

Б.Н. КЕНЕСОВ

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОЧВАХ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ В СОЧЕТАНИИ С ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

Осуществлена идентификация летучих производных несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в почвах различного типа с использованием метода парофазного извлечения в сочетании с газовой хроматографией/масс-спектрометрией (ПФА/ГХ/МС). На основании хроматограмм, полученных при различных температурах и времени инкубации, определены оптимальные условия парофазного извлечения НДМГ и его производных из различных типов почв.

При развитии ракетно-космической деятельности, остро стоит проблема загрязнения значительных территорий Центрального Казахстана токсичными компонентами ракетного топлива, приводящая к ухудшению экологической ситуации в данном регионе [1].

В качестве топлива для ракетоносителей среднего и тяжелого классов, запускаемых с космодрома «Байконур», используется НДМГ (несимметричный диметилгидразин), являющийся веществом первого класса опасности.

Установлено [2], что НДМГ, попадая в окружающую среду, под воздействием окислителей

образует ряд производных. В связи с этим процессы трансформации НДМГ в окружающей среде стали объектом пристального внимания исследователей. Как известно хромато-масс-спектрометрические методы на сегодня позволяют наиболее достоверно идентифицировать продукты трансформации НДМГ.

Так, авторами [3] установлено наличие значительных концентраций 1-метил-1Н-1,2,4-триазола (до 100 мг/кг) в почвах, загрязненных НДМГ. Ранее [4] методом газовой ХМС установлено образование 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и других производных НДМГ в модельных образцах сор-

бентов и глины, обработанных 10% раствором НДМГ.

Российскими учеными [5-6] впервые исследованы процессы трансформации НДМГ в почвах и водно-почвенных суспензиях с использованием метода высокоеффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ/МС). Установлено образование значительного числа ранее неизвестных продуктов трансформации НДМГ, а также впервые показано, что длительное сохранение НДМГ в почвах вызвано образованием диметилгидразида муравьиной кислоты, который способен при определенных условиях трансформироваться обратно в НДМГ [7].

Целью данной работы было провести идентификацию продуктов трансформации НДМГ в различных типах почв методом ПФА/ГХ/МС, который основан на термическом извлечении летучих органических веществ из твердой матрицы с последующим отбором газовой фазы и вводом в газовый хроматограф, а также определить оптимальные условия парофазного извлечения НДМГ и его производных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и оборудование.** Несимметричный диметилгидразин 98% (Институт прикладной химии РАН, РФ), гелий марки «A» (Оренбург, РФ), сосуды (vial) объемом 20 мл с магнитными крышками и силиконовыми прокладками, микрощприц 10 мкл (Agilent), микрощприц 10 мкл (Hamilton), газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосamplerом CTC Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью проведения парофазного анализа (нагрев в инкубаторе с вращением, отбор газовой пробы в термостатированный газовый шприц с тефлоновым плунжером и возможностью продувки газом).

**Методика хроматографирования.** Для хроматографирования использовали следующие параметры: объем пробы 500 мкл, температура устройства для ввода пробы 130°C, режим ввода пробы – с делением потока 10:1, колонка HP-INNOWAX 30м x 0,25мм, толщина пленки 0,25 мкм, скорость газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин (постоянный поток), температура хроматографирования 40°C – 5 минут, 10°C/мин нагрев до 100°C –

7 минут, температура интерфейса МСД 240°C. Режим детектирования – полный ионный ток в диапазоне массовых чисел m/z 10-250. Идентификацию соединений проводили с использованием библиотек масс-спектров Wiley 7<sup>th</sup> edition и NIST'02 (общее количество спектров – более 550 тыс.).

**Методика парофазной экстракции.** Для парофазного извлечения НДМГ и его производных использовали следующие параметры: скорость вращения инкубатора – 250 об/мин, объем пробы 500 мкл, скорость отбора пробы – 100 мкл/с, скорость ввода пробы в испаритель – 500 мкл/с. Оптимальные температуру и время инкубации определяли экспериментально. Температуру термостата газового шприца устанавливали равной температуре инкубации для предотвращения конденсации веществ на стенах шприца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, эффективность извлечения веществ из твердой матрицы зависит от температуры и времени инкубации. Однако повышение температуры может приводить к частичной деструкции термически малоустойчивых веществ, что может привести к образованию новых веществ и искажению получаемых результатов. НДМГ, являясь сильным восстановителем и химически очень активным веществом, также термически малоустойчив. Поэтому наибольший интерес представляет изучение влияния температуры инкубации на эффективность парофазного извлечения НДМГ и его производных.

Для эксперимента были отобраны почвы различного типа (песок, средний и тяжелый суглинок, глина), а также измельченное стекло.

Твердые образцы массой 5 г помещали в сосуды (vial) объемом 20 мл, закрывали крышками, вводили 5 мкл НДМГ, выдерживали в течение 1 суток, после чего анализировали методом ПФА/ГХ/МС при варьировании температуры и времени инкубации.

При проведении экспериментов по изучению парофазного извлечения из стекла, на полученных в режиме регистрации полного ионного тока хроматограммах были идентифицированы НДМГ и такие его производные, как аммиак, диметиламин (DMA), trimetilгидразин (TMГ), пиридин и нитрозодиметиламин (НДМА). Кроме того, при более детальном изучении полученных хроматог-

Таблица 1. Влияние температуры инкубации на площади пиков НДМГ и его производных в стекле

Вещество	Площадь пика при температуре инкубации, млн. соуд.*сек			
	50°C	70°C	90°C	130°C
Аммиак	н/о	1,5	1,9	1,8
НДМГ (m/z 60)	96	200	210	205
ДМГФА (m/z 72)	2,6	9,2	11	12
ТМГ	н/о	5,6	7,0	6,8
ДМА	9,7	68	90	74
Пиридин	н/о	0,8	1,2	0,8
НДМА	н/о	1,9	1,9	1,7
TMA (m/z 58)	н/о	0,1	0,2	0,3

Таблица 2. Влияние температуры инкубации на площади пиков НДМГ и его производных в песке

Вещество	Площадь пика при температуре инкубации, млн. соуд.*сек				
	50°C	70°C	90°C	130°C	150°C
ТМГ	0,74	3,9	7,7	7,1	3,7
ДМГФА(m/z 72)	52	100	115	92	55
ДМГАА	32	135	160	87	18
НДМГ (m/z 60)	0,13	0,3	0,75	0,09	0,03
ТМА (m/z 58)	0,17	0,73	1,1	1,03	0,98
Диметиламиноацетонитрил	1,6	10	17	25	10,5
Метилгидразон ацетальдегида	н/о	н/о	4,7	11	8,9
Метанол (m/z 31)	2,2	12	14	16	17,6

Таблица 3. Влияние температуры инкубации на площади пиков производных НДМГ в тяжелом суглинке

Вещество	Площадь пика при температуре инкубации, млн. соуд.*сек				
	50°C	70°C	90°C	130°C	150°C
Метилформат	н/о	н/о	н/о	0,60	0,70
МП	н/о	н/о	н/о	н/о	0,99
ДМГФА (m/z 72)	0,08	1,8	4,0	8,9	12
Метанол (m/z 31)	0,27	4,7	9,0	16	17
TMA (m/z 58)	0,02	0,18	2,4	0,35	0,57

рамм и построении хроматограмм по выбранным ионам с массовыми числами m/z 58 и 72 были идентифицированы триметиламин (TMA) и диметилгидразон формальдегида (ДМГФА), соответственно. На хроматограмме по полному ионному току выявить данные соединения не удалось ввиду перекрывания пика диметиламина большим пиком воздуха, а также пика диметилгидразона формальдегида большим пиком НДМГ. Таким образом, для получения достоверных данных о влиянии температуры инкубации на площадь плохо разрешенных пиков, таких как диметиламин, НДМГ и диметилгидразон формальдегида, было решено проводить интегрирование хроматограмм, полученных при m/z 58, 60 и 72, соответственно. В таблице 1 приведены результаты интегрирования хроматограмм, полученных при различной температуре инкубации.

Из таблицы видно, что максимальные интенсивности сигнала наблюдаются при температуре инкубации 90°C для 6 из 8 обнаруженных соединений. Незначительное увеличение интенсивности сигнала при дальнейшем повышении температуры инкубации наблюдается только для триметиламина и диметилгидразона формальдегида при небольшом уменьшении сигналов остальных веществ, что можно объяснить увеличением скорости трансформации таких веществ, как НДМГ, диметиламин и триметилгидразин.

При изучении парофазного извлечения из песка, на полученных хроматограммах были идентифицированы такие производные НДМГ, как ацетальдегид, ТМГ, ДМГФА, диметилгидразон ацетальдегида (ДМГАА), 1-метил-1Н-пиразол (МП), 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТ), диметиламиноацетонитрил, НДМА и метилгидразон аце-

Таблица 4. Влияние температуры инкубации на площади пиков производных НДМГ в среднем суглинке

Вещество	Площадь пика при температуре инкубации, млн. соуд.*сек				
	50°C	70°C	90°C	130°C	150°C
НДМГ( <i>m/z</i> 60)	н/о	0,42	0,17	0,26	н/о
Метилформат	н/о	н/о	1,4	2,4	2,5
Формамид	н/о	н/о	0,584	1,2	1,5
ДМГАА	н/о	н/о	н/о	0,86	1,8
ДМГФА ( <i>m/z</i> 72)	0,55	4,0	24	39	50
Метанол ( <i>m/z</i> 31)	0,17	0,4	6,0	13	16
TMA ( <i>m/z</i> 58)	0,06	0,26	0,85	1,7	2,5

Таблица 5. Влияние температуры инкубации на площади пиков производных НДМГ в глине

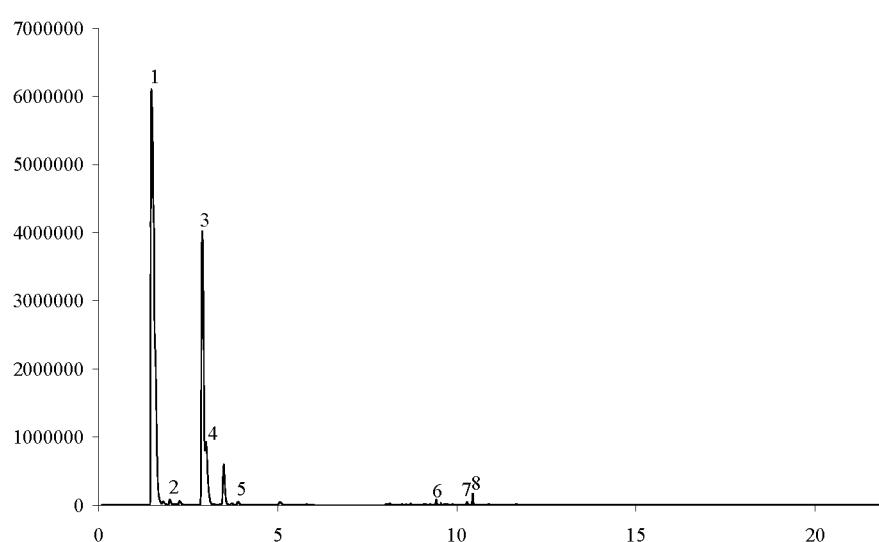
Вещество	Площадь пика при температуре инкубации, млн. соуд.*сек			
	70°C	90°C	130°C	150°C
ДМГАА	0,15	0,35	1,8	2,5
МП	н/о	н/о	0,44	1,9
ДМГФА ( <i>m/z</i> 72)	3,0	6,4	20	39
TMA( <i>m/z</i> 58)	0,13	0,16	0,34	0,58
Метилформат	0,19	0,46	1,1	1,5
Метанол ( <i>m/z</i> 31)	3,9	7,1	26	39

тальдегида (по полному ионному току), а также НДМГ, ТМА и метанол (при *m/z* 60, 58 и 31, соответственно). В таблице 2 приведены результаты интегрирования хроматограмм, полученных при различных температурах инкубации. Из таблицы следует, что максимальные интенсивности сигнала наблюдаются при температуре инкубации 90°C для всех обнаруженных соединений, кроме диметиламиноацетонитрила и метилгидразона ацетальдегида. Увеличение времени инкубации приводит к увеличению отклика триметиламина, а также появлению на хроматограмме пиков аммиака, DMA, МТ и МП. Появление аммиака и DMA может свидетельствовать о протекании процессов трансформации НДМГ.

При проведении исследований по парофазному извлечению НДМГ и его производных из тяжелого суглинка на полученных хроматограммах были идентифицированы такие производные НДМГ, как ацетальдегид, метилформат, ДМГФА, метанол, диметиламиноацетонитрил и МП (по полному ионному току), а также TMA (по иону *m/z* 58). В таблице 3 приведены результаты интегрирования хроматограмм, полученных при различных температурах инкубации. Из таблицы следует, что увеличение температуры инкубации до 150°C для всех обнаруженных соединений, кроме триметиламина, позволяет увеличить отклик. Стабильное увеличение отклика

большинства обнаруженных веществ можно объяснить отсутствием НДМГ, который является наиболее химически активным веществом. TMA подвергается деструкции при температурах выше 90°C, однако уменьшение его отклика не приводит к уменьшению откликов других веществ. Метилформат обнаруживается только при температуре инкубации выше 130 °C, а МП – только при 150°C. Для МП этот факт может быть объяснен его невысокой летучестью, а для метилформата – сильным средством к почве. Так же наличие метилформата можно объяснить трансформацией TMA, однако данная реакция в литературе неизвестна. Увеличение времени инкубации не дает существенного увеличения отклика обнаруженных веществ.

В экспериментах по изучению эффективности парофазного извлечения изучаемых веществ из среднего суглинка на полученных хроматограммах были идентифицированы НДМГ (по иону *m/z* 60) и такие его производные, как метилформат, ДМГФА, метанол, ДМГАА, формамид, диметиламиноацетонитрил и МП (по полному ионному току), а также TMA (по иону *m/z* 58). В таблице 4 приведены результаты интегрирования хроматограмм, полученных при различных температурах инкубации. Из таблицы следует, что увеличение температуры инкубации с 50 до 150°C приводит к увеличению отклика всех ис-



1 – воздух + триметиламин; 2 – метилформат; 3 – ДМГФА + НДМГ; 4 – метанол; 5 – диметилгидразон ацетальдегида; 6 – формамид; 7 - диметиламиноацетонитрил; 8 – 1-метил-1Н-пиразол

Рис. 1. Хроматограмма газовой фазы среднего суглинка (150 °C), загрязненного НДМГ

следуемых веществ, кроме НДМГ. Стабильное увеличение отклика большинства веществ можно объяснить довольно низким остаточным содержанием НДМГ, который, как уже говорилось, является наиболее химически активным веществом. Метилформат и формамид дают отклик только при температурах выше 70°C, а ДМГАА – выше 90°C. Уменьшение отклика НДМГ происходит при температурах выше 70°C. Увеличение времени инкубации приводит к уменьшению откликов всех изученных веществ, поэтому не рекомендуется.

При исследовании влияния условий парофазного извлечения НДМГ и его производных из глины на полученных хроматограммах были идентифицированы такие производные НДМГ, как метилформат, ДМГФА, метанол, ДМГАА и МП (польному ионному току), а также ТМА (по иону  $m/z$  58). В таблице 5 приведены результаты интегрирования хроматограмм, полученных при различных температурах инкубации. Из таблицы следует, что увеличение температуры инкубации до 150°C позволяет увеличить отклик всех обнаруженных соединений. Стабильное увеличение отклика большинства обнаруженных веществ можно объяснить отсутствием НДМГ, который, как известно, является наиболее химически активным веществом. Увеличение времени инкубации до 5 минут приводит к увеличению откликов всех изученных веществ на величину до 20%.

В результате исследования для всех изученных типов почв определены оптимальные параметры парофазного извлечения НДМГ и продуктов его трансформации. На рисунке представлена типичная хроматограмма ( $m/z$  10-250), получаемая при температуре инкубации 150°C (на примере среднего суглинка).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в стекле, песке, глине, тяжелом и среднем суглинках, загрязненных НДМГ, могут образовываться следующие его производные: триметиламин, ацетальдегид, триметилгидразин, диметиламин, метилформат, диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, метанол, формамид, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, диметиламиноацетонитрил, метилгидразон ацетальдегида, аммиак, пиридин и нитрозодиметиламин.

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальная температура парофазного извлечения НДМГ и его производных, обеспечивающая наибольший отклик при минимальных потерях за счет деструкции, из стекла и песка составляет 90°C при инкубации в течение 2 минут, для тяжелого и среднего суглинка – 150°C при инкубации в течение 2 минут, а для глины – 150°C при инкубации в течение 5 минут. Разработанный метод в дальнейшем будет использован для изучения кинетики трансформации

НДМГ в почвах с целью установления закономерностей и механизмов его трансформации в почвах, а также для проведения скрининговых анализов реальных образцов почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоног А.А., Жубатов Ж.К., Козловский В.А., Мухамеджанов Э.К., Мурзанова Р.С., Бариева Б.Ш., Магомадов А.М. Санитарно-гигиеническая характеристика и состояние здоровья жителей в населенных пунктах, прилегающих к территориям, подверженным воздействию космодрома «Байконур» // Вестник КазНУ. Серия Химическая. 2007. №5(49). С.22-25.
2. Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Прокураев Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. 1994. №9. С. 110-120

3. Kenessov B., Batyrbekova S., Nauryzbayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS Determination of 1-Methyl-1H-1,2,4-triazole in Soils Affected by Rocket Fuel Spills in Central Kazakhstan // Chromatographia. 2008. N. 5-6 (67). P. 421-424.

4. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянин А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1(2). С.147-152.

5. Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Исследование форм существования несимметричного диметилгид-

разина в почвах методами ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС // Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». Москва-Клязьма, 2007. С.44.

6. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. Достоверная идентификация продуктов разложения несимметричного диметилгидразина // Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». – Москва-Клязьма, 2008. – С. 36;

7. Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // Intern. J. of Env. An. Chem. 2007. V.87. № 5. P.351-359

#### Резюме

Симметриялы емес диметилгидразиннің үшқыш туындыларын топырақтың әртүрлі түрлерінен газды хроматография/масс-спектрометриямен үйлескен буфазалы бөлу (БФА/ГХ/МС) әдісімен анықтау орындалған. Әртүрлі температура мен инкубация уақыттарында алынған хроматограммалар негізінде СЕДМГ-мен оның туындыларын топырақтың әртүрлі түрлерінен буфазалы бөлудің қолайлы жағдайлары анықталған.

Центр физико-химических методов  
исследования и анализа  
Казахского национального  
университета им. аль-Фараби Поступила 17.07.2008 г.