На правах рукописи

Попов Марк Сергеевич

Скрининг и определение азотсодержащих компонентов ракетного топлива и их метаболитов в почвах методами термодесорбционной газовой хроматографии - масс-спектрометрии

Специальность **1.4.2. Аналитическая химия**

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Архангельск – 2025

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: **Косяков Дмитрий Сергеевич** – кандидат химических наук, доцент, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты: **Азарян Алиса Андреевна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Карцова Людмила Алексеевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация: **ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»**

Защита диссертации состоится 25 декабря 2025 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

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 «КубГУ» http://www.kubsu.ru

Автореферат разослан «____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета — Киселева Наталия Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Эколого-аналитическое сопровождение ракетно-космической деятельности является важным элементом функционирования наземной космической инфраструктуры и играет ключевую роль в обеспечении экологической безопасности на территориях космодромов, районов падения отработанных ступеней ракет-носителей, а также других объектов, связанных с производством, транспортировкой и использованием высокотоксичных компонентов ракетных топлив. Особую опасность представляют 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ), а также метилгидразин (МГ), применяемые в качестве высокоэффективных топлив как в ракетах-носителях, так и разгонных блоках в целом ряде стран. При попадании в почву алкилгидразины подвергаются сложным радикальным процессам окислительной трансформации с образованием широкого спектра токсичных азотсодержащих соединений, к которым относятся в первую очередь N-нитрозодиметиламин (НДМА), N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметиламиноацетонитрил (ДМААН), 1-формил-2,2-диметилгидразин (диметилгидразид муравьиной кислоты, ДМГМк) и широкий спектр гетероциклических соединений (метилированные и гидроксилированные пиридины, пиразины, пиразолы, имидазолы, триазолы), в том числе известный маркер загрязнения почв ракетным топливом - 1-метил-1Н-триазол (МТ).

Создание и развитие методической базы экспрессного и высокочувствительного определения НДМГ, МГ и важнейших продуктов их трансформации в почвах является одной из важных задач аналитической химии, решение которой способствует адекватной оценке экологического состояния обширных территорий, совершенствованию технологий детоксикации почв и ликвидации последствий аварийных ситуаций, связанных с разливами ракетного топлива. Комплексное решение такой задачи требует применения наиболее современных методов хроматографии и масс-спектрометрии, обеспечивающих как высокоселективное определение целевых компонентов, так и возможности нецелевого скрининга многочисленных продуктов трансформации алкилгидразинов. К настоящему времени создан целый ряд аналитических методик, основанных на применении методов ГХ-МС и ВЭЖХ с различными техниками детектирования, наиболее слабым звеном которых является трудоемкая и длительная пробоподготовка. В качестве последней используются дистилляция, жидкостная экстракции различными растворителями, а также твердофазная микроэкстракция из равновесной паровой фазы, требующие значительных количеств токсичного образца и выполнения сложных многостадийных процедур, что снижает чувствительность, точность и экологичность анализа.

Одним из перспективных направлений совершенствования аналитической методологии контроля загрязнения почв ракетным топливом и продуктами его трансформации является отказ от традиционных методов пробоподготовки в пользу подходов, основанных на прямой термодесорбции (ТД) аналитов из почвы в онлайн-

комбинации с ГХ-МС анализом. Преимуществами метода ТД-ГХ-МС являются исключительная простота, высокая чувствительность, использование малых количеств (мг) образца и, как следствие, большая безопасность анализа и снижение затрат на отбор, хранение, транспортировку и утилизацию проб. Несмотря на то, что данный метод находит все более широкое применение в аналитической практике при определении летучих и полулетучих соединений в различных объектах и материалах, информация о возможности его использования для контроля загрязнения почв ракетным топливом до сих пор отсутствует в литературе. Это связано с нерешенностью вопросов количественного термодесорбционного извлечения широкого круга реакционноспособных и термолабильных азотсодержащих соединений из почв различных типов, а также необходимостью создания подходов к in situ дериватизации алкилгидразинов вследствие невозможности их прямого определения методами ГХ.

Цель диссертационного исследования – разработка комплекса подходов и методик, основанных на применении термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии, для высокочувствительного скрининга и определения НДМГ, МГ и широкого круга продуктов их трансформации в различных типах почв.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка подхода к экспрессному определению НДМГ и МГ в почве методом ТД-ГХ-МС с использованием in situ дериватизации аналитов.

2. Изучение поведения важнейших азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ в условиях прямой термодесорбции из почв, оптимизация параметров процесса.

3. Разработка подходов к повышению эффективности термодесорбции продуктов трансформации и дериватизации алкилгидразинов с использованием модификаторов почвенной матрицы.

4. Разработка и валидация методик определения НДМГ, МГ и продуктов их трансформации в почвах различных типов.

5. Апробация разработанных методик и получение новых знаний о составе продуктов трансформации ракетного топлива в почвах.

Научная новизна диссертационного исследования.

1. Впервые предложено использование метода термодесорбции в сочетании с дериватизацией для высокочувствительного ГХ-МС определения НДМГ и МГ

2. Впервые использован метод ТД-ГХ-МС для определения продуктов трансформации НДМГ в почвах.

3. Разработаны подходы к определению и скринингу широкого круга продуктов трансформации ракетного топлива в трёх типах почв: песчаная и суглинистая, характерные для космодрома Байконур, а также в торфяной болотной почве характерной для космодрома Плесецк.

4. Получены новые данные о компонентном составе продуктов трансформации в различных типах почв, обнаружены десятки новых, ранее не описанных в литературе как продукты трансформации, химических соединений.

Практическая значимость. Заключается в разработке комплекса методик к определению НДМГ и продуктов его трансформации а также скринингу азотсодержащих продуктов трансформации в различных типах почв, для усовершенствования системы экологического мониторинга ракетно-космической деятельности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика определения НДМГ и МГ основанная на дериватизации in situ с последующим ТД-ГХ-МС анализом

2. Методики определения и скрининга продуктов трансформации ракетного топлива на основе НДМГ в различных типах почв, основанных на термодесорбционной ГХ-МС

3. Результаты исследования образцов почв, отобранных на местах падения первых ступеней ракет носителей, а также с места падения первой ступени при аварийном запуске ракеты-носителя «Протон»

Степень достоверности результатов. Значительный объем экспериментальных исследований с получением новых данных подтверждает достоверность результатов, согласующихся с теоретическими данными. На период проведения измерений все используемое оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи в международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в WoS и Scopus и входящих в белый список научных журналов РЦНИ (уровни К1 и К2).

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде докладов на следующих научных конференциях: 21th European Meeting on Environmental Chemistry (2021, Сербия), VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в Аналитической химии и радиохимии» с международным участием (2021 г., Краснодар), XII International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry Petromass (2022, Греция), IX, X Всероссийские конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (2021 и 2023, Москва), IV Съезд аналитиков России (2022, Москва), XXII Менделеевский съезд, Симпозиум по хроматографии (2024, Сочи), XIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды Экоаналитика-2025 (2025, Санкт-Петербург).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырёх глав с результатами выполненных исследований и их обсуждением, общих выводов и списка используемых источников. Материал изложен на 163 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 35 таблиц, в списке используемых источников 183 наименования.

Личный вклад соискателя – соискатель непосредственно участвовал во всех этапах диссертационного исследования, в том числе планировании научной работы, постановке ее цели и задач, углубленном анализе научной литературы по теме диссертации, анализе и интерпретации полученных данных, их систематизации,

подготовке публикаций по теме исследования. Экспериментальная работа в полном объеме выполнена лично соискателем.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории экоаналитических исследований Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета в рамках государственного проекта задания № FSRU–2024–0003.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и его задачи, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

В литературном обзоре рассмотрены и систематизированы общие сведения о компонентах ракетного топлива, путях их попадания в окружающую среду и дальнейшей трансформации в почвах. Дан критический анализ существующих методов нецелевого поиска и определения алкилгидразинов и продуктов их трансформации, подходов к пробоподготовке почв различных типов, загрязненных компонентами ракетного топлива. Описаны ключевые преимущества газовой хромато-масс-спектрометрии для решения задач поиска, идентификации и определения азотсодержащих продуктов трансформации ракетного топлива. Показана перспективность прямой термодесорбции аналитов из почв как эффективного и экологичного метода пробоподготовки.

В экспериментальной части описаны оборудование, реактивы и материалы, объекты исследования, использованные в работе. Описаны процедуры приготовления модельных образцов почв, экстракции, дериватизации, ТД-ГХ-МС анализа, градуировки системы, валидации разрабатываемых методик.

В работе использовалось следующее основное оборудование:

- ГХ-МС/МС система, состоящая из тандемного масс-спектрометра с тройным квадруполем TQ8040 GC-MS (Shimadzu, Киото, Япония), оснащенным роботизированным автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu, Киото, Япония), инжектором с программируемой температурой (PTV) OPTIC-4 (GL Sciences, Эйндховен, Нидерланды) и криоловушкой с датчиком температуры и охлаждением жидким азотом.
- ТД-ГХ-МС система QP2010Plus (Shimadzu, Киото, Япония) с квадрупольным масс-анализатором, оснащенным системой термодесорбции TD-20 с автосамплером для сорбционных трубок.
- Система газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки Exactive GC (Thermo Scientific, США), оснащенная системой двухстадийной термодесорбции Unity-xr (Markes, Великобритания).

Для хроматографического разделения аналитов использовали кварцевую капиллярную колонку INNOWAX (Agilent, США), 30 м × 0,25 мм с полярной неподвижной фазой на основе полиэтиленгликоля (толщина пленки 0,25 мкм).

В качестве целевых аналитов выступали НДМГ, МГ, а также 15 важнейших продуктов трансформации НДМГ (рис. 1), в том числе ациклические (НДМА, ДМФА, ДМГМк, ДМААН) и гетероциклические соединения разных классов - МТ, пиразин, 1Н-имидазол, пиридин и их метилзамещенные производные – 2-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин, 1-метил-1Н-пиразол, 2-метилпиразин, 2,3-диметилпиразин, 2,4,6-триметилпиридин, 3,5-диметил-1Н-пиразол. Соответствующие аналитические стандарты (кроме НДМА и ДМГМк) чистотой не менее 98% приобретены у Sigma-Aldrich и Alfa Aesar. НДМА использовался в виде сертифицированного стандартного раствора (1 мг/мл) в ацетонитриле производства ЭАА "Экоаналитика" (г. Москва). ДМГМк синтезирован в лаборатории ЦКП НО «Арктика» и имел чистоту >98 %. Дейтерированный пиридин (пиридин-d_5) для использования в качестве внутреннего стандарта приобретен у Deutero GmbH (Германия) и имел чистоту 99,9 %.

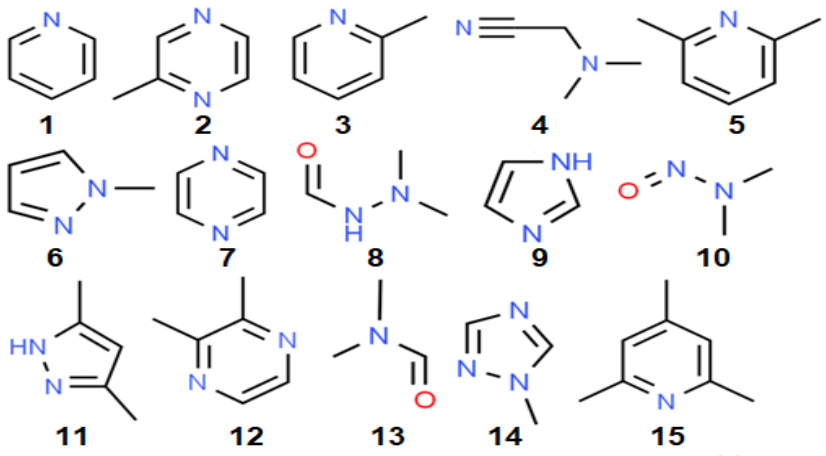
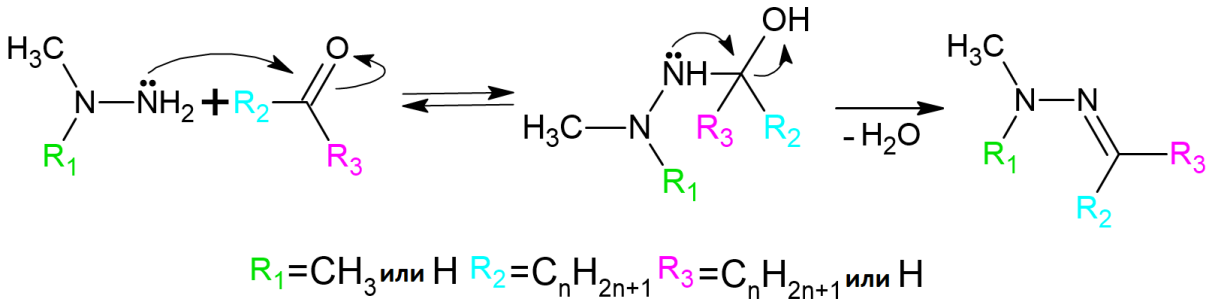


Рисунок 1 – Целевые продукты трансформации компонентов ракетного топлива, где 1– Пиридин, 2– 2-метилпиразин, 3– 2-метилпиридин, 4– ДМААН, 5– 2,6-диметилпиридин, 6–1-метил-1Н-пиразол, 7– Пиразин, 8– ДМГМк, 9– 1Н-имидазол, 10– НДМА, 11– 3,5-диметил-1Н-пиразол, 12– 2,3-диметилпиразин, 13– ДМФА, 14– МТ, 15– 2,4,6-триметилпиридин

В работе использовали модельные и реальные образцы песчаных, суглинистых и торфяных почв. Модельные образцы с низким содержанием влаги и органики (песчаная и суглинистая почвы) отбирались в Архангельской области и загрязнялись компонентами ракетного топлива в лабораторных условиях. По составу и характеристикам они соответствовали почвам космодрома Байконур. Реальные образцы тех же типов почв отбирались в районах падения первых ступеней и аварий ракет-носителей. В качестве модельной торфяной почвы использовали болотные почвы Архангельской области, аналогичные по составу почвам космодрома Плесецк. Реальные торфяные образцы отбирались в местах падения ступеней ракет

Разработка методики определения НДМГ и МГ в песчаных почвах

Прямое определение алкилгидразинов методами ГХ-МС затруднено в связи с чрезвычайно высокой реакционной способностью таких соединений и, как следствие, нежелательными взаимодействиями с контактирующими поверхностями, в том числе неподвижной фазой хроматографической колонки. В связи с этим, для создания подхода к ТД-ГХ-МС определению НДМГ и МГ нами предложено использование in situ дериватизации аналитов, основанной на известной реакции гидразинов с карбонилсодержащими соединениями, продуктами которой выступают соответствующие гидразоны (рис. 2).



R_1=CH_3 или H R_2=C_nH_{2n+1} R_3=C_nH_{2n+1} или H

Рисунок 2 – Схема дериватизации алкилгидразинов карбонилсодержащими соединениями

В качестве дериватизирующих агентов, добавляемых непосредственно в образец почвы, протестированы кетоны (ацетон и метилизобутилкетон), а также алифатические альдегиды с различной длиной цепи (от С4 до С6). Благодаря отсутствию дополнительного электронодонорного алкильного заместителя при карбонильной группе, последние обеспечили существенно большую степень конверсии аналитов (>99%) и были выбраны для последующих исследований. Изучено влияние температуры и продолжительности термодесорбции на эффективность ТД, при этом показано, что степень извлечения аналитов не превышает 60% даже в предельно жестких условиях (390 ºС). Для повышения эффективности ТД предложено введение модификаторов почвенной матрицы (щелочи, соли), обеспечивающих перевод аналитов в молекулярную форму и конкурирующих за сорбционные центры на поверхности частиц песка. Наилучшие результаты были получены при дериватизации пентаналем и добавлении к образцу почвы гидроксида бария (33%) и хлорида калия (16%), что позволило снизить температуру термодесорбции до 300 °С и достичь степеней извлечения 68-70% при продолжительности ТД, равной 10 мин (рис. 3).

Объединение разработанной процедуры пробоподготовки и ТД извлечения аналитов с ГХ-МС анализом на полярной полиэтиленгликолевой неподвижной фазе и матричной градуировкой системы позволило разработать методику одновременного определения НДМГ и МГ в песчаных почвах с пределами обнаружения аналитов составили 15 и 12 мкг/кг соответственно, что обеспечило надежное определение аналитов в почве на уровне <0,5 ПДК (0,1 мг/кг) при общей продолжительности аналитического цикла не более 20 мин. Правильность определения аналитов подтверждена методом введено-найдено на четырех уровнях содержаний в почве (от < 10 до 5000 пределов количественного определения, ПКО), а также сравнением с

результатами, полученными с использованием ортогонального аналитического метода (паровая дистилляция в сильнощелочной среде с последующим определением гидразинов методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием). Методика успешно апробирована при изучении динамики деградации НДМГ и МГ в песчаной почве, при том показано, что изменение концентрации аналитов подчиняется кинетическому закону третьего порядка.

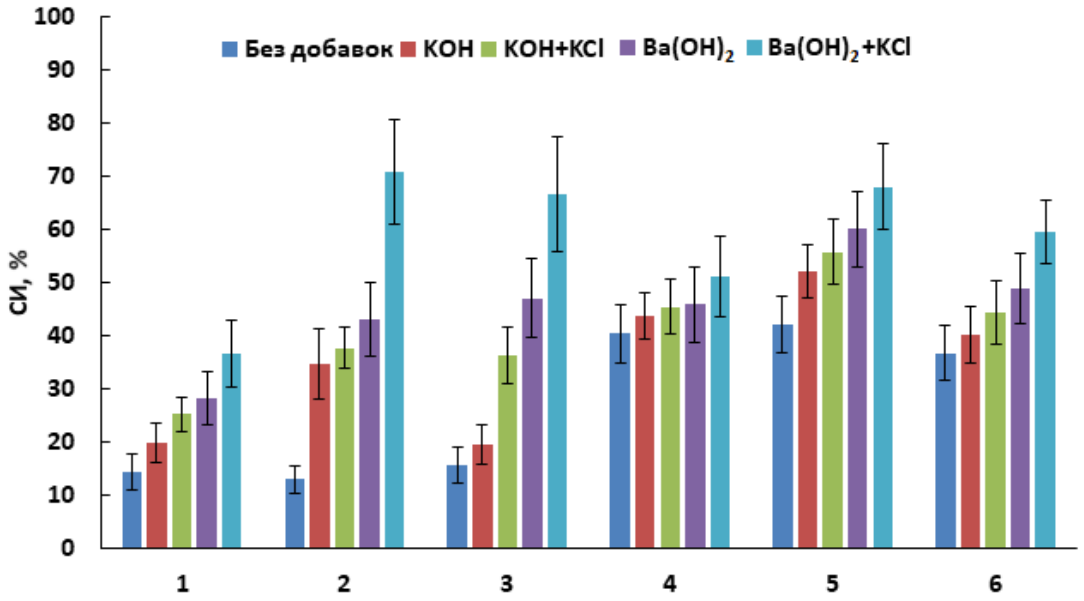


Рисунок 3 – Степени ТД извлечения НДМГ (1-3) и МГ (4-6) из песка в виде диметилгидразонов бутаналя (1, 4), пентаналя (2, 5) и гексаналя (3, 6)

Разработка подходов к скринингу и определению продуктов трансформации НДМГ в песчаных почвах

Как и в случае алкилгидразинов, песчаная почва способна связывать широкий круг азотсодержащих продуктов их трансформации, что затрудняет их термодесорбционное извлечение. С использованием модельных образцов с внесенными целевыми аналитами различных классов (15 соединений), оптимизированы условия ТД, а также хроматографического разделения и детектирования в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР). Поскольку температура ТД играет решающую роль в извлечении аналитов, использовалась последовательная однофакторная оптимизация параметров с установлением оптимальной температуры ТД и последующим выбором длительности процесса. Целевым параметром оптимизации была общая площадь пиков аналитов на получаемых хроматограммах (рис. 4). Максимальная интенсивность сигналов была достигнута при температуре 300 ºС и продолжительности ТД, равной 30 мин. Дальнейшее увеличение температуры до 350 ºС привело к уменьшению площади хроматографических пиков за счет термической деградации наиболее лабильных соединений (рис. 5).

Ключевым фактором, ограничивающим применение прямой ТД, является влажность почвы. Испаряющаяся вода концентрируется в криоловушке термодесорбционной системы и оказывает негативное влияние на разделение аналитов с использованием полярных неподвижных фаз. Эксперименты по варьированию содержания воды в почве в диапазоне 0-15 % показали, что негативные эффекты наблюдаются для слабоудерживаемых аналитов при анализе образцов с содержанием влаги выше 10 %, что не характерно для песчаных почв в зоне влияния космодрома Байконур.

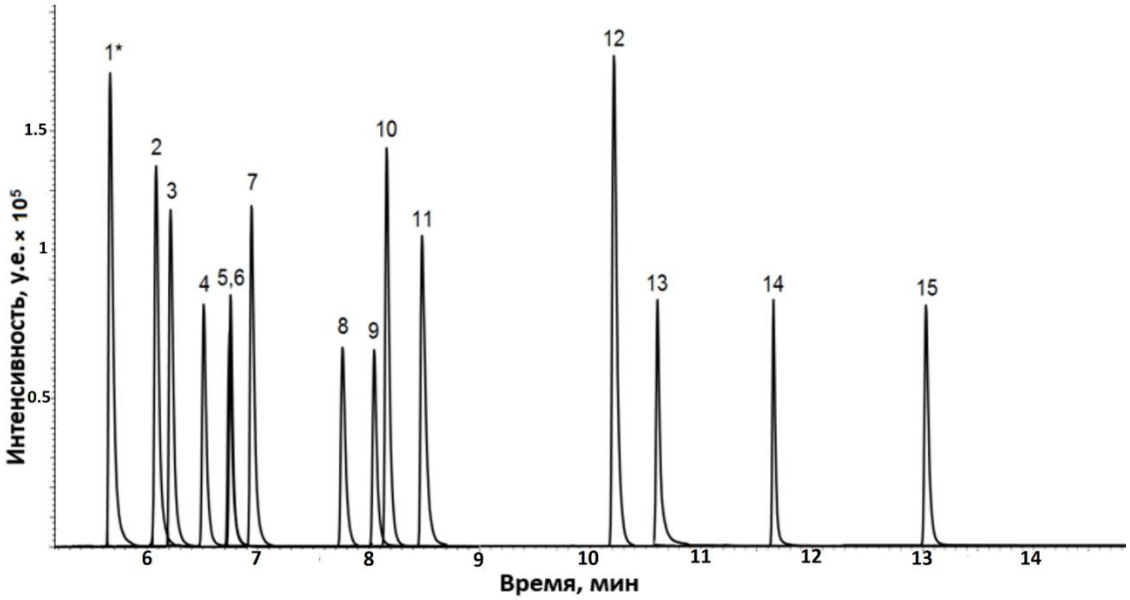


Рисунок 4 – ТД-ГХ-МС хроматограмма модельного образца песчаной почвы, содержащего целевые аналиты: пиридин (*1*), пиразин (*2*), 2-метилпиридин (*3*), ДМААН (*4*), 2,6-диметилпиридин (*5*), 1-метил-1Н-пиразол (*6*), 2-метилпиразин (*7*), НДМА (*8*), ДМФА (*9*), 2,3-диметилпиразин (*10*), 2,4,6-триметилпиридин (*11*), МТ (*12*), ДМГМк (*13*), 3,5-диметилпиразол (*14*), 1Н-имидазол (*15*)

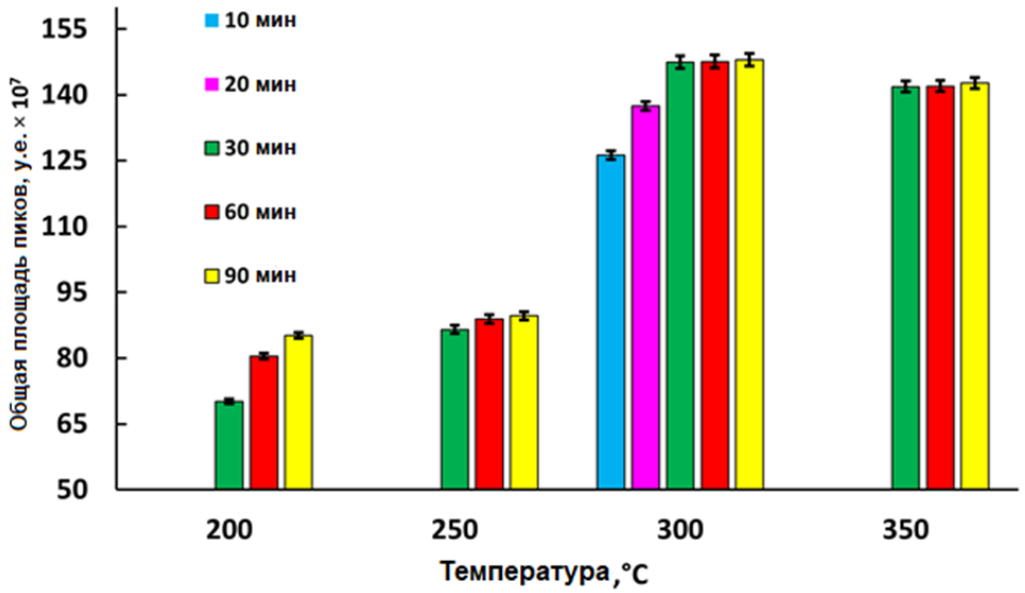


Рисунок 5 – Зависимость суммарной площади пиков аналитов от температуры десорбции

Достигнутые значения степеней извлечения (рис. 6) демонстрируют достаточно высокую эффективность разработанного подхода – эффективность ТД для большинства аналитов превышала 50 % (для 8 аналитов - >80%). Пониженные степени извлечения наблюдались для 1Н-имидазола и ДМГМк, содержащих структуры вторичного амина с реакционноспособной группой N-H.

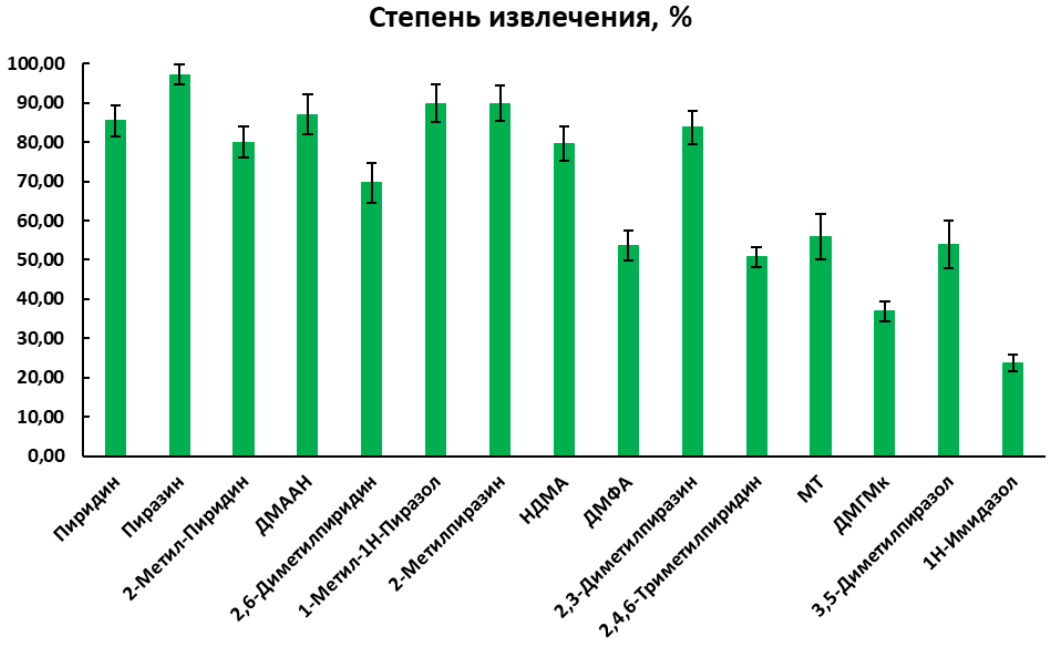


Рисунок 6 – Степени извлечения аналитов из песчаной почвы в оптимизированных условиях ТД (300 ºС, 30 мин)

Для повышения правильности и воспроизводимости ТД-ГХ-МС анализа наряду с применением матричной градуировки предложено введение изотопного внутреннего стандарта, в качестве которого выбран дейтерированный пиридин (пиридин-d_5) как наиболее доступный из изотопно-меченых аналитов. Разработанная на этой основе методика анализа песчаных почв обеспечила пределы обнаружения (ПО) в диапазоне 0.3-1.0 мкг/кг для большинства аналитов (табл. 1) при линейном диапазоне, охватывающем 3-5 порядков. Для 5 соединений (ДМААН, ДМФА, ДМГМк, 3,5-диметил-1Н-пиразол и 1Н-имидазол) величины ПО составили 1.6-7.8 мкг/кг.

Таблица 1 – Пределы обнаружения и параметры градуировочных зависимостей вида y=ax

Название	ПО, мкг/кг	ПКО, мкг/кг	R^2	Линейный диапазон, мкг/кг	a
Пиридин	0.4	1.5	0.998	2-6900	0.690
Пиразин	0.3	1.0	0.998	2-6900	0.651
2-Метилпиридин	0.3	1.1	0.996	2-8500	0.659
ДМААН	7.8	26.0	0.994	30-65000	0.248
2,6-Диметилпиридин	0.3	1.0	0.993	2-6800	0.694
1-Метил-1Н-Пиразол	0.4	1.3	0.999	2-7000	0.659

2-Метилпиразин	0.3	1.0	0.998	2-7100	0.656
НДМА	0.4	1.40	0.997	2-900000	0.295
ДМФА	1.6	5.5	0.991	6-6800	0.330
2,3-Диметилпиразин	0.3	1.0	0.997	2-7200	0.623
2,4,6-Триметилпиридин	0.5	1.6	0.99	2-6600	0.413
МТ	1.0	3.2	0.995	5-450000	0.389
ДМГМк	7.7	25.7	0.995	30-200000	0.070
3,5-Диметилпиразол	1.8	6.0	0.998	8-7000	0.227
1Н-Имидазол	2.3	7.7	0.999	10-7000	0.164

Методика успешно апробирована на одном модельном и семи реальных образцах песчаного грунта, отобранных с места аварии ракеты-носителя тяжелого класса и мест падения первых ступеней в операционной зоне космодрома Байконур. Результаты анализа показали, что 13 из 15 целевых соединений были обнаружены как минимум в одном образце. Наибольшее число продуктов трансформации НДМГ и максимальные концентрации аналитов наблюдались в образце, отобранном вблизи центра места аварии ракеты-носителя через сутки после детоксикации почвы окислительными реагентами. В исследуемой пробе преобладали НДМА, МТ, ДМФА и ДМГМк, концентрации которых превышали 100 мг/кг.

Универсальность предложенного подхода и высокая чувствительность метода ТД-ГХ-МС обеспечили возможность проведения нецелевого скрининга азотсодержащих соединений наряду с определением целевых аналитов. Использование режима сканирования полного масс-спектра позволило предположительно идентифицировать в исследуемых реальных образцах почвы 37 известных продуктов трансформации НДМГ и 25 соединений, которые ранее не были описаны в литературе как поллютанты, связанные с ракетно-космической деятельностью (табл. 2).

Таблица 2 – Обнаруженные в результате нецелевого скрининга азотсодержащие соединения ранее не описанные в литературе как продукты трансформации НДМГ (8 образцов)

№	Название	Сходимость,%	Количество образцов, содержащих данное соединение
1	2-Пропеннитрил, 2-метил	94	1
2	Метан, изоциано-	98	1
3	Пентанонитрил	90	1
4	Пентанонитрил, 4-метил-	94	2
5	2-Фуранкарбонитрил	91	3
6	Пиразин, тетраметил-	92	4
7	1Н-Пиррол	87	6
8	N-Ацетилпиррол	87	1
9	1Н-Пиррол, 3-метил-	93	1
10	1Н-Пиррол, 2-метил-	92	4

11	Бензонитрил	96	1
12	2-Пропенамид, 2-метил-N-фенил-	94	1
13	Пиридазин	94	1
14	4-Пиридинкаронитрил	86	1
15	Пропанонитрил, 2-гидрокси-	87	5
16	Формилтриметил-мочевина	89	1
17	Метенамин	97	3
18	Аминоацетонитрил	95	1
19	Ацетонитрил, гидрокси-	95	4
20	Пиразол-4-карбоксальдегид, 1-метил-	89	1
21	1Н-Пиррол-2-карбоксальдегид	95	2
22	1-Метил-1Н-имидазол-2-каронитрил	85	1
23	2,5-Пирролидиндион	92	1
24	Дигидроурацил, 1-N-метил	85	1
25	Этандиамид	91	1

*- не обнаружен в данном образце

Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в суглинистых почвах

Специфика суглинистой почвы как аналитической матрицы заключается в высокой сорбционной способности алюмосиликатов (глины) по отношению к азотсодержащим соединениям, в том числе за счет способности к ионообменным взаимодействиям с аналитами. Это выражается в низкой эффективности термодесорбции аналитов – в условиях, оптимальных для песчаной почвы (300ºС, 30 мин) степени извлечения аналитов из суглинка находятся в диапазоне 5-37%, а воспроизводимость ТД-ГХ-МС анализа оказывается неприемлемо низкой (СКО достигает 80% для ряда соединений). Для решения данной проблемы предложен подход, основанный на использовании добавок, модифицирующих почвенную матрицу и конкурирующих за сорбционные центры с аналитами, аналогичный использованному нами для ТД-ГХ-МС определения гидразинов. В качестве добавок тестировали воду, KCl, CsCl, KOH, а также их смеси. Наилучшие результаты были получены с системой KCl/KOH (40/10 %), позволившей повысить степень извлечения аналитов в 3-8 раз. Влияние модификатора на ТД аналитов оказалось значительно сильнее, чем влияние температуры (рис. 7). Даже при 150 ℃ использование выбранной добавки KCl/KOH достигается более эффективное извлечение аналитов, чем при температуре 300 ℃ без использования модификаторов. Температура ТД на уровне 200°С является наиболее предпочтительной для ТД-ГХ-МС анализа суглинистых почв, поскольку дальнейший нагрев до 250 и 300°С не приводит к заметному росту степени извлечения аналитов.

Варьирование длительности ТД в диапазоне 10-90 мин показало, что даже на нижней границе этого диапазона общая площадь пиков аналитов составляла 80 % от максимального значения, а при термодесорбции длительностью 30 мин – 99 %. Степен извлечения для большинства аналитов при этом превышали 70%. Таким образом, разработанный подход к ТД-ГХ-МС определению продуктов

трансформации НДМГ включает следующие условия ТД извлечения аналитов: смесь почвы, KCl и KOH (10:4:1) массой 7.5 мг, температура 200ºС, продолжительность 30 мин.

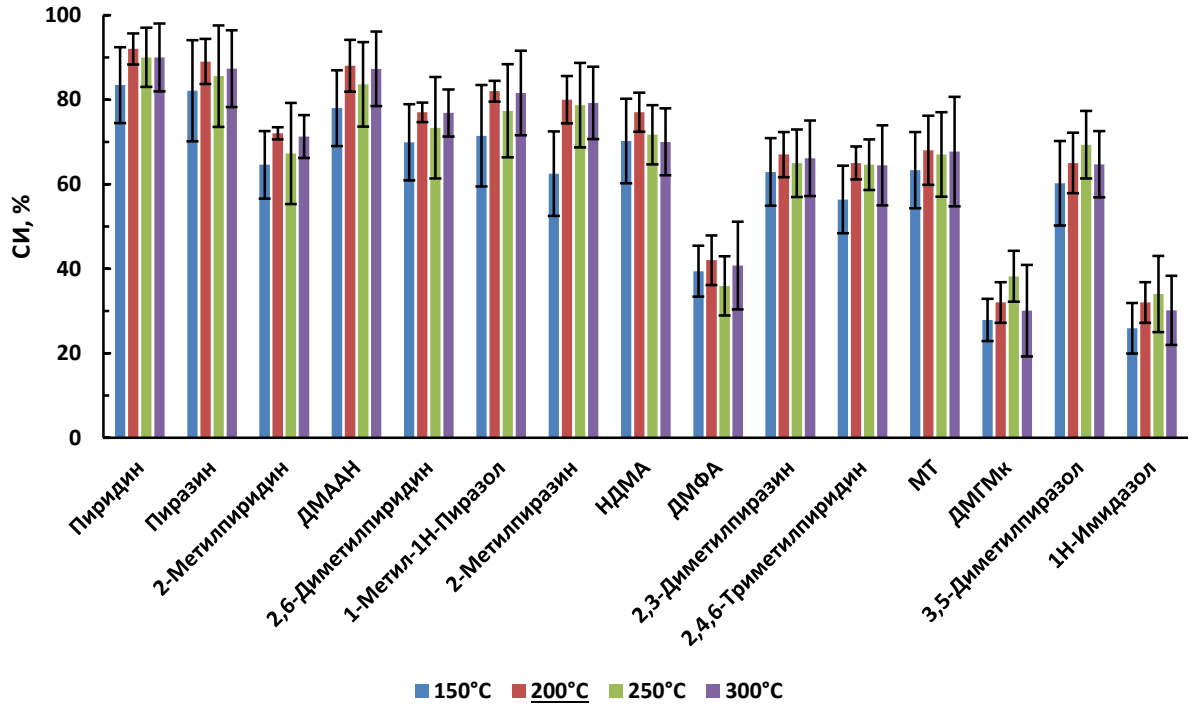


Рисунок 7 – Степени извлечения аналитов в зависимости от температуры

Разработанная на его основе аналитическая методика, использующая метод матричной градуировки (введение стандартных растворов аналитов в модельную суглинистую почву) и внутренний изотопно-меченый стандарт (пиридин-d_5), отличается высокой чувствительностью (ПО в диапазоне 0.2-14.6 мкг/кг), близкой к чувствительности аналогичной методики ТД-ГХ-МС анализа песчаной почвы. Полученные градуировочные зависимости продемонстрировали хорошую линейность ($R^2 > 0.99$) для всех аналитов в диапазоне концентраций, охватывающем 4 порядка, начиная со значения ПКО. Правильность разработанной методики оценивалась методом введено-найдено и составила 80-117 % для всех аналитов на средних и высоких концентрациях и 81-130 % на уровне, близком к ПКО (табл. 3).

Таблица 3 – Правильность определения концентрации на уровне 10 ПКО

Название	Введено, мкг $кг^{-1}$	Найдено, мкг $кг^{-1}$	Правильность, %
Пиридин	5.0	5.2±0.9	104.0±18.0
Пиразин	3.3	4.0±0.5	121.2±15.1
2-Метилпиридин	18.0	23.2±0.4	128.8±2.2
ДМААН	117.0	100.6±20.1	86.0±17.1
2,6-Диметилпиридин	50.0	42.6±10.2	85.2±20.4
1-Метил-1Н-Пиразол	4.0	5.2±0.8	130.0±20.0
2-Метилпиразин	6.0	5.2±0.5	86.7±8.3
НДМА	47.0	58.2±8.8	123.8±18.7
ДМФА	25.0	31.2±6.6	124.8±26.4
2,3-Диметилпиразин	30.0	38.8±2.5	129.3±8.3
2,4,6-Триметилпиридин	100.0	101.6±10.2	101.6±10.2

МТ	20.0	20.1±6.8	100.5±34.0
ДМГМк	243.8	198.8±21.24	81.5±8.7
3,5-Диметилпиразол	166.5	136.6±15.9	82.0±9.5
1Н-Имидазол	250.0	220.5±30.4	88.2±12.2

Разработанный подход был апробирован на трех образцах суглинистой почвы, взятых с мест падения первых ступеней ракет-носителей, а также искусственно приготовленных в лаборатории. По результатам анализа обнаружены 12 из 15 целевых аналитов в диапазоне концентраций 15-75000 мкг/кг. Нецелевой скрининг с использованием библиотек масс спектров позволил обнаружить и предположительно идентифицировать 30 соединений, 14 из которых ранее не были описаны в литературе как продукты трансформации ракетного топлива (табл. 4). Среди обнаруженных соединений, так же, как и в песчаной почве, преобладают азотсодержащие гетероциклы, но компонентный состав существенно отличается, что говорит о значительном влиянии почвенной матрицы на пути трансформации ракетных топлив.

Таблица 4 – Ранее не описанные как продукты трансформации НДМГ соединения, обнаруженные в загрязненных ракетным топливом суглинистых почвах

№	Название	CAS номер	Количество образцов, содержащих данное соединение
1	Морфолин, 4-метил-	109-20-4	1
2	Пиридин, 2-этил-	100-71-0	1
3	Пиридин, 3-этил-	536-78-7	1
4	Формамид, N,N-диэтил-	617-84-5	2
5	2-Пирролидинон, 1-метил-	872-50-4	3
6	1-Этил-2-пирролидинон	2687-91-4	1
7	Анилин	62-53-3	1
8	Ацетамид, N,N-дибутил-	1118-92-9	1
9	Пропанамид	79-05-0	2
10	2-Пирролидинон	616-45-5	1
11	2-Пиперидинон	675-20-7	1
12	Пиридин, 2-фенил-	1008-89-5	1
13	Пропанамид, 2-гидрокси-	2043-43-8	1
14	5Н-Инденопиридин	33426-92-5	1

Разработка подхода к определению продуктов трансформации НДМГ в торфяных болотных почвах

Почвы с высоким содержанием органического вещества и, прежде всего, торфяные болотные почвы, являются одним из наиболее сложных объектов исследования ввиду исключительной сложности матрицы, а также способности лигногуминовых веществ эффективно связывать НДМГ и способствовать протеканию процессов его превращения в широкий круг потенциально токсичных соединений. Помимо сложного химического состава, важной проблемой при термодесорбционном

анализе таких почв является их высокая влажность, негативно влияющая как на хроматографическое разделение аналитов, так и на их фокусирование в криоловушке.

Для преодоления указанных трудностей для разработки подхода к ТД-ГХ-МС анализу торфяных болотных почв нами предложено использование масс-спектрометрии высокого разрешения (на основе орбитальной ионной ловушки), обеспечивающей высокую селективность детектирования аналитов в сложных матрицах, в сочетании с техникой двухстадийной термодесорбции. Последняя использует гидрофобную сорбционную ловушку для фокусирования аналитов в ходе ТД, позволяющую эффективно удалять влагу, испаряемую из анализируемого образца.

В процессе однофакторной оптимизации температура и время термодесорбции варьировались в диапазоне 100-200°С и 30-90 мин. Верхний предел температуры в данном случае ограничивался возможностью термической деструкции органического вещества торфа с образованием большого количества летучих продуктов, затрудняющих определение продуктов трансформации ракетного топлива. В качестве объекта исследования выступал торф, искусственно загрязненный НДМГ. Навеска торфа подвергалась последовательным циклам термодесорбции по 30 мин. Из графика зависимости интенсивности пиков азотсодержащих продуктов трансформации от температуры и времени соединений видно, что термодесорбция при 100 и 150 °С не обеспечивает полного извлечения аналитов, а повышение температуры до 200 °С приводит к резкому росту площади хроматографических пиков (рис.8).

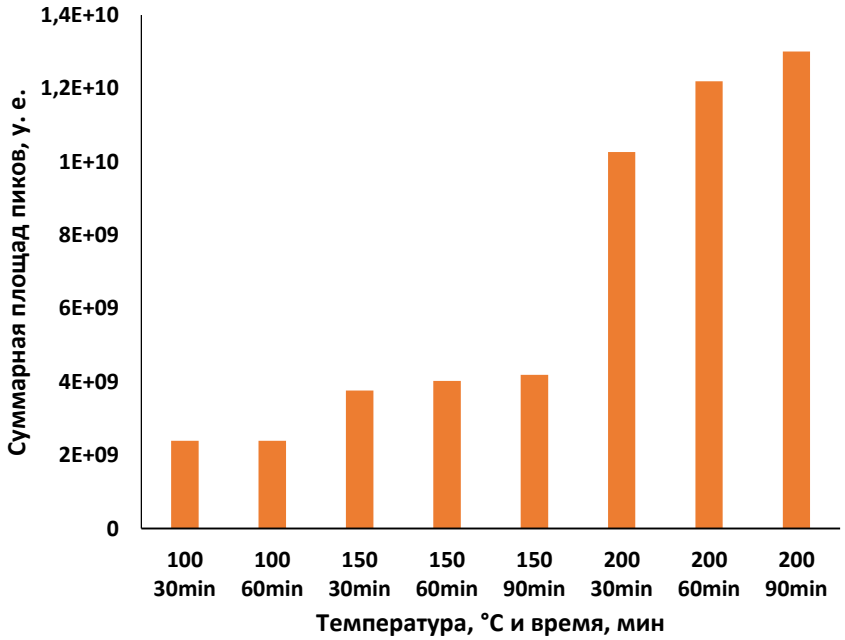


Рисунок 8 – Суммарная площадь хроматографических пиков продуктов трансформации НДМГ в зависимости от времени и продолжительности термодесорбции из торфяной почвы

При температуре 200°С одного цикла достаточно чтобы извлечь основную часть аналитов, а увеличение продолжительности ТД с 30 до 60 мин обеспечивает

прирост суммарной площади хроматографических пиков лишь на 10 %, что обусловило выбор для дальнейших экспериментов продолжительности и температуры ТД на уровне 30 мин и 200°С соответственно.

Вследствие высокой кислотности торфа большой вклад в прочное связывание азотсодержащих соединений вносят кислотно-основные взаимодействия. Для устранения данной проблемы и перевода аналитов в молекулярную форму нами использованы добавки гидроксида натрия (10 мкл 5 % раствора на 100 мг почвы), позволившие улучшить форму хроматографических пиков аналитов. Достигнутые степени извлечения находились в диапазоне 30–100 % для большинства соединений. Для некоторых аналитов степень извлечения оказалась ниже 20 %, что объясняется объясняться сильным химическим связыванием с компонентами торфяной почвы. Данный недостаток может быть скомпенсирован использованием матричной градуировки и высокой чувствительностью масс-спектрометра высокого разрешения.

Оценка пределов обнаружения и нижних пределов количественного определения была произведена с использованием 3σ и 10σ критериев (соотношение сигнал/шум). Затем полученные приблизительные значения концентраций были уточнены в результате нескольких повторяющихся анализов в концентрациях близких к ПКО. Достигнутые значения ПО и ПКО находились в диапазоне 0.01-32 мкг/кг (табл. 4).

Путём добавления в торфяную почву растворов различных концентраций были построены градуировочные зависимости. Полученные зависимости линейны в широком диапазоне с коэффициентом корреляции ≥ 0.985 (табл. 5).

Таблица 5 – Пределы обнаружения аналитов и характеристики градуировочных зависимостей (y=ax) для ТД-ГХ-МСВР анализа торфяной почвы

Название	ПО, мкг $кг^{-1}$	ПКО, мкг $кг^{-1}$	R^2	Линейный диапазон, мкг $кг^{-1}$	a
Пиридин	0.3	1.0	0.998	1.0-5000	0.8
Пиразин	0.2	0.7	0.998	0.7-3500	0.66
2-Метилпиридин	1.1	3.6	0.999	3.6-18000	0.62
ДМААН	7.0	23.4	0.999	23.4-117000	0.08
2,6-Диметилпиридин	3.0	10.0	0.990	10.0-50000	0.52
1-Метил-1Н-пиразол	0.2	0.8	0.996	0.8-4000	0.34
2-Метилпиразин	0.4	1.2	0.999	1.2-6000	1.13
НДМА	2.8	9.4	0.999	9.4-47000	0.76
ДМФА	1.5	5.0	0.989	5.0-25000	0.68
2,3-Диметилпиразин	1.8	6.0	0.997	6.0-30000	2.64
2,4,6-Триметилпиридин	6.0	20.0	0.990	20.0-100000	1.1
МТ	1.2	4.0	0.989	4.0-20000	0.52
ДМГМк	14.6	48.8	0.985	48.8-244000	0.06
3,5-Диметилпиразол	10.0	33.3	0.988	33.3-166500	0.09
1Н-Имидазол	15.0	50.0	0.989	50.0-250000	0.05

В качестве реальных объектов для апробации разработанной методики использовались образцы торфа отобранные с места падения первой ступени ракеты-носителя и модельные образцы загрязненного ракетным топливом торфа, приготовленные в лабораторных условиях. Полученные данные (табл. 6) по компонентному составу и соотношению отдельных продуктов трансформации НДМГ в целом сходны для исследуемых образцов, однако имеющиеся различия свидетельствуют о существенном влиянии на протекание процессов трансформации внешних условий.

Таблица 6 – Концентрации аналитов в реальных объектах

№	Компонент	Концентрация, мкг/кг	
		Модельный образец	Торф с места падения 1 ступени
1	Пиридин	55±5	80±10
2	Пиразин	60±5	80±10
3	ДМАА	300±35	-
4	2,6-диметилпиридин	-	-
5	1-метил-1Н-пиразол	800±50	300±30
6	3-метилпиридин	-	50±5
7	4-метилпиридин	-	-
8	N-НДМА	700±80	50±5
9	ДМФА	5800±280	1230±100
10	2,4,6-триметилпиридин	-	120±10
11	2,3,5-триметилпиридин	-	90±10
12	МТ	196100±1800	85610±950
13	ДМГМк	12620±1000	5000±500

Наибольшее содержание в обоих случаях наблюдалось для МТ, который является одним из самых стабильных продуктов трансформации и может выступать маркером загрязнения ракетным топливом.

В результате нецелевого скрининга методом ТД-ГХ-МСВР в исследуемых образцах дополнительно идентифицировано 96 и 17 азотсодержащих продуктов трансформации соответственно. Такое существенное различие компонентного состава обнаруженных соединений от образцов песчаной и суглинистой почв ещё раз подтверждает взаимосвязь путей трансформации НДМГ с изначальной концентрацией ракетного топлива, типом почвы и множеством других факторов.

Общая характеристика разработанных методик и сравнение с существующими подходами

Разработанный комплекс методик определения НДМГ, МГ и их продуктов трансформации в почвах методом ТД-ГХ-МС (табл. 7) отличаются высокой чувствительностью, широким линейным диапазоном, точностью и правильностью определения, простотой пробоподготовки, а также относительно малой

продолжительностью аналитического цикла за счет отсутствия стадий экстракции и концентрирования аналитов. Одним из главных преимуществ разработанных методик является их соответствие принципам «зеленой» аналитической химии (экологичность) благодаря отсутствию необходимости отбора, транспортировки и хранения больших количеств высокотоксичных проб, малому расходу опасных растворителей и реагентов, безопасности для оператора вследствие исключения дополнительных стадий ручной подготовки проб при использовании онлайн-термодесорбционного извлечения аналитов непосредственно в ТД-ГХ-МС системе.

Таблица 7 – Сравнение методик определения компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в почвах

Методика	Аналит	ПО, мкг $кг^{-1}$	Линейный диапазон	Правильность определения, %	Продолжительность анализа, мин	Экологичность по AGREE
ТД-ГХ-МС с дериватизацией	НДМГМГ	15; 12	1-10000 ПКО	74-98	20	0.63
ИХ-АД с паровой дистиляцией	НДМГ МГ	20;10	-	-	60	0.51
Кислотная экстракция, дериватизация 5-нитро-2-фуральдегидом, ВЭЖХ-ДМД	НДМГ МГ	3; 6	-	-	55	0.41
ТД-ГХ-МС/МС (песчаная почва)*	15 ПТ	0.3-7.8	1-1000 ПКО	75-100	45	0.77
ПФТФМЭ	21 ПТ	1-14	1-5000ПКО	65-150	30	0.73
ЖЭД+ГХ-МС/МС	7 ПТ	1.8-15	1-2500ПКО	71-112	42	0.43
ТД-ГХ-МС/МС (суглинистая почва)	15 ПТ	0.2-15	1-5000 ПКО	82-130	45	0.69
ТД-ГХ-МСВР (торфяная почва)	13 ПТ	0.01-32	1-10000 ПКО	80-100	45	0.66

*- Методики, разработанные в рамках диссертационного исследования

Для количественной характеристики экологичности разработанных методик использована методология AGREE, основанная на численной оценке 12 параметров (объём образца, использование токсичных растворителей, расход электричества и др.) по шкале от 0 (кодировка красным) до 1 (кодировка зеленым) и получении среднего арифметического всех значений как интегральной метрики (рис. 9).

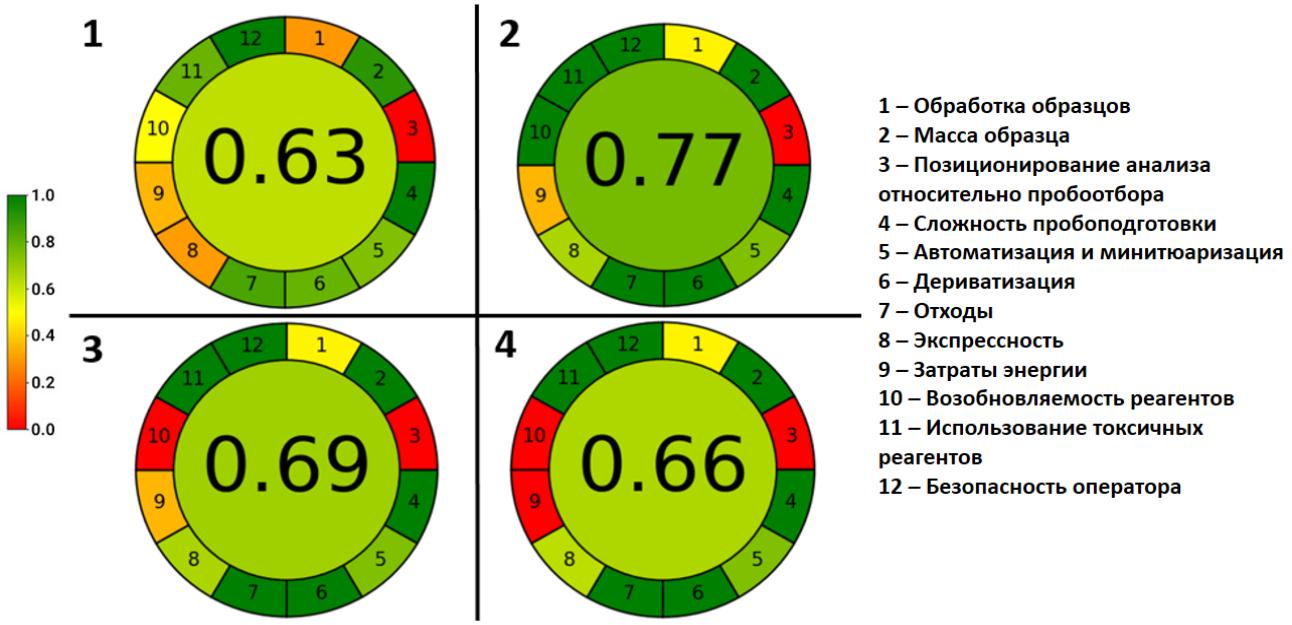


Рисунок 9 – Оценка экологичности методик на основе методологии AGREE, где 1-Дериватизация НДМГ и МГ с ТД-ГХ-МС анализом, 2,3-ТД-ГХ-МС/МС для определения продуктов трансформации в песчаной и суглинистой почве соответственно, 4- ТД-ГХ-МСВР для определения продуктов трансформации в торфяной почве

Полученные значения для четырех методик лежат в диапазоне 0.63-0.77, что отражает высокий уровень экологичности, существенно превосходящий результаты аналогичной оценки разработанных ранее подходов: ЖЖЭ-ГХ-МС (0.43) и ТФМЭ-ГХ-МС (0.73) для продуктов трансформации; ВЭЖХ-МС/МС (0.45) и ИХ-АД (0.51) для определения алкилгидразинов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан подход к прямой (in situ) дериватизации НДМГ и МГ в песчаных почвах для последующего термодесорбционного извлечения аналитов, включающий получение соответствующих гидразонов алифатических альдегидов, а также модификацию образца почвы добавкой гидроксида бария и хлорида калия для повышения эффективности термодесорбции. Оптимизация процедуры дериватизации и термодесорбции обеспечила достижение степени извлечения аналитов на уровне 70% при использовании пентаналя в качестве дериватизирующего агента. На этой основе разработана и валидирована ТД-ГХ-МСВР методика определения НДМГ и МГ в песчаных почвах, обеспечивающая определение НДМГ на уровне менее 0.5 ПДК (ПО = 12-15 мкг/кг). Методика апробирована при изучении динамики деградации НДМГ и МГ в песчаной почве, показано подчинение процесса кинетике реакций третьего порядка.

2. Предложены подходы к аналитическому термодесорбционному извлечению из почв различных типов широкого круга азотсодержащих продуктов

трансформации НДМГ различных классов. В случае песчаных почв высокую эффективность показала прямая термодесорбция (300 ºС, 30 мин) из интактного образца. Для преодоления проблемы сверхсильного удерживания предложено использование модификатора (KOH+KCl), обеспечивающего перевод аналитов в молекулярную форму и конкурирующего с ними за сорбционные центры на поверхности частиц почвы. Это позволило достичь степеней извлечения более 70% для большинства аналитов при температуре и продолжительности термодесорбции 200 ºС и 30 мин соответственно. Аналогичные условия в сочетании с использованием щелочного модификатора (гидроксид натрия) и двухстадийной термодесорбции с применением гидрофобных сорбционных ловушек являются оптимальными для анализа торфяных почв, отличающихся повышенной кислотностью и высоким содержанием влаги. Показана высокая устойчивость аналитов в предложенных условиях термодесорбции.

3. На основе предложенных подходов к термодесорбционному извлечению азотсодержащих соединений разработан и валидирован комплекс аналитических методик для определения 15 важнейших продуктов трансформации НДМГ в песчаных, суглинистых и торфяных болотных почвах методом ТД-ГХ-МС с пределами обнаружения аналитов от 0.01 до 32 мкг/кг. Высокая правильность (> 75%) воспроизводимость анализа достигнуты путем использования матрично-согласованной градуировки и изотопного внутреннего стандарта (пиридин-d5). Важным преимуществом разработанных методик является соответствие принципам зеленой аналитической химии благодаря малому объему отбираемых и перевозимых токсичных проб, простоте пробоподготовки, отсутствию необходимости использования токсичных растворителей.

4. Разработанные методики и подходы к ТД-ГХ-МС анализу почв успешно использованы для целевого определения 15 аналитов и нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ в реальных и модельных образцах почв, загрязненных ракетным топливом. Предположительно идентифицировано 165 азотсодержащих соединений, 108 из которых не были ранее известны как продукты трансформации ракетного топлива.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и входящих в белый список РЦНИ:

1. Popov, M.S. Direct quantification of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in sandy soil by thermal desorption gas chromatography – Tandem mass spectrometry / M. S. Popov, N.V. Ul’yanovskii, D.S. Kosyakov // Microchemical Journal– 2024. – V. 197. – 109833.
2. Popov, M.S. Analysis of nitrogen-containing rocket fuel transformation products in loamy soil by thermal desorption gas chromatography-tandem mass spectrometry / M. S. Popov, N.V. Ul’yanovskii, D.S. Kosyakov // Journal of Separation Science. – 2024. – V. 47. – No. 16. – 2400383.

3. Popov, M.S. In situ derivatization method for analysis of N,N-dimethylhydrazine and methylhydrazine in sandy soil by thermal desorption gas chromatography – mass spectrometry/ M. S. Popov, N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2025. – P. 1-16.

Публикации в материалах конференций:

1. Popov M.S. Thermal desorption gas chromatography – mass spectrometry determination and screening of toxic rocket fuel transformation products in sandy soils / M.S. Popov, N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov // Book of abstract XII International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry Petromass – 2022. – P. 33.
2. Popov M.S. Thermal Desorption Gas Chromatography – Mass Spectrometry Determination of Toxic Rocket Fuel Transformation Products in Soils / M. S. Popov, N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov // Book of abstract 21st European Meeting on Environmental Chemistry. Serbia, Novi Sad. – 2021. – P. 99.
3. Попов, М.С. Термодесорбционная газовая хроматография–масс-спектрометрия для скрининга и определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почвах / М. С. Попов, Н.В. Ульяновский, И.С., Д.С. Косяков // В книге: «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» тезисы докладов VI симпозиума с международным участием. Краснодар. – 2021. – С. 214.
4. Попов, М.С. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в песчаных почвах методом термодесорбционной хромато-масс-спектрометрии / М. С. Попов, Н.В. Ульяновский, И.С., Д.С. Косяков // В книге: «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием. Москва. – 2021. – С. 55.
5. Попов, М.С. Определение и скрининг азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в песчаных почвах методом термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии / М.С. Попов, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. Москва – 2022. – С. 40.
6. Попов, М.С. Определение и скрининг азотсодержащих продуктов трансформации 1,1- диметилгидразина в суглинистых почвах методом термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии / М.С. Попов, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков // В книге: «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» тезисы докладов X Всероссийской конференции с международным участием. Москва. – 2023. – С. 72.
7. Попов, М.С. Термодесорбционная газовая хроматография – масс-спектрометрия: новый подход к контролю загрязненности торфяных болотных почв продуктами трансформации ракетного топлива/ М.С. Попов, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, Э.О. Ульяновская // В книге: «XXII Менделеевский съезд» тезисы докладов Симпозиума по хроматографии. – 2024. – С. 4.

8. Попов, М.С. Определение метилгидразина и несимметричного диметилгидразина в песчаных почвах методом термодесорбционной газовой хромато-масс-спектрометрии / М.С. Попов, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский // XIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды Экоаналитика-2025. – 2025. – С. 101.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Ульяновскому Н.В., а также коллективу ЦКП НО «Арктика» за помощь в работе и поддержку.

Подписано в печать 15.10.2025. Формат 60×84/16
Усл. печ. л. 1,34. Тираж 100 экз. Заказ № 8979.

Отпечатано с готового оригинал-макета
В издательском доме им. В.Н. Булатова САФУ
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56