

*На правах рукописи*

*Ульяновский*

**Ульяновский Николай Валерьевич**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ  
ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДАМИ ТАНДЕМНОЙ  
ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Институте экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук и Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Боголицын Константин Григорьевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
**Буряк Алексей Константинович**  
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии  
кандидат химических наук  
**Родин Игорь Александрович**  
кафедра аналитической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет»**

Защита состоится 23 сентября 2015 г. в 15 ч 00 мин в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан “\_\_” июня 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

Моногорова О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Гидразин (Г) и его производные, такие как монометилгидразин (метилгидразин, МГ), 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) и др., широко используются в хозяйственной деятельности при производстве пластиков, красителей, гербицидов и лекарств. Одной из важнейших областей применения гидразинов является ракетно-космическая деятельность, в которой данные соединения используются как компоненты высокоэффективного ракетного топлива.

Являясь чрезвычайно токсичным веществом первого класса опасности и обладая способностью накапливаться в природных экосистемах, а также давать при разложении другие высокотоксичные и канцерогенные продукты, 1,1-диметилгидразин рассматривается как один из основных факторов, обуславливающих экологическую опасность ракетно-космической деятельности. Кроме районов падения, проблема воздействия на окружающую среду ракетного топлива характерна также для стартовых комплексов космодромов и прилегающих территорий вследствие возможности утечек и проливов топлива в процессе заправки ракет-носителей. В связи с этим, в настоящее время особую актуальность приобрели вопросы оценки воздействия на окружающую среду ракетно-космической деятельности и, как следствие, мониторинга содержания в природных объектах несимметричного диметилгидразина и продуктов его разложения.

Работы в этом направлении невозможны без надежных методов и методик идентификации загрязнителей и их количественного определения в следовых концентрациях.

В связи с этим, большое значение приобретает создание новых подходов, методов и методик для идентификации и определения высокотоксичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды с целью совершенствования системы экологического сопровождения ракетно-космической деятельности.

Одним из центральных направлений исследований в последнее время является внедрение масс-спектрометрических методов определения компонентов высокотоксичного ракетного топлива и родственных им соединений, характеризующихся низкими пределами обнаружения и малым уровнем матричных влияний.

Учитывая сложность таких объектов, как почвы с высоким содержанием органического вещества, в качестве наиболее перспективных можно рассматривать методы тандемной хроматомасс-спектрометрии, позволяющей проводить определение в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР), основанном на специфичности путей фрагментации аналитов и позволяющем радикально повысить как селективность, так и чувствительность анализа. Применение масс-спектрометров с тройными квадрупольными анализаторами открывает возможность проведения следового анализа с типичными пределами обнаружения на уровне мкг/л и ниже.

**Цель работы:** Разработка методов и подходов для эффективного, высокочувствительного и селективного определения в объектах окружающей среды несимметричного диметилгидразина и ряда продуктов его трансформации, основанных на применении тандемной хроматомасс-спектрометрии.

Для достижения поставленной цели требуется решить следующие основные задачи:

- Установление круга веществ, образующихся при контакте несимметричного диметилгидразина с почвами, основу которых составляют органические вещества, методом термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии;
- Изучение процессов ионизации электронами, ионизации электрораспылением, а также химической ионизации при атмосферном давлении 1,1-диметилгидразина и основных продуктов его трансформации, влияния условий хроматографического разделения на эффективность генерации ионов. Исследование процессов диссоциации аналитов, активированной соударениями, выбор ионных переходов для детектирования в режиме мониторинга заданных реакций;
- Разработка и апробация подхода к определению 1,1-диметилгидразина и основных продуктов его трансформации с использованием метода ионной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии;
- Разработка и апробация подхода к определению 1,1-диметилгидразина и основных продуктов его трансформации, основанного на сочетании разделения в режиме гидрофильной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием;
- Разработка и апробация подхода к определению основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина с использованием газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии;
- Разработка нового подхода к экспрессному и эффективному экстракционному извлечению подвижных форм продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв для последующего хроматомасс-спектрометрического определения.

**Научная новизна.** Определен круг веществ, образующихся при деградации 1,1-диметилгидразина в торфяных почвах, специфичных для районов падения отделяющихся частей ракет-носителей, расположенный на Севере РФ.

Изучены процессы диссоциации, активированной соударениями, 1,1-диметилгидразина и основных продуктов его трансформации.

Предложено сочетание метода ионохроматографического разделения с тандемным масс-спектрометрическим детектированием для высокочувствительного определения 1,1-диметилгидразина и семи продуктов его трансформации (нитрозодиметиламина, диметилформамида, диметилгидразида муравьиной кислоты, 1-метил-1-Н-1,2,4-триазола, метилгидразина, тетраметилтетразена и диметилгуанидина). Определены оптимальные условия анализа.

Предложено использование цвиттерионного сорбента для разделения НДМГ и родственных соединений в режиме гидрофильной хроматографии в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Установлены закономерности удерживания гидразинов и родственных соединений на гидрофильных неподвижных фазах, оптимизированы условия хроматомасс-спектрометрического анализа.

Предложено использование метода газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии для одновременного высокочувствительного определения круга

веществ, насчитывающего восемь компонентов (диметилгидразоны формальдегида, ацетальдегида, 2-фуральдегида, тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин, диметилформаид, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, диметилгидразид муравьиной кислоты), являющихся продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина. Предложено использование метода жидкость-жидкостной экстракции аналитов ацетонитрилом из природных вод с использованием техники высаливания в качестве пробоподготовки для ГХ-МС/МС определения продуктов трансформации НДМГ;

Предложен подход к экспрессному высокоэффективному извлечению подвижных форм основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв с использованием техники ускоренной экстракции субкритическим ацетонитрилом. Показана возможность сочетания данного подхода с анализом экстрактов методами тандемной хроматомасс-спектрометрии.

Предложенные методы и подходы применены для анализа реальных объектов – образцов торфяной болотной почвы и воды, отобранных в местах падения первых ступеней ракет-носителей. Показано, что в исследованных образцах среди продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина преобладают диметилформаид и 1-метил-1Н-1,2,4-триазол.

#### **Практическая значимость.**

Предложены способы одновременного определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации, характеризующиеся высокой чувствительностью и селективностью по сравнению с методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС. Предложенные подходы апробированы для анализа реальных объектов – образцов торфяной болотной почвы и воды.

Полученные данные по условиям масс-спектрометрического анализа гидразинов и поведению их в торфяных почвах могут быть использованы при разработке новых подходов к проведению экологического мониторинга территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности. Помимо этого, полученные результаты могут быть применены при проведении прикладных исследований и разработок, направленных на:

- организацию системы химического мониторинга обширных территорий (районов падения), используемых для приема отработанных частей ракет-носителей, содержащих высокотоксичное топливо;
- организацию контроля загрязнения объектов окружающей среды вблизи стартовых комплексов российских космодромов;
- организацию системы экспрессного контроля степени загрязнения окружающей среды при возникновении и ликвидации последствий аварийных ситуаций, связанных с разливами высокотоксичного ракетного топлива при его производстве, транспортировке и заправке ракет-носителей.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Результаты установления круга основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при попадании в почвы с высоким содержанием органических веществ методом газовой хроматомасс-спектрометрии с термодесорбционной системой ввода образцов;

2. Выбор условий совместного определения 1,1-диметилгидразина и семи продуктов его трансформации (нитрозодиметиламина, диметилформаида, диметилгидразида муравьиной кислоты, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, метилгидразина,

тетраметилтетразена и диметилгуанидина) методом ионной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием.

3. Закономерности хроматографического удерживания 1,1-диметилгидразина, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, метилгидразина, тетраметилтетразена и диметилгуанидина на цвиттерионном сорбенте в режиме гидрофильной хроматографии. Выбор условий одновременного определения данных компонентов методом гидрофильной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии;

4. Условия совместного определения диметилгидразонов формальдегида, ацетальдегида, 2-фуральдегида, тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, диметилгидразида муравьиной кислоты методом газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии;

5. Условия экстракционного извлечения подвижных форм диметилгидразонов формальдегида, ацетальдегида, 2-фуральдегида, тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, диметилгидразида муравьиной кислоты из почв субкритическим ацетонитрилом. Сочетание метода экстракции под давлением с тандемным хроматомасс-спектрометрическим анализом.

6. Результаты определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в реальных объектах.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на Международной конференции «29th International Symposium on Chromatography» (2012, Торунь, Польша), 2-ой Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (2013, Краснодар, Россия), Всероссийской конференции «Второй съезд аналитиков России» (2013, Москва, Россия), Всероссийской конференции с международным участием "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, Россия), Всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (2015, Самара, Россия).

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах и 6 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, шести глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 148 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 34 таблицы, в списке цитируемой литературы 158 источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В обзоре литературы, представленном в **первой главе**, описаны свойства 1,1-диметилгидразина, представлены основные механизмы и пути трансформации экотоксиканта при попадании в объекты окружающей среды. Дана характеристика поведения НДМГ в почвах, приведены современные представления о формах существования данного соединения в почвах, загрязненных высокотоксичным ракетным топливом. Систематизированы данные о круге веществ, образующихся при

деградации 1,1-диметилгидразина. Обобщена информация по способам определения гидразинов и основных продуктов их трансформации в различных природных объектах. Показана доминирующая роль в данном вопросе хроматографических методов. Особое внимание уделено сочетанию хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, характеризующееся большей чувствительностью и селективностью. Приведены данные об извлечении из почв соединений, являющихся продуктами деградации НДМГ. Отмечены достоинства и недостатки подходов к определению 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации. Показано отсутствие работ, посвященных применению тандемной хроматомасс-спектрометрии для высокочувствительного одновременного определения гидразинов и родственных им соединений, несмотря на бесспорную перспективность таких подходов.

Во **второй** главе перечислены аппаратура, материалы и реагенты, использованные в работе, приведено описание методики (техники) выполнения эксперимента. Использовали следующее оборудование: ВЭЖХ-МС/МС систему, состоящую из тандемного масс-спектрометра с тройным квадруполем LCMS-8030 (Shimadzu, Япония), оснащенного источниками электрораспылительной ионизации (**ЭРИ**) и химической ионизации при атмосферном давлении (**ХИАД**), а также жидкостного хроматографа LC-30 «Nexera»; ГХ-МС/МС систему, состоящую из тандемного масс-спектрометра с тройным квадруполем GC-MS 7000 и газового хроматографа 7890A (Agilent Technology, США), оснащенную источником ионизации электронами (**ИЭ**); ГХ-МС систему GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония), оснащенную термодесорбером TD-20; систему ускоренной экстракции субкритическими растворителями ASE 350 (Dionex, США).

Разделение проводили на хроматографических колонках: **1.** ВЭЖХ: Nucleosil 100-5 SA, 4,6×125 мм, 5 мкм (Macherey-Nagel, Германия), Nucleodur HILIC, 3×150 мм, 3 мкм (Macherey-Nagel, Германия), Luna HILIC, 3×150 мм, 3 мкм (Phenomenex, США), Asahipack NH2, 3×250 мм, 3 мкм (Shodex, Япония). **2.** ГХ: HP-5MS 60 м×0,32 мм (Agilent, США), HP-INNOWax 30 м×0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм (Agilent, США).

В качестве объектов исследования использовались: **I.** гуминовые кислоты, технические (Sigma-Aldrich); **II.** сульфатный лигнин; **III.** прокаленный речной песок; **IV.** незагрязненная ракетным топливом торфяная болотная почва; **V.** загрязненная торфяная почва, отобранная в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон»; образцы поверхностных вод торфяного болота, отобранные в районе падения первых ступеней ракет-носителей на незагрязненном участке (**VI**) и в эпицентре (**VII**) загрязнения; **VIII.** ракетное топливо (1,1-диметилгидразин), находившееся длительное время в контакте с воздухом; **IX.** водный раствор НДМГ с концентрацией 9 г/л, выдержанный 120 суток при комнатной температуре и доступе воздуха.

В **третьей** главе представлены результаты установления круга соединений, образующихся при контакте несимметричного диметилгидразина с почвами, основу которых составляют органические вещества. Принимая во внимание возможность протекания нежелательных побочных процессов, сопровождающихся распадом исходных и образованием других соединений, при использовании экстракционных методов для предварительного извлечения целевых компонентов нами предложен подход, заключающийся в десорбции аналитов из твердой фазы при повышенной

температуре в атмосфере гелия с последующим ГХ-МС анализом. Для оценки вклада каждой составляющей органической матрицы в процессах превращения и связывания НДМГ эксперименты проводились на образцах I, II и V. На рисунке 1 приведены примеры полученных хроматограмм разделения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина при контакте с торфом, лигнином и гуминовыми кислотами.

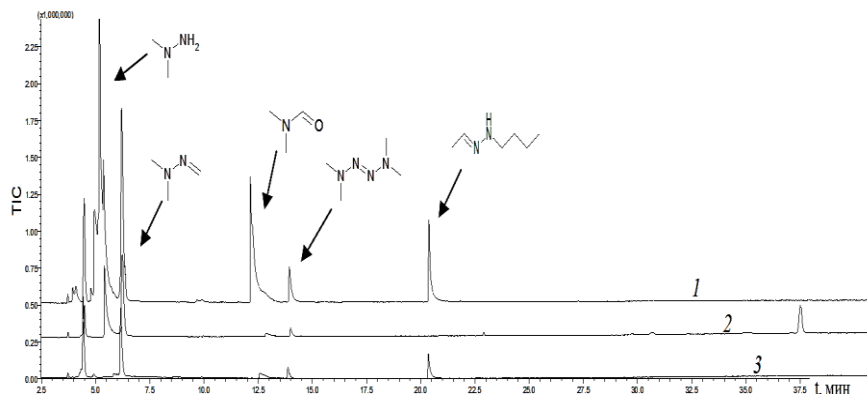


Рисунок 1 – Хроматограммы по полному ионному току (TIC) продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, извлекаемых при 50°C из торфа (1), лигнина (2) и гуминовых кислот (3).

Анализ полученных данных показывает, что в течение 24 часов после внесения НДМГ в исследуемые органические субстраты образуется широкий спектр продуктов трансформации, включающий 23 соединения, обнаруживаемых с индексом соответствия библиотечному масс-спектру не менее 80. Только одиннадцать из них идентичны компонентам, обнаруженным при исследовании почв с низким содержанием органического вещества. Все исследуемые образцы характеризуются относительным сходством в качественном составе идентифицированных веществ, что свидетельствует о близости механизмов трансформации НДМГ.

В качестве основного продукта превращений несимметричного диметилгидразина выступает диметилгидразон формальдегида. В случае торфа к основным продуктам можно отнести также алкиламины, N,N-диметилформаимид, бутилгидразон ацетальдегида. Среди неизвестных ранее продуктов обнаружен диметилгидразон 2-фуральдегида.

Исходя из полученных данных, для дальнейшей работы нами выбран круг компонентов, представленный на рисунке 2.

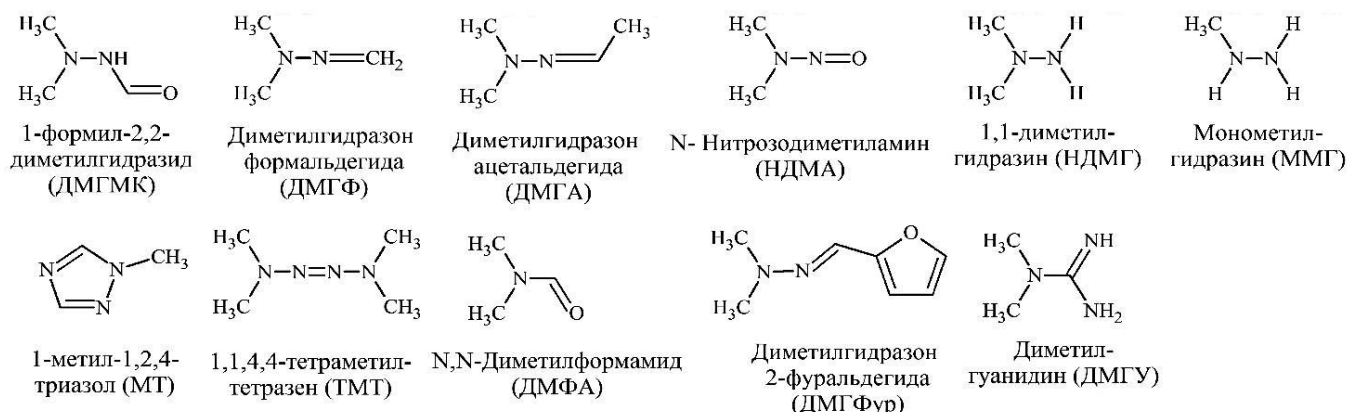


Рисунок 2 – Структурные формулы исследуемых соединений.

**Четвертая глава** посвящена выбору условий совместного определения 1,1-диметилгидразина и семи продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ, МГ, ТМТ и ДМГУ) методом ионной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Хроматографическое разделение



осуществляли в режиме ионной хроматографии (ИХ) на колонке с сульфокатионообменным сорбентом Nucleosil-100-5 SA с использованием в качестве элюента водного ацетатного буферного раствора с добавкой органического растворителя (ацетонитрил, метанол).

Изучена ионизация аналитов в условиях ионизации ЭРИ и ХИАД. Установлено, что преобладающими процессами при диссоциации аналитов, активированной соударениями, являются потеря метильных групп, отщепление аммиака (НДМГ, МГ, ДМГу), гидроксильной группы (НДМА), карбонильной группы (ДМФА), а в случае ТМТ и ДМГМК – разрыв одинарной и двойной связей между атомами азота. 1-метил-1,2,4-триазол подвергается разрушению с разрывом двух связей в кольце.

Выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы для каждого изучаемого соединения. Определены оптимальные параметры масс-спектрометрического детектирования (таблица 1).

Исследуемые соединения сильно различаются по удерживанию на сульфокатионообменном сорбенте и могут быть разделены на три группы: слабоудерживаемые (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК), среднеудерживаемые (МГ и НДМГ), а также сильноудерживаемые (ТМТ и ДМГу). При использовании в качестве подвижной фазы водного ацетатного буферного раствора тетраметилтетразен не может быть элюирован за приемлемое время.

Таблица 1. Параметры масс-спектрометрического детектирования в режиме МЗР.

Компонент	Молекулярная масса, Да	m/z ионов-предшественников, Да	m/z ионов-продуктов, Да	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.

Показано, что при применении в качестве добавки ацетонитрила наблюдается резкое снижение интенсивности сигналов хроматографических пиков в режиме мониторинга заданных реакций, за исключением ТМТ и ДМГу. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили с использованием в качестве элюента смеси метанола с ацетатным буферным раствором. Установлено, что наилучшие результаты наблюдаются при добавлении в подвижную фазу 25% метанола.

Исследовано влияние ионной силы в диапазоне 25 – 100 мМ. Установлено, что оптимальное значение составляет 50 ммоль/л. В диапазоне от 2,5 до 5,4 величина рН не оказывает радикального влияния на эффективность ионизации в источнике ионов, исключением является ТМТ, влияние рН на интенсивность сигнала которого обусловлено увеличением времени удерживания в кислых средах, что приводит к размыванию хроматографического пика. В связи с этим, для проведения хроматомасс-спектрометрического анализа рекомендуется следующий состав подвижной фазы: водный буферный раствор, содержащий 50 ммоль/л ацетата

аммония и 0,05% уксусной кислоты (рН 5,4) / метанол (75/25). Пример полученной хроматограммы стандартного раствора представлен на рисунке 3.

Установлено отсутствие существенных взаимных мешающих влияний определяемых соединений при ионизации электрораспылением.

Изучение стандартных растворов исследуемых соединений в широком диапазоне концентраций (3-4 порядка) показало соблюдение линейности градуировочной зависимости для всех компонентов, описываемой уравнением зависимости площади пика от концентрации вида  $y=ax$  с коэффициентом корреляции ( $r^2$ ) более 0,995 (таблица 2). Определены пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО).

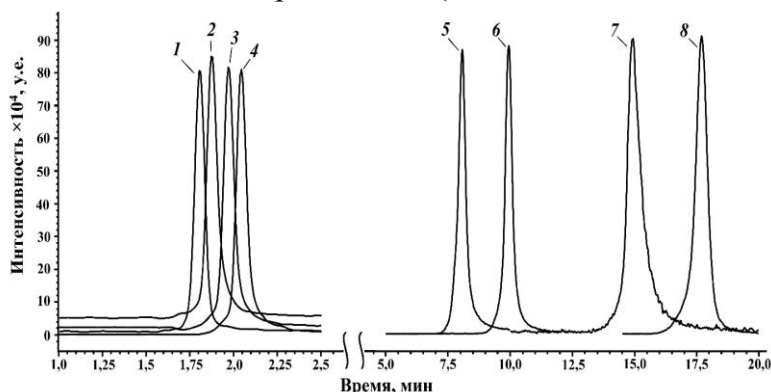


Рисунок 3 - Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений (концентрация всех компонентов 10 мг/л, ДМГМК, ТМТ и ДМГу – 0,5 мг/л) с добавкой 25% метанола в подвижную фазу, где 1 – ДМГМК, 2 – НДМА, 3 – ДМФА, 4 – МТ, 5 – МГ, 6 – НДМГ, 7 – ТМТ, 8 - ДМГу

Таблица 2. Параметры градуировочных зависимостей, пределы обнаружения и определения аналитов методом ИХ-МС/МС.

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

Методом «введено-найдено» установлено отсутствие матричных интерференций в источнике ионов. При этом погрешность составляет не более 14% как для относительно высоких концентраций несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации, так и для содержаний, близких к нижнему пределу определения.

Для апробации разработанного подхода на реальном объекте был проанализирован кислотный экстракт торфяной почвы (образец V), отобранной в месте падения ракеты-носителя (рисунок 4).

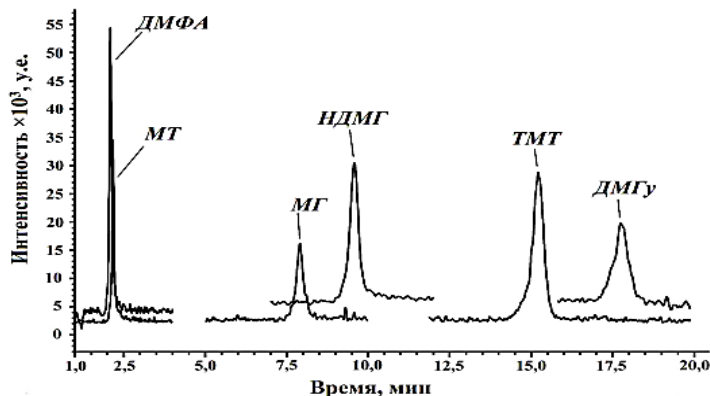


Рисунок 4 – Хроматограмма кислотного экстракта почвы с места падения первой ступени ракеты-носителя.

Установлено, что содержание в почве 1,1-диметилгидразина (2,96 мг/кг) в 30 раз превышает уровень

ПДК. Основными продуктами трансформации НДМГ являются МГ (1,1 мг/кг), ДМФА (0,64мг/кг), МТ (0,3 мг/кг) и ТМТ (0,1 мг/кг). ДМГУ присутствует в почве в следовых количествах (0,8 мкг/кг). Погрешность анализа, рассчитанная на основе пяти параллельных определений при уровне доверительной вероятности 0,95, не превысила 17%.

**Пятая глава** диссертации посвящена разработке подхода к одновременному определению НДМГ и шести продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГУ, МГ и ТМТ) методом гидрофильной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии (**HILIC-MS/MS**). Гидрофильная хроматография успешно применяется для полярных соединений, отличается высокой совместимостью с масс-спектрометрическим детектированием за счет применения высоких концентраций органических растворителей и представляет перспективную альтернативу ионной хроматографии.

Проведена оценка возможности разделения аналитов на различных типах неподвижных фаз: Luna HILIC (полиолевая привитая фаза), Asahipak NH2 (аминофаза), а также Nucleodur HILIC (цвиттерионный сорбент основе силикагеля, содержащий в привитой бетаиновой фазе комбинацию внутреннего катиона триалкиламмония и наружной отрицательно заряженной сульфогруппы, разделенных тремя метиленовыми группировками). Установлено, что только цвиттерионный сорбент демонстрирует приемлемое удерживание для гидразинов ( $k' > 1$ ).

Применение спиртов (метиловый, изопропиловый) как органических компонентов элюента не позволяет добиться хроматографического разделения аналитов, компоненты элюируются с фронтом растворителя. Вследствие этого, в качестве элюента использовалась система ацетонитрил – водный формиатный буферный раствор.

Проведена оценка состава подвижной фазы на удерживание и разделение аналитов, варьировали содержание ацетонитрила в элюенте 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, напротив, характеризуются сильным удерживанием, а также резким возрастанием величин  $k'$  при увеличении содержания органического растворителя в элюенте (рисунок 5). Примечательно, что элюирование этих соединений происходит в обратном порядке по сравнению с ионохроматографическим разделением и коррелирует с наличием в структуре молекул гидрофобных групп. Это отражает определяющий вклад в механизм удерживания неионообменных взаимодействий (распределение аналитов между водной стационарной и неводной подвижной фазами).

Содержание органического растворителя в элюенте оказывает сильное влияние на чувствительность масс-спектрометрического детектирования. При увеличении доли ацетонитрила интенсивность хроматографических пиков снижается (исключением является ТМТ). При этом эффективность генерации ионов-предшественников падает не для всех соединений, что отражается на зависимостях площадей пиков от доли ацетонитрила в элюенте.

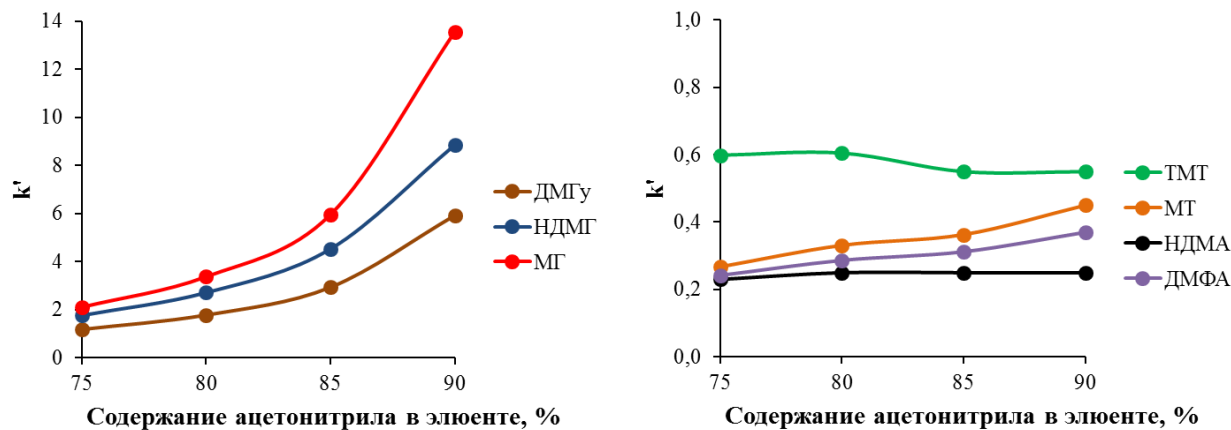


Рисунок 5 – Зависимость факторов удерживания определяемых компонентов от содержания ацетонитрила в элюенте.

Это свидетельствует о том, что положительное влияние добавок ацетонитрила на процесс электрораспыления в источнике ионов преобладает по отношению к подавлению ионизации апротонным растворителем. В связи с этим, основным фактором, определяющим понижение чувствительности метода с увеличением содержания органического компонента подвижной фазы, является размывание хроматографических зон. Учитывая данные, представленные на рисунке 6, в качестве оптимального состава элюента можно принять содержание ацетонитрила в диапазоне 75-85%, являющееся компромиссом между качеством хроматографического разделения и эффективностью генерации родительских ионов. Дальнейшее изучение влияния состава элюента проводилось при соотношении ацетонитрил : водный буферный раствор, равном 80:20.

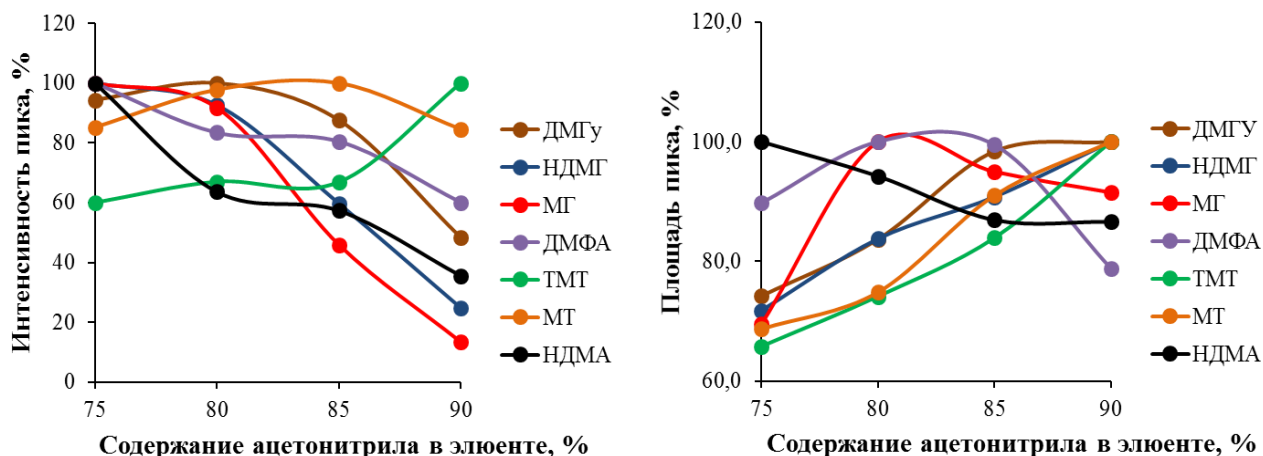


Рисунок 6 – Влияние состава подвижной фазы на интенсивность (слева) и площадь (справа) хроматографических пиков исследуемых соединений, полученных в режиме МЗР.

Изучено влияние pH в диапазоне 2,5 – 6,2. Установлено, что удерживание ДМФА, HDMA и MT не зависит от величины pH. TMT характеризуется слабым удерживанием на сорбенте (рисунок 7), однако использование pH менее 3,5 позволяет повысить величину k' до значения 0,65 и, таким образом, снизить вероятность интерференций в ионном источнике со стороны неудерживаемых на неподвижной фазе компонентов при анализе сложных матриц.

Факторы удерживания остальных компонентов практически линейно возрастают с увеличением pH. Это отражает вклад ионообменных взаимодействий

катионов алкилгидразинов и диметилгуанидина с сульфогруппами сорбента, подавление диссоциации которых в кислых средах ведет к снижению времен удерживания. При значениях pH 4 и выше наблюдается существенное размывание хроматографических пиков ДМГу, МГ и НДМГ, которое может быть связано как с появлением в растворе их молекулярных форм, так и взаимодействиями с активными центрами сорбента.

Использование масс-спектрометрического режима регистрации положительно заряженных ионов обуславливает благоприятное влияние добавок кислоты на чувствительность детектирования (рисунок 8). Для всех исследуемых аналитов наблюдается резкое возрастание как высот хроматографических пиков, так и их площадей при снижении pH от 4 до 2,5 вследствие роста эффективности протонирования в источнике ионов.

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

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

Для достижения полного разделения компонентов и снижения продолжительности хроматографического анализа был подобран профиль градиентного элюирования, позволяющий проводить анализ менее чем за 10 минут.

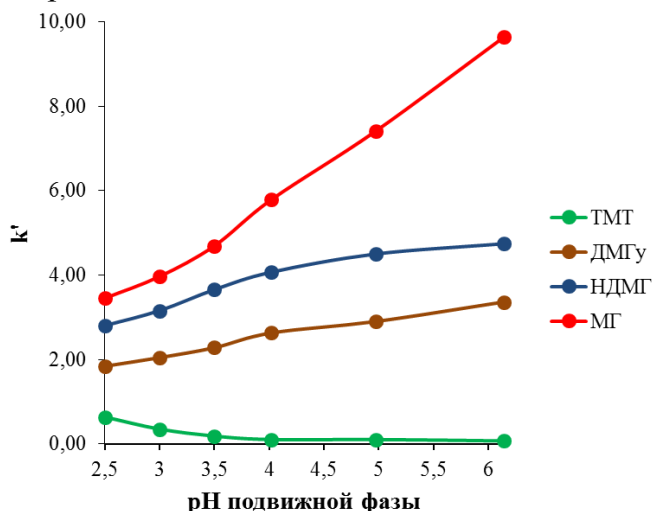


Рисунок 7 – Зависимость факторов удерживания определяемых компонентов от pH элюента при соотношении ацетонитрил : вода равном 80:20.

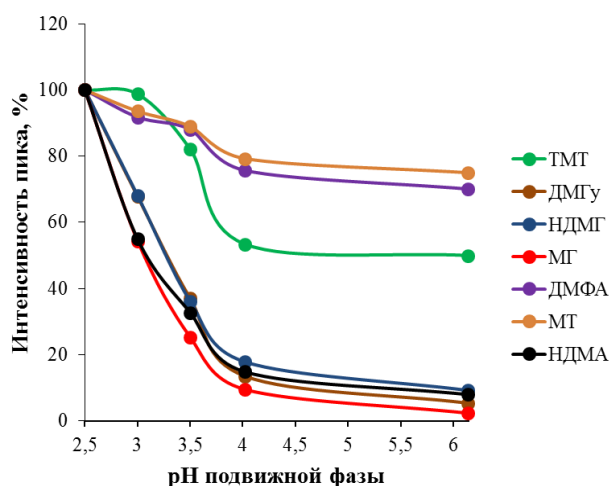


Рисунок 8 – Влияние pH подвижной фазы на интенсивность хроматографических пиков исследуемых соединений, полученных в режиме МЗР.

Уравновешивание колонки после использования градиента не требует больших затрат времени и занимает не более 5 минут. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений представлена на рисунке 9.

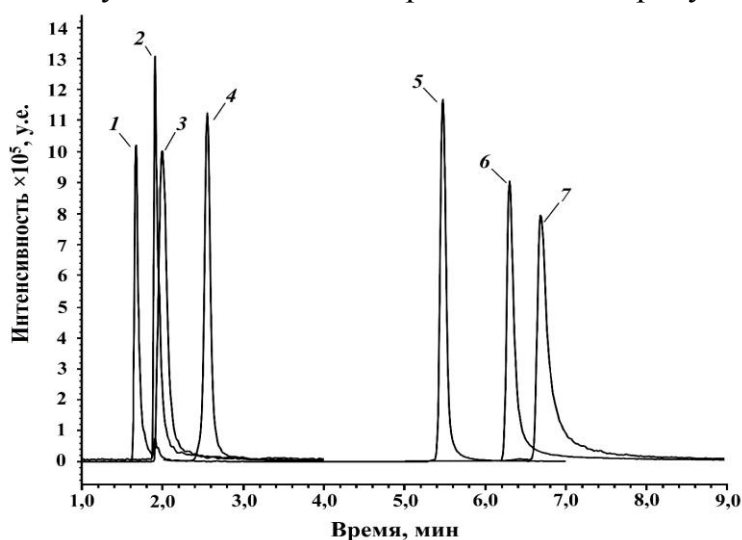


Рисунок 9 – Хроматограмма стандартного раствора исследуемых соединений с концентрацией каждого компонента 10 мг/л (ТМТ 0,5 мг/л и ДМГу 0,05 мг/л), где 1 - НДМА, 2 - ДМФА, 3 - МТ, 4 – ТМТ, 5 – ДМГу, 6 – НДМГ, 7 – МГ. Программа градиента: 0-2 мин 85% ацетонитрила, со 2 по 5 мин снижение доли ацетонитрила до 75%, 5-7 мин 75% ацетонитрила, с 7 по 8 мин повышение доли ацетонитрила до 85%.

Учитывая чувствительность гидрофильной хроматографии к растворителю вводимого образца, проведена оценка возможности ввода исследуемых растворов в следующих растворителях: ацетонитрил; вода; метанол; формиатный буферный раствор с рН 2,5 и 10; 1 М соляная кислота

Установлено, что предпочтительным является применение ацетонитрила, имеющего наименьшую элюирующую силу. Применение метанола, воды и водных буферных растворов вызывает искажение формы хроматографических пиков, особенно для слабоудерживаемых компонентов.

Показано соблюдение линейности градуировочных зависимостей для всех исследуемых компонентов в широком диапазоне концентраций (3-4 порядка) с коэффициентом корреляции ( $r^2$ ) более 0,995, рассчитаны ПО и ПКО (таблица 3).

Таблица 3. Параметры градуировочных зависимостей площадей пиков от концентрации вида  $y=a \times x$ , пределы обнаружения и определения.

Соединение	Диапазон концентраций, нг/мл	a	$r^2$	ПО, нг/мл	ПКО, нг/мл
МТ	20-10000	50865	0,997	7	20
ТМТ	1-1000	519562	0,999	0,3	1,0
ДМФА	20-10000	85616	0,999	7	20
НДМА	20-10000	13091	0,998	6	20
ДМГу	0,1-1000	4231663	0,998	0,02	0,1
НДМГ	10-10000	718027	0,997	2	10
МГ	20-10000	224765	0,995	7	20

Полученные значения пределов обнаружения для 1-метил-1,2,4-триазола и диметилформамида в режиме гидрофильной хроматографии выше соответствующих величин для метода ИХ-МС/МС в 3-4 раза. Для остальных определяемых компонентов, и особенно для 1,1-диметилгидразина, тетраметил-2-тетразена и метилгидразина, достигаемая чувствительность анализа в 2-7 раз выше.

Важным преимуществом применения гидрофильной хроматографии является существенное снижение времени анализа: определение НДМГ и продуктов его трансформации происходит в два раза быстрее по сравнению с ИХ при существенно большей эффективности разделения.

В **шестой главе** представлены результаты разработки подхода к определению восьми основных продуктов трансформации НДМГ (ДМГФ, ДМГА, ДМГФур, ТМТ, НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ) с использованием метода газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии. Необходимость применения метода ГХ-МС/МС диктуется слабым удерживанием некоторых соединений и, особенно, диметилгидразонов на ионообменных и гидрофильных неподвижных фазах, а также возможностью деградации аналитов в ходе определения методом ВЭЖХ.

Проведена оптимизация параметров тандемного масс-спектрометрического детектирования. Получены спектры ионизации электронами для каждого компонента. Исследуемые соединения характеризуются максимальной интенсивностью молекулярного иона ( $M^+$ ), исключение составляет диметилгидразид муравьиной кислоты, в спектре которого наиболее интенсивный пик дает фрагмент, полученный отщеплением альдегидной группы от  $M^+$ . Ионы, дающие наиболее интенсивные сигналы в масс-спектре, использовались в качестве ионов-предшественников при определении аналитов в режиме мониторинга заданных реакций.

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

Выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы, оптимизирована энергия соударений для достижения максимальной интенсивности сигналов в режиме МЗР (таблица 4).

Таблица 4. Параметры масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме мониторинга заданных реакций.

Соединение	Ион-предшественник, m/z	Ион - продукт, m/z	Энергия соударений, эВ	Соотношение интенсивностей ионных переходов
ДМГФ	72	71 (57) <sup>a</sup>	10 (10)	1,47
ДМГА	86	71 (44)	10 (10)	1,04
ТМТ	116	44 (72)	7 (3)	2,47
НДМА	74	44 (42)	5 (20)	2,57
ДМФА	73	44 (58)	5 (5)	4,15
МТ	83	56 (28)	5 (20)	3,55
ДМГМК	59	44 (29)	10 (20)	1,58
ДМГФур	138	95 (81)	10 (10)	1,34

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

Подобраны условия хроматографического разделения, параметры ввода образцов и тип используемого лайнера. Изучено влияние растворителя пробы на времена удерживания компонентов, интенсивность и форму хроматографических пиков, а также на эффективность разделения аналитов. Показано, что наилучшие результаты могут быть достигнуты при применении ацетонитрила, обладающего оптимальной температурой кипения. Пример полученной хроматограммы представлен на рисунке 10.

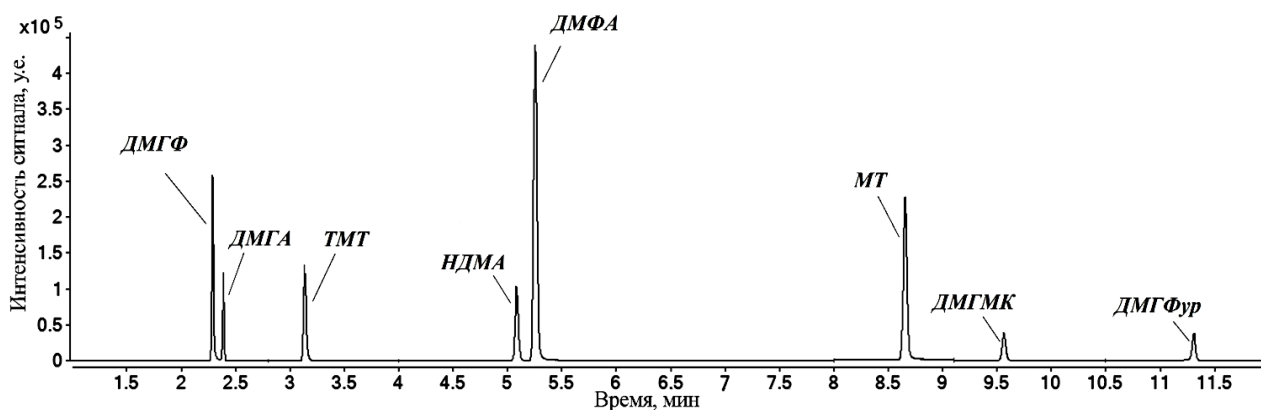


Рисунок 10 - Хроматограмма стандартного раствора исследуемых компонентов (20 мкг/мл) в режиме мониторинга заданных реакций.

Показано соблюдение линейности градуировочных зависимостей площадей пиков от концентрации вида  $y=a \cdot x$  в диапазоне 0,01–20 мг/л, определены величины ПО и ПКО (таблица 5). Установлено, что даже тысячекратный избыток 1,1-диметилгидразина в пробе не мешает определению целевых компонентов (по результатам анализа образцов VIII и IX).

Таблица 5. Метрологические характеристики определения продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МС/МС.

Соединение	$t_R$ , мин	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	$a$	$r^2$
DMGF	2,3	0,3	1	137103	0,991
DMGA	2,4	0,5	2	26749	0,993
TMT	3,2	0,5	2	160880	0,990
NDMA	5,1	0,3	1	154572	0,992
DMFA	5,3	0,9	3	292737	0,993
MT	8,7	0,4	1	363193	0,997
DMGMK	9,6	2	7	52931	0,994
DMGFur	11,3	2	7	18342	0,991

Учитывая отрицательное влияние воды на разделение аналитов при анализе реальных образцов необходима смена растворителя. Для решения этой задачи использован подход, основанный на экстракции аналитов ацетонитрилом из насыщенного солевого раствора. С использованием метода «введено-найдено» при анализе природной воды (VI) на двух уровнях концентраций установлено, что при объемном соотношении органического растворителя и воды, равном 2:1, позволяет достичь степени извлечения для всех исследуемых соединений более 60% (таблица 6). Существенно завышенная степень извлечения DMGFur может объясняться присутствием в воде болота следовых количеств фурфурола, способного образовываться в процессе торфообразования и гумификации при деградации полисахаридов растений.

Анализ экстракта образца воды (рисунок 11), отобранной из эпицентра падения отработанной первой ступени ракеты-носителя (VII), показал присутствие в образцах двух основных компонентов – DMFA и MT с концентрациями  $0,68 \pm 0,08$  и  $0,63 \pm 0,05$  мг/л соответственно. Обнаруживается также DMGF, присутствующий в следовых количествах ( $6,5 \pm 1,8$  мкг/л). Хроматограмма демонстрирует отсутствие мешающих влияний матрицы на определение выбранных аналитов.



Таблица 6. Эффективность экстракции аналитов из воды торфяного болота на низком уровне концентраций ацетонитрилом (по данным трех параллельных определений на уровне доверительной вероятности 0,95).

Соединение	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Степень извлечения, %
ДМГФ	0,144	0,130 ± 0,014	90 ± 10
ДМГА	0,185	0,110 ± 0,020	59 ± 11
ТМТ	0,100	0,114 ± 0,008	114 ± 8
НДМА	0,100	0,100 ± 0,016	100 ± 16
ДМФА	0,253	0,220 ± 0,037	87 ± 15
МТ	0,116	0,090 ± 0,016	78 ± 14
ДМГМК	0,094	0,060 ± 0,009	64 ± 10
ДМГФур	0,144	0,230 ± 0,020	160 ± 16

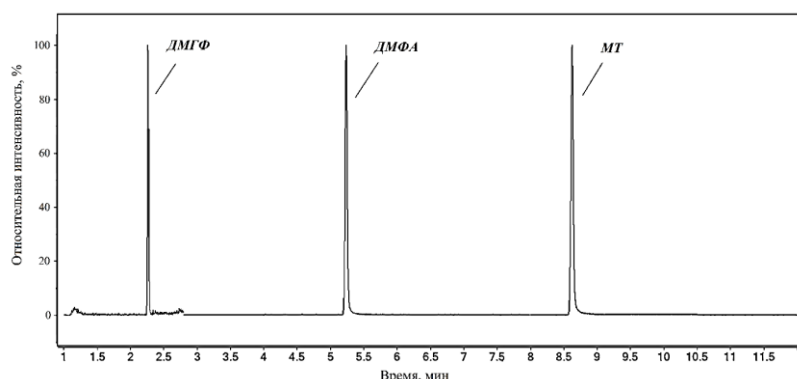


Рисунок 11 - Хроматограмма ацетонитрильного экстракта образца поверхностной воды торфяного болота с места падения ракеты-носителя (интенсивности ионных переходов нормализованы).

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

Седьмая глава диссертации посвящена разработке процедуры пробоподготовки для анализа образцов почв при определении подвижных форм

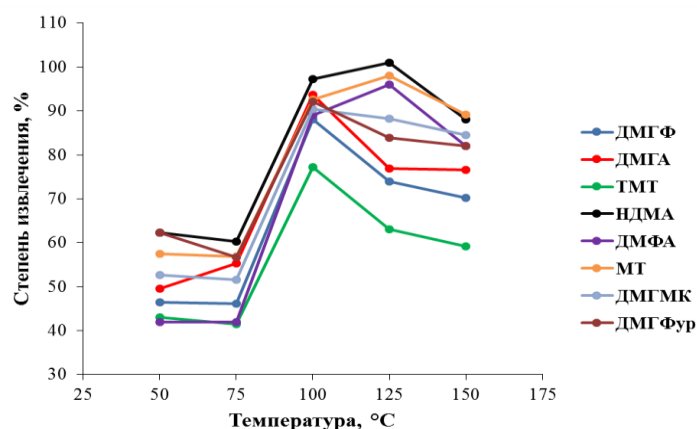


Рисунок 12 – Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ из песчаной почвы от температуры экстракции.

восьми основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина (ДМГФ, ДМГА, ТМТ, НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК и ДМГФур) методом ГХ-МС/МС. Предложен подход, основанный на ускоренной экстракции из почв субкритическим ацетонитрилом (ASE). Оптимизацию процедуры экстракции проводили на двух образцах почв: песчаной (III) и торфяной (IV). Установлено, что при достижении температуры

выше температуры кипения экстрагента эффективность экстракции резко возрастает

(рисунок 12). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода компонентов, что объясняется деградацией продуктов трансформации НДМГ при повышенной температуре. Установлено, что максимальные степени извлечения (более 80%) аналитов достигаются при использовании 2 циклов экстракции при температуре 100°C и давлении 100 атм.

Показано, что влажность образца не оказывает радикального влияния на проведение процесса экстракции.

Эффективное извлечение аналитов из торфяных болотных почв возможно лишь в щелочной среде, обеспечивающей нейтрализацию кислых групп органической матрицы и предотвращающей протекание процессов гидролиза гидразонов, а также связывания высокоосновных соединений с гуминовыми веществами по типу реакций образования солей. Для решения данной задачи использованы добавки гидроксида бария, характеризующегося низкой растворимостью, а также способностью прочно связываться с гуминовыми кислотами. Установлено, что максимальная степень извлечения (75-120%) из торфяной почвы достигается при соотношении  $Ba(OH)_2 \times 8H_2O$  и абсолютно сухого вещества торфяной почвы равном 2,5.

Проведено сравнение эффективности разработанного подхода с известными в литературе ультразвуковой экстракцией и экстракцией по Сокслету. Обработку ультразвуком проводили в течение 30 мин, при этом в качестве экстрагента применялся ацетонитрил (УЗ-1), ацетонитрил с добавкой 10% воды (УЗ-2), а также 10% воды в ацетонитриле с добавкой гидроксида бария к образцу торфа, соотношение щелочь:торф составляло 2,5:1 (УЗ-3). Экстракцию по Сокслету проводили ацетонитрилом (Сокслет-1) и метанолом (Сокслет-2) в течение 6 часов, полученные экстракты сушили под вакуумом. Сухой остаток растворялся в ацетонитриле и вводился в хроматографическую систему. Показано, что применение экстракции под давлением позволяет достичь максимальных степеней извлечения для всех исследуемых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина (таблица 7).

Таблица 7. Результаты сравнения эффективности различных методов экстракции из торфяной почвы.

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

\* - компонент не обнаружен.

Сочетание субкритической экстракции с определением методом ГХ-МС/МС при анализе торфяных почв позволило достичь ПО и ПКО, представленных в таблице 8.

Проведена апробация разработанного подхода на образце торфяной болотной почвы, отобранной в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон» (образец V). Полученная хроматограмма представлена на рисунке 13.

Таблица 8. Метрологические характеристики процедуры определения продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве (по данным 7 параллельных определений уровне доверительной вероятности 0,95).

Компонент	ПО, мкг/кг а.с.в.	ПКО, мкг/кг а.с.в.	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

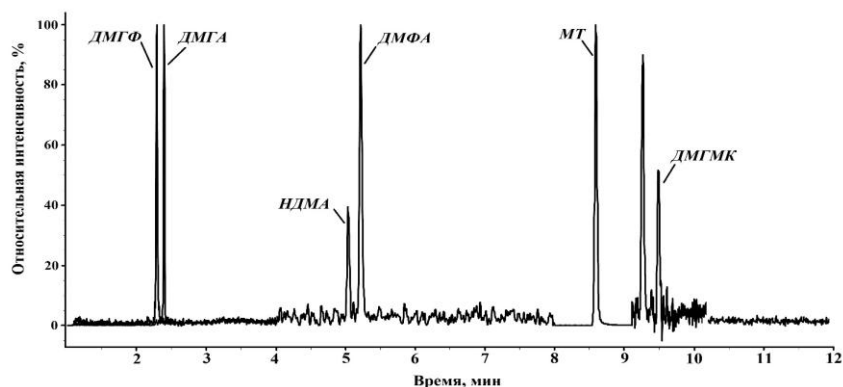


Рисунок 13 – Хроматограмма экстракта образца торфяной болотной почвы, отобранного в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон», полученного с использованием метода экстракции под давлением.

В экстракте обнаруживается шесть из восьми определяемых компонентов: ДМГФ, ДМГА, НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК.

Проведена оценка возможности сочетания разработанного подхода к извлечению продуктов трансформации НДМГ из почв с методами ИХ-МС/МС и НІІІС-МС/МС. Для этого экстракты, содержащие примесь щелочи, нейтрализовывали до рН в диапазоне 4 - 5 серной кислотой. После отделения осадка сульфата бария раствор вводили в хроматографическую систему. Пример хроматограммы, полученной в режиме НІІІС-МС/МС, представлен на рисунке 14.

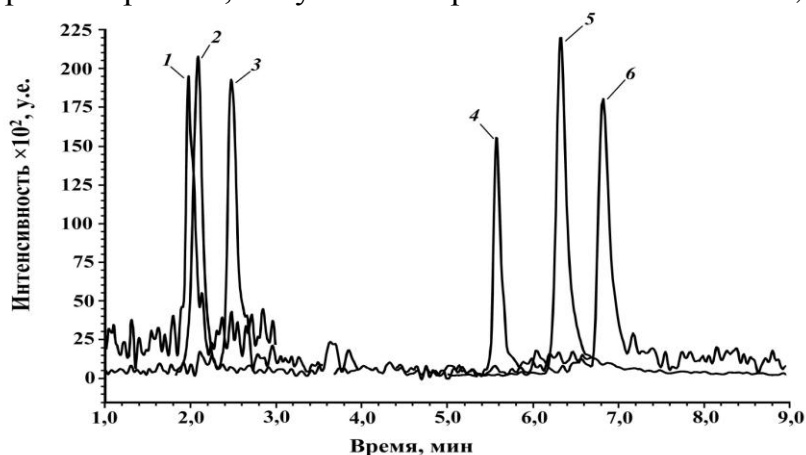


Рисунок 14 – Хроматограмма экстракта образца торфяной болотной почвы, отобранного в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон», полученного с использованием метода экстракции под давлением, в режиме НІІІС-МС/МС, где 1 – ДМФА, 2 – МТ, 3 – ТМТ, 4 – ДМГу, 5 – НДМГ, 6 – МГ.

Результаты определения представлены в таблице 9.

Показано, что результаты, полученные разными методами, отличаются незначительно, что является дополнительным подтверждением адекватности использованных подходов.

Таблица 9. Результаты определения НДМГ и продуктов его трансформации в экстракте образца V (n = 3, P = 0,95).

Компонент	Концентрация в образце почвы, мг/кг а.с.в.		
	ГХ-МС/МС	ИХ-МС/МС	НПИС-МС/МС
ДМГФ	1,0 ± 0,1	-*	-
ДМГА	2,1 ± 0,2	-	-
ТМТ	< 0,02	< 0,03	0,011 ± 0,001
НДМА	0,040 ± 0,003	< 0,34	< 0,17
ДМФА	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2
МТ	13,5 ± 1,5	16 ± 1	15 ± 1
ДМГМК	0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,01	-
ДМГФур	< 0,07	-	-
НДМГ	-	7,7 ± 0,9	8,6 ± 0,8
МГ	-	10 ± 1	10 ± 1
ДМГу	-	0,018 ± 0,001	0,025 ± 0,004

\* - компонент не определяется данным методом.

Таким образом, разработанный метод экстракции продуктов трансформации НДМГ субкритическим ацетонитрилом обеспечивает высокие степени извлечения, совместимость с хроматомасс-спектрометрическими методами определения и позволяет существенно сократить время пробоподготовки (до 30 мин).

## ВЫВОДЫ

**1.** Предложен подход для установления круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почвах, основанный на применении термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии. Показано, что в почвах с высоким содержанием органического вещества обнаруживается более двадцати компонентов.

**2.** Изучены процессы генерации ионов 1,1-диметилгидразина и основных продуктов его трансформации в режимах ионизации электрораспылением, химической ионизации при атмосферном давлении и ионизации электронами. Рассмотрены пути диссоциации, активированной соударениями, выбраны ионные переходы для всех исследуемых аналитов с целью детектирования в режиме мониторинга заданных реакций.

**3.** Предложен подход к одновременному определению 1,1-диметилгидразина, метилгидразина, диметилгуанидина, тетраметил-2-тетразена, диметилформамида, нитрозодиметиламина, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразида муравьиной кислоты, основанный на сочетании ионохроматографического разделения на сульфокатионообменном сорбенте с тандемным масс-спектрометрическим детектированием в режиме мониторинга заданных реакций. Изучено влияние на чувствительность масс-спектрометрического детектирования ионной силы подвижной фазы, рН, природы и концентрации органического модификатора. Достигнутые пределы обнаружения находятся в диапазоне 0,03-20 нг/мл, что на 1-2 порядка ниже по сравнению с методом ВЭЖХ-МС. Полученные значения пределов обнаружения для НДМГ и метилгидразина сопоставимы с характеристиками метода, основанного на использовании амперометрического детектирования, при существенно большей селективности определения.

**4.** Изучено поведение несимметричного диметилгидразина, метилгидразина, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена, диметилгуанидина,

нитрозодиметиламина, 1-метил-1,2,4-триазола, диметилформамида на цвиттерионном сорбенте для гидрофильной хроматографии. Изучено влияние ионной силы, рН и содержания ацетонитрила в элюенте на хроматографическое разделение аналитов, а также на интенсивность сигнала при детектировании в режиме мониторинга заданных реакций. Установлено, что оптимальное разделение компонентов достигается при использовании в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила с 25 мМ формиатным буферным раствором с рН равным 2,5 в соотношении 80:20 соответственно. Показана возможность применения градиентного элюирования. Использование гидрофильной хроматографии позволяет сократить в два раза время анализа и снизить пределы обнаружения для 1,1-диметилгидразина, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена и метилгидразина в 2-7 раз по сравнению с ионохроматографическим разделением с тандемным масс-спектрометрическим детектированием.

**5.** Предложен способ высокочувствительного одновременного определения в природных водах восьми основных продуктов окислительной трансформации 1,1-диметилгидразина, широко используемого в качестве ракетного топлива (диметилгидразона формальдегида, диметилгидразона ацетальдегида, диметилгидразона 2-фуральдегида, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена, N,N-диметилформамида, N-нитрозодиметиламина, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и 1-формил-2,2-диметилгидразида) методом газовой хроматографии - тандемной масс-спектрометрии. Оптимизированы параметры детектирования аналитов в режиме мониторинга заданных реакций, подобраны условия их эффективного разделения на полярной неподвижной фазе HP-INNOWAX. Достигнутые пределы обнаружения лежат в диапазоне 0,3–2,0 нг/мл, что на 1–2 порядка ниже, чем в методе ГХ-МС. Разработанные подходы апробированы при анализе реального объекта – поверхностной воды торфяного болота с высоким содержанием органических веществ, отобранной в месте падения первой ступени ракеты-носителя. Установлено, что среди исследуемых продуктов трансформации в природной воде преобладают N,N-диметилформамид и 1-метил-1Н-1,2,4-триазол.

**6.** Разработан способ экспрессного извлечения подвижных форм диметилгидразонов, тетраметил-2-тетразена, нитрозодиметиламина, диметилформамида, 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразида муравьиной кислоты из почв, заключающийся в экстракции субкритическим ацетонитрилом. Степени извлечения аналитов составляют не менее 75% при времени экстракции 30 мин. Сочетание предлагаемого подхода пробоподготовки с анализом методом газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии позволяет определять продукты трансформации НДМГ в почвах с пределами обнаружения от 9 до 70 мкг/кг при непосредственном вводе экстракта в хроматографическую систему.

#### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

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. *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.

3. *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. Vol. 94. № 12. P. 1254–1263.

4. *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.

5. *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.

6. *N.V. Ulyanovsky, D.S. Kosyakov, S.A. Pokryshkin, A. Yu. Kozhevnikov, K.G. Bogolitsyn.* GC-MS identification of 1,1-dimethylhydrazine decomposition products in peaty soils // *Abstract book of 29<sup>th</sup> International Symposium on Chromatography*, Torun, Poland, 9-13 September 2012. P. 513.

7. *Н.В. Ульяновский, С.А. Покрышкин, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын.* Идентификация продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива в торфяной почве методом хромато-масс-спектрометрии // *Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Экология и геологические изменения в окружающей среде северных регионов»*, Архангельск, Россия, 24-28 сентября 2012 г. С. 208.

8. *Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын.* Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методом тандемной хроматомасс-спектрометрии // *Материалы II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»*, Краснодар, Россия, 26 – 31 мая 2013 г. С. 133.

9. *Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, О.А. Шпигун.* Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методом гидрофильной высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Тезисы докладов «Второго съезда аналитиков России»*, Москва, Россия, 23-27 сентября 2013 г. С. 145.

10. *С.А. Покрышкин, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, О.А. Шпигун, Д.Е. Лахманов.* Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии // *Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»*, Краснодар, Россия, 28 сентября – 04 октября 2014 г. С. 244.

11. *Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, О.А. Шпигун.* Возможности жидкостной тандемной хроматомасс-спектрометрии для определения гидразинов и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды // *Самара, Россия, 24 – 30 мая 2015 г.* С. 246.

*Автор выражает искреннюю признательность к.х.н. Д.С. Косякову, коллективу ЦКП НО «Арктика» САФУ, а также д.х.н., профессору, члену-корреспонденту РАН О.А. Шигуну и д.х.н. А.Д. Смоленкову за помощь в проведении исследований и подготовке диссертационной работы.*