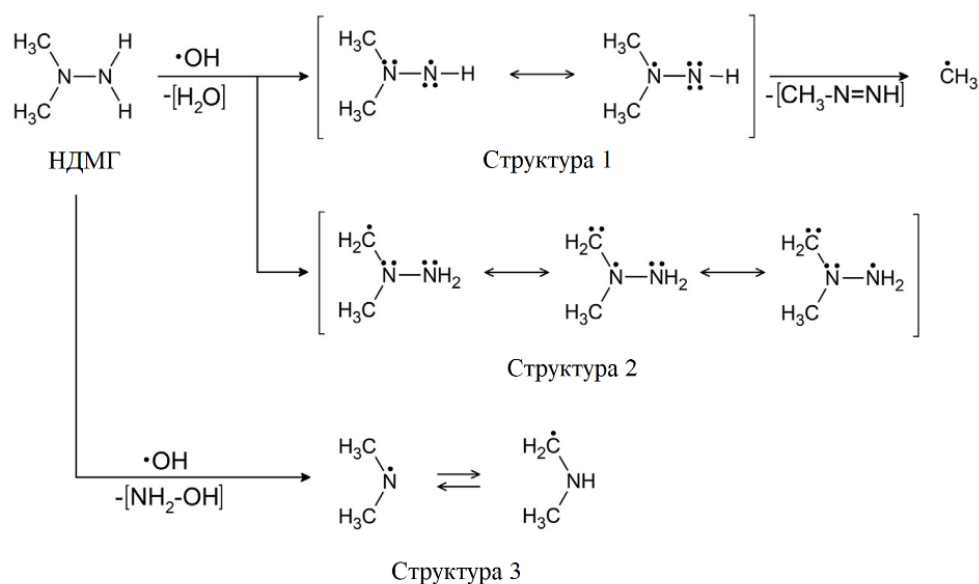
Присутствие указанных продуктов трансформации в воде в концентрациях, сопоставимых с прилегающими почвами, является подтверждением их высокой подвижности и способности к миграции с поверхностными и грунтовыми водами, что дополнительно повышает опасность загрязнения мест падения ракетным топливом.

## **Глава 6. Нецелевой скрининг продуктов трансформации НДМГ методами масс-спектрометрии высокого разрешения**

Глава посвящена изучению процессов окислительной трансформации НДМГ и максимально полной характеристике круга образующихся азотсодержащих продуктов с применением современных методов масс-спектрометрии высокого разрешения.

Как отмечалось выше, окисление НДМГ является радикальным процессом, на начальных этапах которого образуются как азотсодержащие частицы со свободной валентностью, так и метильные радикалы (рис. 14). Их сочетание может приводить к построению широкого круга соединений, вторичные процессы окисления которых

приводят к формированию новых радикальных частиц и, как следствие, дальнейшей диверсификации компонентного состава продуктов трансформации.



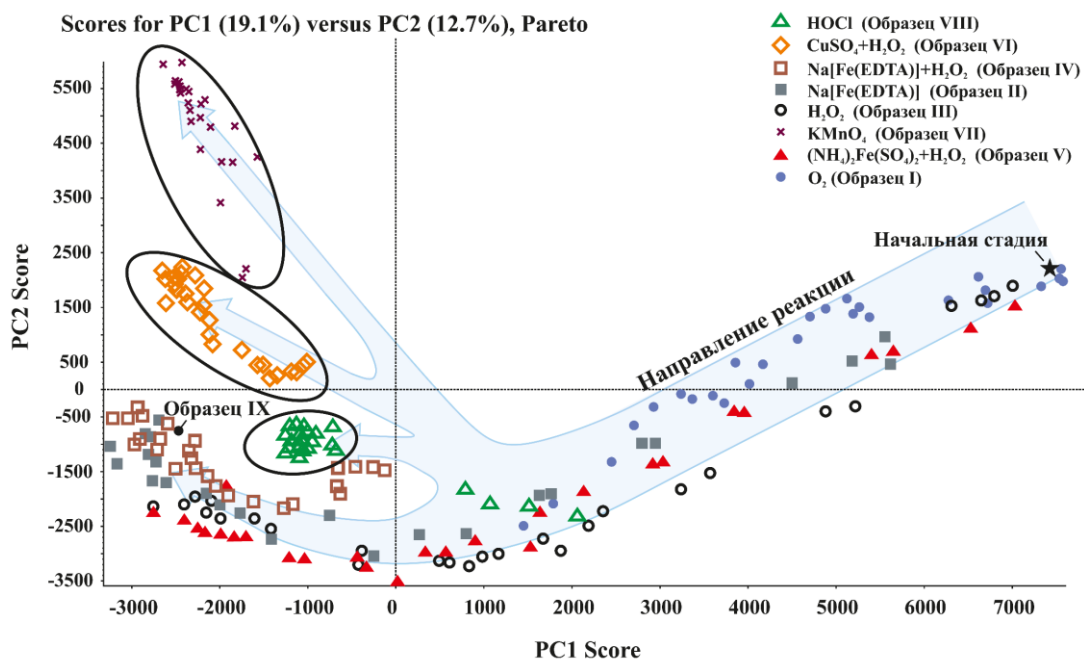
**Рисунок 14.** Схема образования радикальных интермедиатов на начальной стадии окисления НДМГ пероксидом водорода

Образующиеся смеси большого числа продуктов трансформации необходимо рассматривать как сложные объекты, характеристика которых требует применения методов масс-спектрометрии высокого разрешения, наиболее эффективным из которых при исследовании малых термолабильных молекул является масс-спектрометрия на основе орбитальной ионной ловушки с ионизацией электрораспылением. Прямой ввод реакционных смесей НДМГ с пероксидом водорода в водных растворах в ионный источник масс-спектрометра позволил детектировать более 100 пиков азотсодержащих соединений с относительной интенсивностью ( $I$ ) выше 0,1%. Учитывая возможность образования изомеров с идентичными брутто-формулами и точными массами, использован подход к дискриминации таких соединений по числу подвижных атомов водорода (в аминных, амидных, гидроксильных группах), легко подвергающихся изотопному обмену в среде оксида дейтерия. Обнаружено, что подавляющему большинству ионов с определенным элементным составом соответствует два или несколько соединений различных классов, при этом к известным продуктам окисления НДМГ может быть отнесена незначительная их доля. В такой ситуации надежная идентификация соединений 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. Это диктует необходимость применения для исследования процессов окислительной трансформации НДМГ методов, основанных на характеристике образов сложного объекта в целом с применением хемометрических подходов.

Данный подход был использован для сравнительного изучения процессов трансформации НДМГ при его взаимодействии с различными окислителями – пероксидом водорода (в том числе в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$  в качестве катализаторов),  $\text{KMnO}_4$ , кислородом воздуха, активным хлором. Уже спустя 1 ч после начала реакции масс-спектры характеризуются наличием нескольких десятков пиков, отвечающих образующимся продуктам трансформации. По истечении 7–14 дней количество детектируемых элементных составов резко увеличивается и достигает 200–250 для некоторых реагентов. При окислении НДМГ пероксидом водорода (в том числе в присутствии  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{EDTA})]$ ), перманганатом калия, а также кислородом воздуха, количество пиков в масс-спектрах проходит через максимум на определенном промежутке времени. Данный факт может свидетельствовать о протекании взаимодействия в 2 стадии, на первой из которых происходит образование большого числа сложных интермедиатов, подвергающихся дальнейшим превращениям в конечные продукты окисления.

Масс-спектры всех реакционных смесей после завершения реакции (~ 40 сут) характеризуются сравнимыми интенсивностями базовых пиков, достигающих ~60% от интенсивности сигнала НДМГ в исходном растворе. Это указывает на превращение значительной части НДМГ в потенциально опасные соединения в выбранных условиях и ставит под сомнение принятые схемы реагентной детоксикации почв, которые предполагают полное превращение ракетного топлива в  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

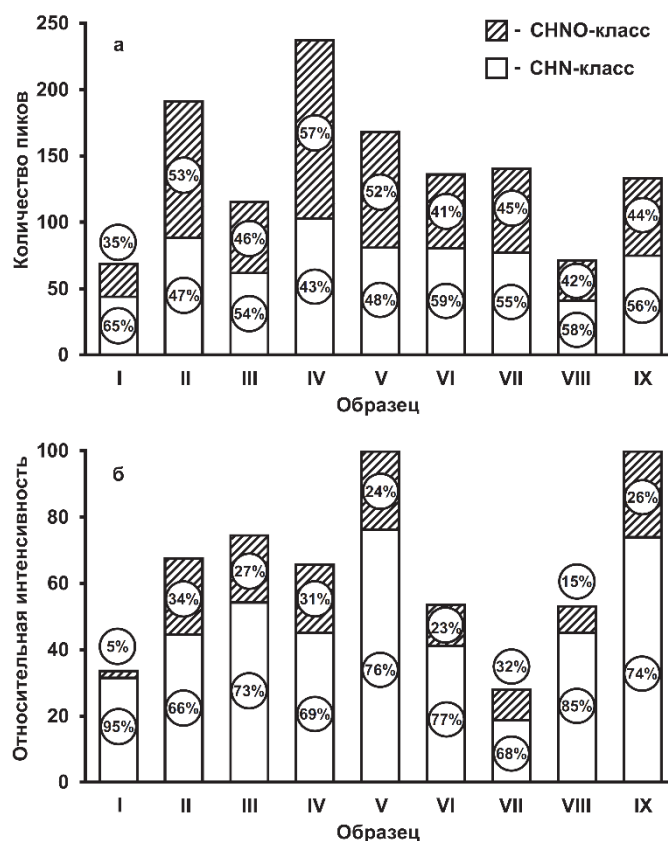
Для выявления специфичности воздействия различных окислителей, масс-спектры реакционных смесей в разное время от начала реакции сравнивали с использованием метода анализа главных компонент (РСА). На полученном графике счетов (рис. 15) в координатах двух основных компонент (PC1 и PC2) области, связанные с масс-спектрами конечных продуктов окисления НДМГ для ряда реакционных систем, практически совпадают с положением образца, который представляет собой водный раствор НДМГ, контактировавший с воздухом в течение 3 лет. Это указывает на близость путей окислительного превращения НДМГ под действием большинства используемых окислителей и кислорода воздуха, несмотря на значительные различия в скоростях реакции. Исключением являются  $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{2+}$  и, в наибольшей степени,  $\text{KMnO}_4$ , дающие наборы азотсодержащих продуктов окисления, которые значительно отличаются как от всех остальных реагентов, так и друг от друга. 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 формирование определенного набора продуктов за счет увеличения вероятности рекомбинации.



**Рисунок 15.** График сравнения путей реакции превращения НДМГ под действием различных окислителей методом анализа главных компонент

Данные об элементных составах конечных продуктов окислительного превращения НДМГ свидетельствуют об образовании более 300 соединений, относящихся к CHN- и CHNO-классам. Соотношение числа соответствующих ионов данных классов в масс-спектрах изменяется незначительно в зависимости от типа окислителя и во всех случаях близко к 1:1 (рис. 16). Иная картина наблюдается для суммарной абсолютной интенсивности пиков, в которой вклад CHN-класса является определяющим и составляет в среднем 75%. Минимальное количество кислородсодержащих продуктов образуется при взаимодействии с активным хлором (15%), а максимальное - с кислородом воздуха в присутствии комплексоната железа (34%).

Из-за низкой скорости реакции окисления НДМГ кислородом воздуха продукты трансформации в первые 40 суток с начала взаимодействия следует рассматривать как промежуточные. Среди них преобладают компоненты с низким значением степени ненасыщенности (RDB), равным 1 или 2, и  $m/z$  71,0603 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>), 73,0759 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>), 88,0867 (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>). Их можно достоверно отнести к известным продуктам трансформации НДМГ - диметилцианамиду, ДМГФ, 1,1-диметилгуанидину, соответственно. Остальные значимые компоненты реакционной смеси ранее не были описаны в литературе. Большинство из них можно отнести к гетероциклическим соединениям (триазолам, имидазолам, пиразолам) с различным количеством метильной и аминной групп в качестве заместителей. 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 в начале взаимодействия и раствора, контактировавшего с кислородом воздуха на протяжении 3 лет.



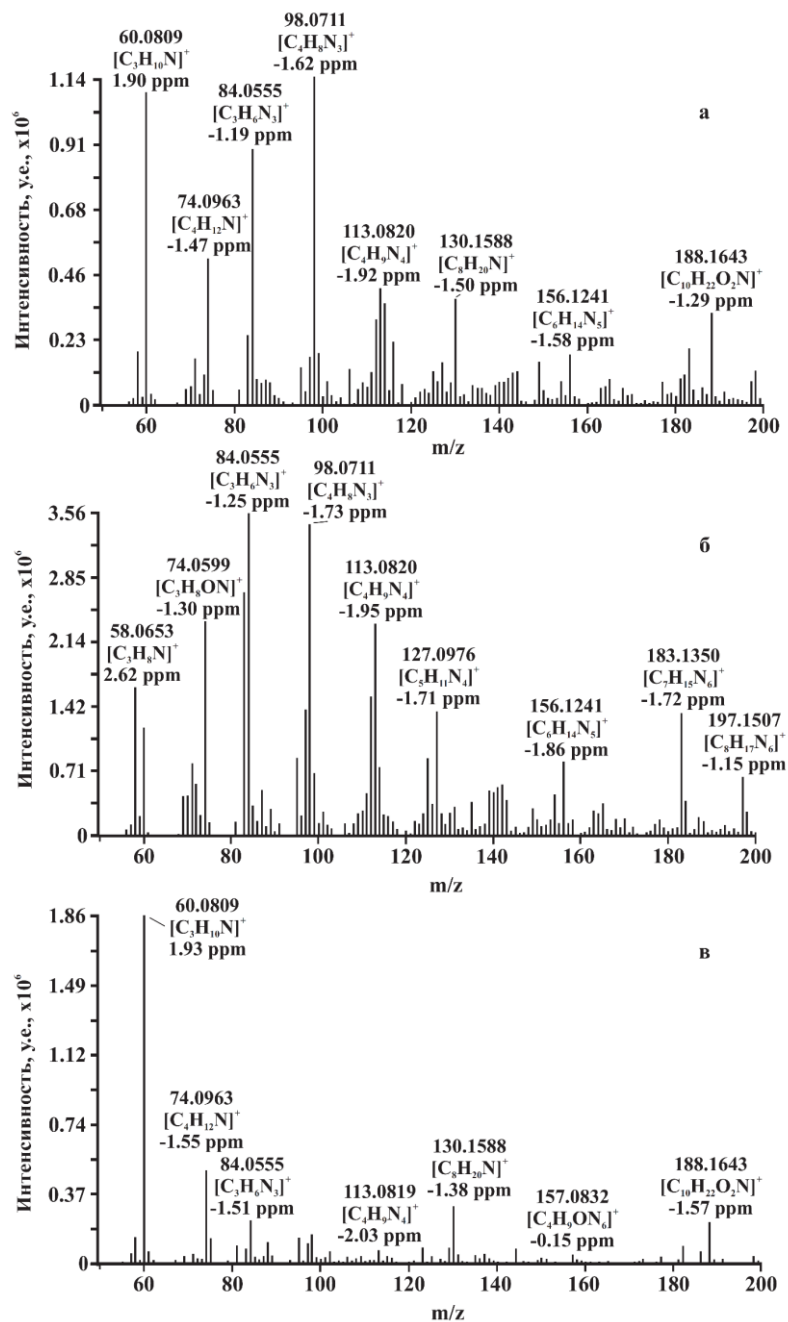
**Рисунок 16.** Количество пиков (а) азотсодержащих продуктов превращения НДМГ и их суммарные интенсивности (б) в масс-спектрах реакционных смесей через 40 суток после начала реакции

Особое внимание следует обратить на возможность образования НДМА. Соответствующий ион с  $m/z$  75,0552 в качестве минорного компонента (относительная интенсивность 0,1-3,5%) присутствует во всех исследованных реакционных смесях, причем максимальная абсолютная интенсивность этого пика наблюдается в спектре продуктов окисления системой  $H_2O_2 + Cu^{2+}$ . Это наблюдение хорошо согласуется с имеющимися данными о каталитическом воздействии ионов меди на образование НДМА из НДМГ.

Для подтверждения результатов модельных экспериментов были исследованы образцы почвы, отобранные с места аварии ракеты-носителя «Протон» до и после обработки системой реагентов  $H_2O_2 + Na[Fe(EDTA)]$ . Масс-спектры полученных ацетонитрильных экстрактов (рис. 17) содержат ионы широкого круга азотсодержащих продуктов превращения НДМГ.

Экстракт почвы, обработанной реагентом, характеризуется наиболее сложным компонентным составом. Из 268 пиков азотсодержащих продуктов превращения НДМГ только 30% относится к СННО-классу. Пики соединений с  $RDB = 3$ , которые связаны с гетероциклическими структурами, имеют наибольшую интенсивность. Они могут быть отнесены к МТ, замещенным триазиолам и пиразолам с различным количеством метильных и аминогрупп, также присутствующих в модельных реакционных смесях. Несмотря на наличие различий между масс-спектрами, следует

отметить очевидное сходство почвенных экстрактов и модельных растворов как по количеству, так и по брутто-формулам детектируемых компонентов.



**Рисунок 17.** Масс-спектры ацетонитрильных экстрактов (ЖЭД) почв, загрязненных ракетным топливом: а - без детоксикации; б - после однократной обработки на месте окислительным реагентом; в - после многочисленных обработок на месте окислительным реагентом

Учитывая, что обработка после аварии ракеты-носителя проводилась с помощью реагента на основе пероксида водорода и комплексоната железа, такое сходство вполне ожидаемо. Наблюдаемые различия можно объяснить матричным эффектом грунта, который может обладать определенной каталитической активностью, в том числе за счет содержащихся в нем примесей переходных металлов. После многочисленных последовательных обработок реагентом наблюдается резкое



изменение компонентного состава экстракта почвы. Наряду с уменьшением количества обнаруживаемых продуктов превращения НДМГ (141 пик с  $I > 0,1\%$ ) их соотношение также меняются в пользу соединений с низкими значениями RDB, главным образом аминов (триметил-, бутил- и дибутиламин или другие изомерные первичные, вторичные и третичные амины). Этот факт можно объяснить высокой основностью таких соединений и, соответственно, способностью связываться силанольными группам диоксида кремния. Соединения с более низкой адсорбционной способностью могут мигрировать в более глубокие горизонты почвы во время обработки реагентами, а также в результате выпадения атмосферных осадков.

Диоксид (тетраоксид) азота имеет особое значение как окислительный реагент, поскольку используется в качестве окислителя в составе ракетного топлива и попадает в окружающую среду вместе с НДМГ. В отличие от взаимодействия с такими окислителями, как кислород или пероксид водорода, реакция НДМГ с  $N_2O_4$  даже в разбавленном водном растворе протекает чрезвычайно активно. Сразу после смешения реагентов визуально наблюдается выделение газообразных продуктов, состоящих, по данным ГХ-МС, из оксида азота (I) и молекулярного азота. Уже через 2 ч от начала реакции значительных изменений в составе реакционной смеси не наблюдалось.

Масс-спектр образовавшихся продуктов содержит порядка 200 пиков, подавляющее большинство которых имеет малую относительную интенсивность ( $< 1\%$ ) и принадлежит соединениям, не содержащим азот (например, бутанону). Образование достаточно сложных органических соединений при окислении НДМГ является дополнительным подтверждением радикального механизма процесса, сопровождающегося генерацией свободных алкильных радикалов. Наблюдается 59 пиков азотсодержащих соединений как СНN-, так и СНNO-классов. Обращает на себя внимание полное отсутствие в реакционной смеси исходного НДМГ, а также абсолютное доминирование в масс-спектре пика протонированной молекулы НДМА ( $m/z$  75,0552). Образование этого соединения подтверждено методом ВЭЖХ-МСВР с использованием стандартного образца НДМА, его содержание составляет порядка 3% от исходного НДМГ. Данное обстоятельство следует учитывать при разработке методов аналитического контроля и оценке экологических последствий ракетно-космической деятельности.

## **Глава 7. Нецелевой скрининг и определение продуктов трансформации НДМГ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения**

Методы масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией при атмосферном давлении дают максимально полную общую характеристику компонентного состава продуктов трансформации НДМГ, но ограничены для надежной идентификации отдельных соединений. В настоящей главе приведены результаты исследований, посвященные разработке ГХ-МСВР методики одновременного определения 29 азотсодержащих соединений различных классов (ТМТ, ДМФА, НДМА, МТ, ДМГМК, производные пиридина, пиразола, имидазола, пиазина), предположительно присутствующих среди продуктов трансформации

НДМГ по данным МСВР с ионизацией электрораспылением, а также применения разработанного подхода для поиска и идентификации новых продуктов трансформации.

Важной проблемой ГХ-МС анализа является необходимость смены матрицы при исследовании водных проб, анализ которых имеет большое значение для контроля сточных вод стартовых площадок, а также изучения миграции загрязнителей с грунтовыми водами в местах падения частей ракет-носителей. Для ее решения выбрана дисперсионная (вихревая) жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ), обладающая простотой пробоподготовки, низким расходом реагентов, экспрессностью и возможностью одновременной подготовки большого количества проб. В качестве экстрагентов были выбраны дихлорметан и хлороформ, показавшие близкие эффективности при извлечении аналитов. Учитывая высокую полярность и способность многих азотсодержащих соединений легко протонироваться в водных растворах, использовались добавки гидроксида натрия для перевода аналитов в молекулярную форму и высаливающих агентов, добавляемых до насыщения водной фазы. Среди последних наибольшую эффективность продемонстрировали хлорид натрия и сульфат аммония. Установлено, что приемлемая воспроизводимость экстракции может быть достигнута только при использовании внутреннего стандарта, позволяющий учитывать потери аналита на всех этапах и компенсировать ошибки, связанные с изменениями объемов слоев жидкости. С данной целью использовался пиридин-d5.

Однократная экстракция (10 мин) на вортексе из 10 мл насыщенного солевого раствора (высаливающий агент – сульфат аммония, хлорид натрия) обеспечила степени извлечения подавляющего большинства аналитов > 70%, при этом для 15 соединений достигнуто количественное извлечение (90–100%). К плохо экстрагируемым (<20%) продуктам трансформации можно отнести 5 соединений, содержащих в своей структуре N-H группу – ДМГМК и циклические вторичные амины. Благодаря использованию внутреннего стандарта и оптимизации условий эмульгирования достигнута высокая воспроизводимость ДЖЖМЭ – погрешность составила < 10% для основной массы аналитов.

Комбинация разработанной процедуры экстракции с анализом полученных экстрактов методом ГХ-МСВР с разделением на полиэтиленгликолевой неподвижной фазе без дополнительных стадий концентрирования позволила достичь пределов обнаружения ниже мкг/л для большинства аналитов (23 из 29), для двенадцати соединений значения ПО находились в диапазоне 0,02–0,1 мкг/л (табл. 9).

Результаты анализов (табл. 9) показывают присутствие в исследуемых образцах 28 из 29 целевых аналитов и подтверждают выводы о путях окислительной трансформации НДМГ, сделанных ранее на основе данных масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением.

Поскольку ДЖЖМЭ обеспечивает извлечение и концентрирование максимально широкого круга азотсодержащих соединений, а технология МСВР с орбитальной ионной ловушкой позволяет непрерывно регистрировать полные масс-

спектры без существенной потери чувствительности, одновременно с определением целевых аналитов возможен нецелевой скрининг состава исследуемого образца, в том числе в ретроспективном варианте. Анализ полученных хроматограмм позволил выявить 29 азотсодержащих соединений, не входящих в список целевых аналитов, с относительными площадями хроматографических пиков, превышающими 0,1% по отношению к внутреннему стандарту. Основываясь на библиотечном поиске и анализе масс-спектров, а также элементных составах молекулярных и фрагментных ионов, выполнена предположительная идентификация соединений, показавшая преобладание среди них гетероциклических соединений.

**Таблица 9.** Результаты анализа реальных образцов раствора НДМГ, контактировавшего с воздухом в течение 3 лет и водной вытяжки почвы с места аварийного падения ракеты-носителя Протон (2013 г) (n = 3, P = 0,95)

Аналит	ПО, мкг/л	НГОК, мкг/л	ЛДОК, мкг/л	Результат анализа	
				Раствор, мкг/л	Почва, мг/кг
ТМТ	0,17	0,56	0,70–3900	1170 ± 90	0,21 ± 0,01
Пиридин	0,02	0,07	0,10–3900	85 ± 9	0,037 ± 0,002
Пиразин	0,14	0,46	0,50–3900	–*	–
2-метилпиридин	0,02	0,08	0,10–3900	4,8 ± 0,3	0,017 ± 0,001
ДМАА	0,23	0,75	0,80–3900	7 950 ± 500	7,0 ± 0,5
2,6-диметилпиридин	0,05	0,18	0,20–3900	5,5 ± 0,4	0,022 ± 0,002
1-метил-1H-пиразол	0,08	0,26	0,30–3900	39 ± 3	0,018 ± 0,002
2-метилпиразин	0,11	0,37	0,50–3900	–	0,027 ± 0,002
3-метилпиридин	0,07	0,23	0,30–3900	2,3 ± 0,2	0,021 ± 0,002
4-метилпиридин	0,09	0,30	0,30–3900	3,1 ± 0,4	0,065 ± 0,001
НДМА	0,14	0,46	0,50–30000	6 200 ± 500	1,9 ± 0,2
2,5-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10–3900	1,6 ± 0,2	0,021 ± 0,002
2,6-диметилпиразин	0,02	0,07	0,08–3900	2,1 ± 0,3	0,018 ± 0,002
ДМФА	0,19	0,62	0,70–21000	20 900 ± 2 400	125 ± 15
2,3-диметилпиразин	0,03	0,09	0,10–3900	2,0 ± 0,2	0,016 ± 0,001
2,4,6-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08–3900	12 ± 1	0,039 ± 0,003
3,5-диметилпиридин	0,06	0,20	0,20–3900	3,0 ± 0,3	0,031 ± 0,002
2,3,5-триметилпиридин	0,02	0,07	0,08–3900	7,4 ± 0,6	0,041 ± 0,003
МТ	1,2	4,0	4,5–21000	63 200 ± 4 000	95 ± 6
ДМГМК	24	79	100–22000	168000 ± 14 500	190 ± 12
1-метил-1H-имидазол	2,0	6,6	7,0–3900	–	13 ± 1
1H-пиразол	2,1	6,9	7,0–3900	–	2,3 ± 0,2
3-метил-1H-пиразол	0,22	0,73	0,80–3900	14 ± 2	0,50 ± 0,05
3,5-диметил-1H-пиразол	0,13	0,43	0,50–3900	28 ± 3	0,22 ± 0,02
4-метил-1H-пиразол	0,24	0,78	0,80–3900	19 ± 2	0,44 ± 0,03
3,4-диметил-1H-пиразол	0,17	0,56	0,70–3900	15 ± 2	0,29 ± 0,03
2,4-диметил-1H-имидазол	0,22	0,73	0,73–3900	119 ± 13	0,44 ± 0,03
1H-имидазол	74	244	250–23000	–	14 ± 1
4-метил-1H-имидазол	13	42	45–23000	830 ± 75	7,5 ± 0,6

\*- ниже предела обнаружения методики

Преобладающим среди всех 58 обнаруженных в водном почвенном экстракте аналитов оказался 1,4,5-триметил-2-пиразолин, ранее не описанный в продуктах

трансформации. Его ориентировочное содержание (оценка на основе площади пика) сопоставимо с таким известным продуктом окисления, как диметиламиноацетонитрил. Это позволяет рассматривать данное соединение вместе МТ в качестве одного из важных маркеров загрязнения почвы после окислительной детоксикации.

### **Глава 8. Способ ликвидации НДМГ окислением в сверхкритической воде**

Учитывая тот факт, что ни один из используемых в настоящее время окислительных реагентов не позволяет полностью избавиться от многочисленных продуктов трансформации НДМГ и достичь полной минерализации загрязнителя, основные перспективы в решении проблем эффективной и экологически безопасной ликвидации загрязнения ракетным топливом связаны с использованием максимально жестких условий деструкции НДМГ. В этом плане, представлял интерес возможность применения технологии окисления в среде сверхкритической (СК) воды, успешно используемая для ликвидации стойких органических загрязнителей.

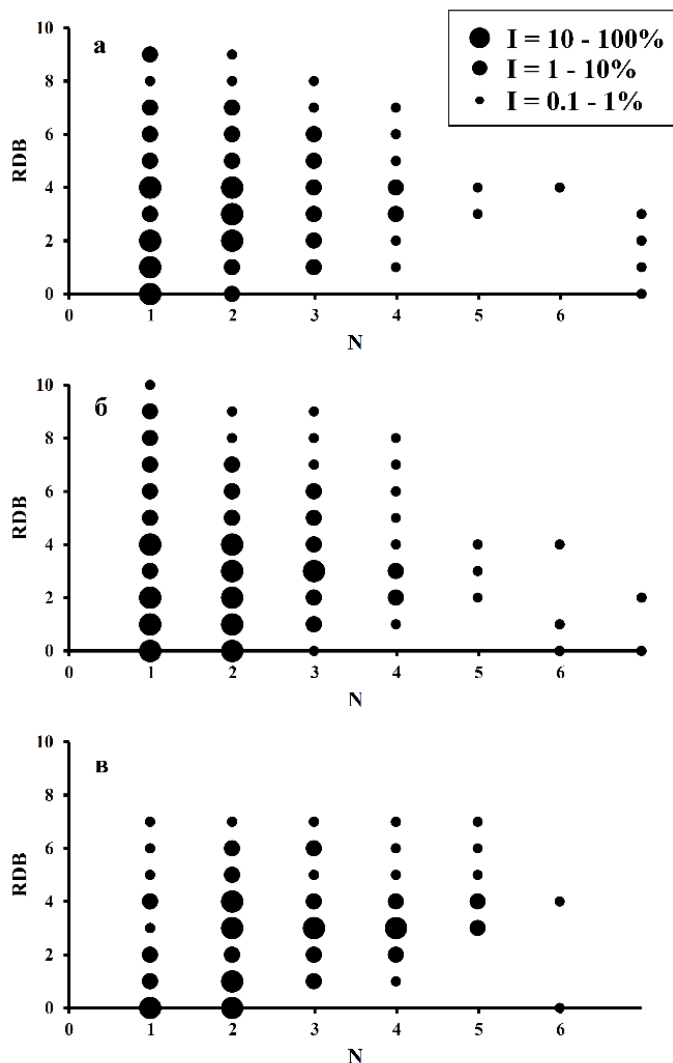
Важнейшими преимуществами метода являются высокая экономическая эффективность, экологическая чистота, относительная простота используемого оборудования. В настоящей главе приведены результаты разработки способа ликвидации ракетного топлива на основе сверхкритических технологий с учетом необходимости контроля возможности образования максимально широкого круга продуктов его трансформации с использованием разработанной ранее аналитической методологии (МСВР с ионизацией при атмосферном давлении, ДЖЖМЭ – ГХ-МСВР).

В ходе обработок СК водой в отсутствие окислителей (СК пиролиз) в диапазоне температур 400–650°C образуется значительное количество азотсодержащих продуктов - число соответствующих пиков в масс-спектрах ( $I > 0,1\%$ ), достигает 350–400 при температурах 400–500°C. При этом на кислородсодержащие структуры (CHNO-класс) приходится более половины всех продуктов трансформации (55–60%). Общая характеристика образующихся соединений по числу атомов азота и степени ненасыщенности (количество двойных связей и циклов, RDB) свидетельствует об образовании структур, содержащих до семи атомов азота с величинами RDB до 10 (рис. 18).

Многообразие образующихся продуктов, по-видимому, связано с радикальным характером протекающих процессов, инициирование которых происходит благодаря гомолитическому разрыву N-N связи с образованием аминного и диметиламинного радикалов. Последний, помимо переноса радикального центра на углеродный атом, склонен к перегруппировке с выбросом свободного метильного радикала, также участвующего в построении сложных структур. В этом отношении, термическое разложение НДМГ во многом сходно с процессами его окисления. Примечательно, что, как и при окислении пероксидом водорода, в масс-спектрах продуктов СК обработок сохраняется сигнал НДМГ (относительная интенсивность  $< 1\%$ ), что говорит о частичной обратимости процессов трансформации.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость состава образующихся в СК воде продуктов разложения НДМГ. Учитывая сложный

компонентный состав образцов, процесс влияния температуры изучался с применением метода анализа главных компонент. Применение двух компонент (PC1 и PC2) позволило описать 79% всех изменений. Полученные диаграммы счетов и нагрузок (рис. 19) 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).

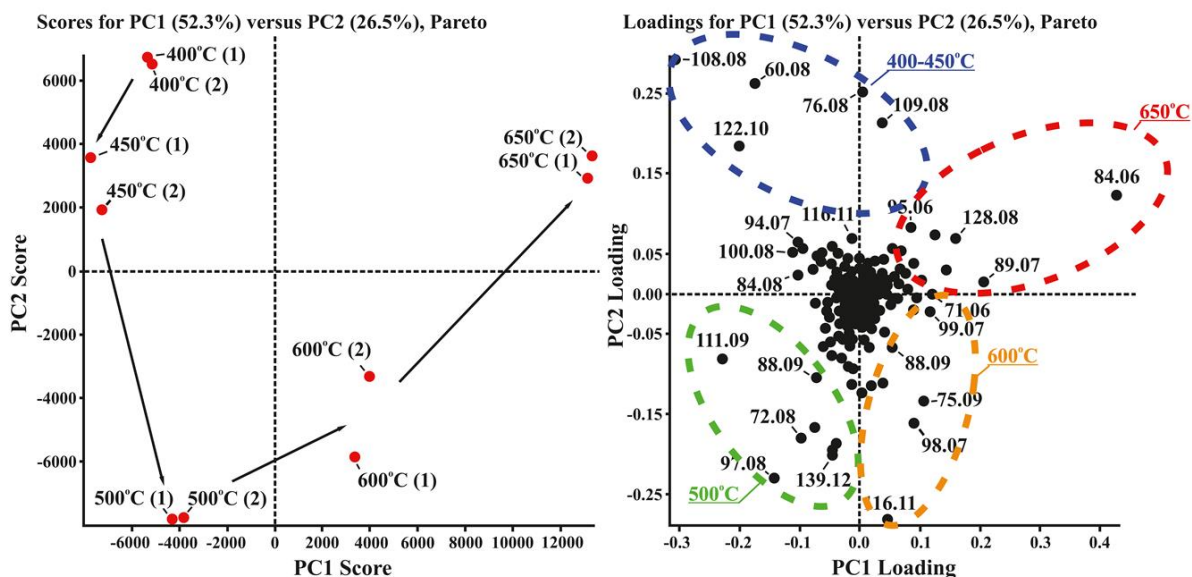


**Рисунок 18.** Характеристика числа атомов азота (N) и степени ненасыщенности продуктов термического разложения НДМГ в СК воде при температурах 400°C (а), 500°C (б) и 650°C (в)

Масс-спектры продуктов, полученных при 400 и 450 °С практически идентичны. В них доминируют ионы, содержащие в своей структуре по 1 атому азота (рис. 18а). Среди данных компонентов присутствуют как насыщенные соединения ( $RDB = 0$ ), так и ненасыщенные ( $RDB \geq 1$ ). Из последних преобладает продукт, имеющий элементный состав  $[C_7H_9N]^+$  ( $m/z$  108,0807), который может быть отнесен к диметилпиридину. В масс-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 аминопропанол ( $m/z$  60,0810 и 76,0757 соответственно).

Повышение температуры до 500 °С приводит к изменению направления протекающих радикальных взаимодействий (рис. 18б), 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.



**Рисунок 19.** Диаграмма счетов (Score) и нагрузок (Loading) для оценки влияния температуры на масс-спектры продуктов термического разложения НДМГ в сверхкритической воде

Наибольшие изменения в составе продуктов трансформации НДМГ наблюдаются при достижении 650 °С (рис. 18в). Единственным доминирующим в масс-спектре становится ион  $[C_3H_6N_3]^+$ , соответствующий важнейшему и наиболее стабильному продукту превращений НДМГ, в том числе окислительных – МТ. 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, надежно идентифицировать которые достаточно сложно.

В силу достаточно простого компонентного состава продуктов трансформации НДМГ, температура 650 °С является предпочтительной для пиролиза ракетного

топлива в среде СК воды. В связи с этим большое значение имеет определение важнейших соединений в получаемом после СК обработки растворе. Применение ГХ-МСВР 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.

Снижение требований к условиям проведения конверсии НДМГ при сохранении высокой эффективности процесса может быть достигнуто введением в реакционную смесь окислителей, например пероксида водорода или газообразного кислорода. При оценке эффективности предлагаемого подхода в каждой реакционной смеси после проведения процесса определяли 29 азотсодержащих продуктов трансформации с использованием разработанного ранее подхода. Были обнаружены 24 анализа, зависимость их содержания после обработки при 500 °С в течение 2 часов от условий проведения процесса представлена в табл. 10.

**Таблица 10.** 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 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,8% об.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8% об.	O <sub>2</sub> 2 атм.	O <sub>2</sub> 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	-

Введение пероксида водорода перед окислением в сверхкритической воде не только не приводит к снижению количества образующихся продуктов, но способствует образованию некоторых из них. Особенно это выражено для крайне опасного НДМА. Наилучшие результаты достигаются путем создания избыточного давления газообразным кислородом (20 атм.), в условиях которых обнаруживается не более 5 контролируемых аналитов и концентрации которых на порядки ниже по сравнению с другими исследуемыми вариантами обработки.

На полноту ликвидации НДМГ может оказывать влияние также начальное содержание ракетного топлива в исходном растворе. Были определены содержания продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в условиях пиролиза и окисления в диапазоне исходных концентраций НДМГ, охватывающем два порядка: от 0,1 до 10 г/л. Повышение концентрации НДМГ (до 10 г/л) приводило к резкому увеличению перечня обнаруживаемых в реакционных смесях аналитов. Учитывая полученные результаты и принимая во внимание экономические и технологические соображения, наиболее предпочтительно проведение СК обработки при концентрации НДМГ в исходном растворе на уровне 1 г/л.

Дальнейшее повышение эффективности СКВО при ликвидации ракетного топлива возможно за счет подавления процессов радикального сочетания азотсодержащих структур в растворе, а также увеличения количества подводимой энергии для глубокой деструкции устойчивых продуктов трансформации НДМГ. Такой эффект был нами получен введением в систему изопропилового спирта, легко окисляющегося кислородом и выступающим в качестве дополнительного источника энергии. Было исследовано влияние концентрации вводимого в реакционные смеси изопропанола (0–10% масс.) на образование продуктов трансформации. Установлено, что наиболее оптимально введение 0,5–1,5% (масс.) изопропилового спирта при использовании газообразного кислорода в качестве окислителя. По результатам этих исследований был разработан и запатентован способ разрушения НДМГ в водных растворах, пригодный для ликвидации загрязненных ракетным топливом сточных вод на стартовых площадках космодромов.

## 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 хромото-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 дериватизирующего 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 (Hupercarb) с масс-спектрометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детектированием позволило разработать методику одновременного определения пяти продуктов трансформации ракетного топлива (1-метил-1Н-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 бездопантной 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 отработавшей 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°С НДМГ образует не менее 350-400 азотсодержащих соединений СНN и СНNO-классов, основные продукты из них являются азотсодержащими гетероциклическими соединениями, содержащими 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Н.В. Ульяновский**, С.А. Покрышкин, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 181–187.
2. **Н.В. Ульяновский**, К.Г. Боголицын, А.Ю. Кожевников, Д.С. Косяков. Динамика связывания 1,1-диметилгидразина торфяной почвой, характерной для Европейского Севера РФ // Экология и промышленность России. 2012. № 4. С. 32–35.
3. Д.С. Косяков, С.С. Хвиюзов, **Н.В. Ульяновский**, А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын. Сверхкритическая флюидная экстракция 1,1-диметилгидразина из торфяных почв // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 52–58.  
D.S. Kosyakov, S.S. Khviyuzov, **N.V. Ul'yanovskii**, A.Yu. Kozhevnikov, K.G. Bogolitsyn. Supercritical fluid extraction of 1,1-dimethylhydrazine from peaty soils // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2013. V. 7, N 7, P. 880–884.
4. А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, **Н.В. Ульяновский**, А.Е. Кошелева. 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.
5. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, А.Ю. Кожевников, Д.И. Фалев. Оценка загрязненности ракетным топливом мест падения отработанных частей ракет-носителей на Севере Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2013. № 3. С. 63–66.
6. D.S. Kosyakov, **N.V. Ul'yanovskii**, K.G. Bogolitsyn, O.A. Shpigun. 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. V. 94. N 12. P. 1254–1263.
7. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, С.А. Покрышкин, К.Г. Боголицын. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 155–162.  
**N.V. Ul'yanovskii**, D.S. Kosyakov, S.A. Pokryshkin, K.G. Bogolitsyn. Determination of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography–tandem mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N 13. P. 1553–1560
8. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, Д.И. Фалёв, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун. Особенности пробоподготовки при хроматографическом

- определении 1,1-диметилгидразина и N-нитрозодиметиламина в торфяных почвах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 2. С. 78–84.
9. D.S. Kosyakov, **N.V. Ul'yanovskii**, S.A. Pokryshkin, D.E. Lakhmanov, O.A. Shpigun. 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. V. 95. N. 14, P. 1321–1337.
  10. **N.V. Ul'yanovskii**, D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, Y.G. Khabarov. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // *Chemosphere*. 2017. V. 174. P. 66–75.
  11. Д.С. Косяков, А.С. Амосов, **Н.В. Ульяновский**, А.В. Ладесов, Ю.Г. Хабаров, О.А. Шпигун. 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.
  12. D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, **N.V. Ul'yanovskii**, A.Y. Kozhevnikov. 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. V. 97. N 4. P. 313–329.
  13. А.С. Амосов, **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, О.А. Шпигун. 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.
  14. **N.V. Ul'yanovskii**, D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, I.S. Shavrina, O.A. Shpigun. Determination of 1,1-Dimethylhydrazine and its Transformation Products in Soil by Zwitterionic Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry // *Chromatographia*. 2018. V. 81. N 6. P. 891–900.
  15. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, И.И. Пиковской, М.С. Попов. 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.  
**N.V. Ul'yanovskii**, D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, M.S. Popov. Study of the Products of Oxidation of 1,1-Dimethylhydrazine by Nitrogen Dioxide in an Aqueous Solution by High-Resolution Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2018. V. 73. N 13. P. 1223–1228.
  16. Д.С. Косяков, **Н.В. Ульяновский**, А.Д. Ивахнов, И.И. Пиковской. Трансформация несимметричного диметилгидразина в сверхкритической воде // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 56–66.  
D. S. Kosyakov, **N. V. Ul'yanovskii**, A. D. Ivakhnov, I. I. Pikovskoi. Transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2019. V. 13, N. 7. P. 1103–1110.

17. D.S. Kosyakov, **N.V. Ul'yanovskii**, I.I. Pikovskoi, B. Kenessov, N.V. Bakaikina, Z. Zhubatov, A.T. Lebedev. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // Chemosphere. 2019. V. 228. P. 335–344.
18. М.С. Попов, **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков. Применение фотоионизации при атмосферном давлении для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16. № 3. С. 205–213.
19. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, М.С. Попов, И.И. Пиковской, О.Ю. Хорошев. 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
20. **N.V. Ul'yanovskii**, D.E. Lakhmanov, I.I. Pikovskoi, D.I. Falev, M.S. Popov, A.Y. Kozhevnikov, D.S. Kosyakov. 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. V. 726. 138483.
21. **N.V. Ul'yanovskii**, D.E. Lakhmanov, I.I. Pikovskoi, D.I. Falev, M.S. Popov, A.Y. Kozhevnikov, D.S. Kosyakov. Data on the spatial distribution of 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // Data in Brief. 2020. V. 30. 105614.
22. **Н.В. Ульяновский**, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов, М.С. Попов, А.Ю. Кожевников, И.С. Шаврина, И.И. Пиковской. Способ разрушения 1,1-диметилгидразина в водных растворах. Патент на изобретение RU 2732468. Заявка № 2019139278 от 03.12.2019.

*Автор выражает искреннюю признательность директору Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, к.х.н. Косякову Дмитрию Сергеевичу за помощь, постоянное внимание к работе, ценные замечания и советы на всех стадиях подготовки диссертационной работы.*

*Автор благодарит сотрудников Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» за активное участие, поддержку и теплую атмосферу в коллективе.*

Подписано в печать 28.01.2021 Формат 60×84/16

Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № 7380

Отпечатано с готового оригинал-макета

В издательском доме им. В.Н. Булатова САФУ

163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56