ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1763–1768

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+543.51

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШУНГИТА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ

© 2023 г. А. В. Ульянов[a], К. Е. Полунин[a], И. А. Полунина[a], А. К. Буряк[a,*]

[a] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

******e-mail: akburyak@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.
После доработки 28.04.2023 г.
Принята к публикации 12.05.2023 г.

Методами хроматографии и масс-спектрометрии исследовано влияние состава шунгита на его взаимодействие с 1,1-диметилгидразином и продуктами его окислительной трансформации. Проведен качественный и количественный анализ соединений, содержащихся в водных растворах 1,1-диметилгидразина до и после его контакта с шунгитом, а также на поверхности шунгита с различным соотношением органических и неорганических компонентов в зависимости от времени контакта. Обнаружено, что состав шунгита влияет на продукты его взаимодействия с 1,1-диметилгидразином.

Ключевые слова: шунгит, 1,1-диметилгидразин, хроматография, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453723120294, **EDN:** RSJFCQ

ВВЕДЕНИЕ

Шунгит – уникальный минерал, в состав которого входят органические и неорганические компоненты. В зависимости от содержания углерода различают пять разновидностей шунгитовых пород, из которых наиболее ярко выраженной адсорбционной способностью обладает шунгит-III, содержащий 20–40% углерода [1]. Структура шунгитовых пород двухкаркасная: углерод образует проводящую матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных и других материалов. Замкнутые многослойные углеродные частицы (глобулы и ламели) объединены посредством менее организованного мостикового углерода. Углерод шунгита представляет особый тип некристаллического упорядочения атомов углерода, обладает способностью организовываться в различные дисперсные макро-, микро- и наноструктуры [2], способные повлиять на физико-химические процессы с его участием. Особенностями этого минерального сырья являются дешевизна и большие природные запасы, которые в основном сосредоточены в Карелии, химическая, биологическая и каталитическая активность, позволяющая использовать шунгит в качестве сорбента для очистки сточных вод и почвы от несимметричного диметилгидразина (НДМГ) [1–6]. НДМГ является мобильным токсикантом, он обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, смешивается с водой, нефтепродуктами и органическими растворителями, мигрирует по различным объектам окружающей среды [7]. Адсорбционные методы широко практикуются при очистке экосистем от НДМГ, но использование активированного и древесного угля, торфа, сланцев и кокса, глины и алюмосиликатов оказалось недостаточно эффективным вследствие самопроизвольной десорбции НДМГ при изменении условий окружающей среды [5–7]. К тому же большинство применяемых сорбентов имеют ограниченную сырьевую базу и сравнительно высокую стоимость.

Цель данной работы – изучение влияния состава шунгита, концентрации его органических и неорганических компонентов на характер его взаимодействия с НДМГ и продуктами его окислительной трансформации. В дальнейшем это позволит оптимизировать состав шунгитового материала, используемого в фильтрах, мембранных сорбентах и композиционных материалах различного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минеральный шунгит, взятый для исследования (образец № 1), представлял собой порошок черного цвета с удельной поверхностью $S_{уд}$ = = 2 $м^2 г^{-1}$ (определенной по низкотемпературной адсорбции азота), суммарным объемом пор V = = 0.046 $см^3 г^{-1}$. В составе образца № 1 были идентифицированы кварц (41%), полевой шпат (альбит 3% и микроклин 1.5%), карбонаты (доломит, кальцит 5%), слоистые алюмосиликаты (гидрослюда 2.5%, хлорит 0.1–0.2%), пирит и другие

Таблица 1. Основной элементный состав (мас. %) поверхности исследованных порошков шунгита № 1–№ 4

Элемент	*C*, мас. %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
C	40.5	30.2	75.6	0.0
Si	23.4	30.5	3.1	46.5
O	25.1	29.2	9.4	42.8
Mg	3.0	3.2	3.0	3.9
Al	2.2	2.5	1.8	3.9
Fe	0.9	1.0	0.9	1.9
Ca	0.3	0.4	0.2	0.5
S	0.6	0.0	0.3	0.0

сульфиды (2%), марганец и вольфрам (0.05%), а также микропримеси Cr, V, Ba, Co, Ga, Mo, Hg (0.001–0.0001%) [8]. Основной элементный состав поверхности шунгита № 1, определенный методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDX с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды), приведен в табл. 1. Там же приведены сведения о составе образцов шунгита № 2–4. Образец № 2 получили путем отжига шунгита № 1 на воздухе при 500°C в течение 2 ч. Термообработка способствует десорбции газов и паров с поверхности шунгита ($S_{уд}$ = 5 м^{2}г$^{-1}$, V = 0.065 см^3 г$^{-1}$), но содержание углерода в образце № 2 уменьшилось на 25%. Механохимическая обработка образца № 1 (размол в планетарной шаровой мельнице, в бисерном и ультразвуковом диспергаторах, отсев трудноизмельчаемых крупных частиц кварца [8]) позволил получить высокодисперсный образец № 3 ($S_{уд}$ = 71 м^{2}г$^{-1}$, V = 0.336 см^3 г$^{-1}$), обогащенный углеродным компонентом. Последующая обработка образца № 3 горячим водяным паром при 800°C (по стандартной схеме активации углей) привела к полному выгоранию углерода – образец № 4 ($S_{уд}$ = 10 м^{2}г$^{-1}$).

Адсорбцию НДМГ из водных растворов на сорбентах проводили путем перемешивания его суспензий в течение 1–3 ч при 20°C или выдерживая сорбенты в 10% растворе НДМГ в течение нескольких дней при температуре 20°C. Растворы НДМГ и продуктов его окислительной трансформации до и после контакта с сорбентами, а также десорбционные растворы (ацетоновые смывы с поверхности модифицированных сорбентов) исследовались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической детекцией (ГХ–МС) после проведения жидкость–жидкостной экстракции ацетоном для связывания НДМГ в диметилгидразон ацетона [4]. В работе использовали НДМГ (Нефтеоргсинтез, РФ) и ацетон (Sigma, США). Анализ растворов проводили на хромато-масс-спектрометре JMS-D300 (Jeol, Япония) с хроматографом HP 5890. Использовали кварцевую капиллярную колонку размером 30 м × 0.5 мм с неподвижной фазой DB-5. Хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры от 30 до 300°C со скоростью нагрева от 5 до 20 K мин$^{-1}$. Температура испарителя 280°C, скорость газа-носителя (гелий) 1 мл мин$^{-1}$, деление потока 1 : 6.

Масс-спектрометрическое исследование продуктов термодесорбции НДМГ проводилось путем прямого ввода ампулы с образцом и нагревателем в область источника ионов с температурой 130–170°C. Условия регистрации масс-спектров: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел 40–800 Да. Качественную идентификацию веществ проводили с использованием баз данных и на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронной ионизации [9, 10]. Для количественного анализа использовали подход, основанный на допущении равенства откликов масс-спектрометрического детектора ко всем веществам. Внутренними стандартами служили дейтеронафталин (с m/z = 136) и тетрахлорбензол (с m/z = 216).

Для анализа растворов НДМГ и продуктов десорбции с поверхности модифицированного шунгита также использовали метод матрично-активированной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) [11] на времяпролетном масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенном азотным лазером (длина волны 337 нм, максимальная энергия 110 мкДж, частота импульсов 20 и 50 Гц, количество импульсов для получения суммарного спектра 25–50; время между импульсами 1 мкс) в диапазоне значений m/z = 20–2000. Максимальная чувствительность прибора находится на уровне 1 × 10^{-10} моль. Газ-носитель – гелий. Использовали режим работы прибора для регистрации положительных ионов. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. (Bruker, Германия). Для проведения анализа исследуемый образец перемешивали с матрицей (2,5-дигидроксибензойной кислотой, Bruker), наносили на мишень из нержавеющей стали, по каплям добавляли растворы модификаторов в воде (0.4 г л$^{-1}$) и выдерживали при 20°C до испарения растворителя. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (Milli-Q, Millipore, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На воздухе и в растворах НДМГ быстро окисляется, образуя предельные и непредельные со-

единения, некоторые из которых превосходят его по токсичности [6, 12]. Со временем в результате окислительной трансформации НДМГ происходит образование различных химических соединений (рис. 1), многие из которых достаточно стабильны и могут накапливаться в объектах окружающей среды, представляя собой потенциальную угрозу человеку и природе. Официально в объектах окружающей среды из этой смеси нормируются такие токсиканты, как гидразин, метилгидразин, НДМГ и диметилнитрозоамин (1 класс опасности), диметиламин и формальдегид (2 класс опасности), тетраметилтетразен и диметилформамид (3 класс опасности) [12]. Токсичность других соединений мало изучена. Окисление НДМГ – многостадийный процесс, ускоряемый на свету и катализируемый некоторыми металлами. Конечные продукты окислительно-восстановительной деструкции НДМГ – азот, вода, метан, этан и углекислый газ [7]. В табл. 2 приведен основной количественный состав водного раствора НДМГ, хранившегося на воздухе 1 месяц, определенный методом ГХ-МС.

Таблица 2. Состав 10% водного раствора НДМГ, хранившегося на воздухе

Вещество	t_R, мин	C, мг л$^{-1}$	m/z
Диметилгидразон ацетальдегида	3.07	27.20	86
Диметилгидразон ацетона	3.40	30.40	100
Диметил-N-нитрозоамин	4.47	3.00	74
Диметиламиноацетонитрил	4.66	2.26	83
3-Метил-1Н-пиразол	4.91	1.41	82
Диметилформамид	5.93	0.36	73
Азин ацетона	8.41	3.93	56
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	8.57	16.90	83
Гуанидин	10.19	10.80	59
1,2-Диметил-1Н-1,2,4-триазол	11.83	11.90	97
бис(Диметилгидразон)этандиаля	20.29	107.00	44

Обозначения: C – концентрация, t_R – время выхода максимума хроматографического пика, m/z – отношение массы к заряду наиболее интенсивного в масс-спектре характеристического иона.

На рис. 2 приведен МАЛДИ масс-спектр 10% водного раствора НДМГ до и после его контакта с шунгитом № 1 в течение 12 ч. В масс-спектре (рис. 2а) присутствуют сигналы от протонированных молекул НДМГ, а также продуктов его окислительной трансформации, конденсации, циклизации и олигомеризации с массой 200–600 Да. После контакта с шунгитом № 1 количество и интенсивность пиков органических соединений в растворе НДМГ значительно снизилось: практически отсутствуют молекулы НДМГ (m/z = 61), диметилнитрозоамина (m/z = 75) и тетраметилтетразена (m/z = 117), одновременно увеличилась интенсивность пика стабильного диметилформамида (m/z = 74) относительно пика диметилгидразона диметиламиноацетальдегида (m/z = 130). Таким образом, большинство растворенных в воде токсикантов адсорбировалось на шунгите.

С увеличением концентрации водного раствора НДМГ с 10 до 90% время полного извлечения шунгитом НДМГ и его соединений увеличивается с 1 до 5 суток. Анализ продуктов десорбции с шунгита № 1, контактировавшего с 90% раствором НДМГ, проводили методом ГХ-МС. Через 5 суток, как видно на хроматограмме ацетоновых смывов с поверхности модифицированного шунгита (рис. 3б), практически не обнаружено НДМГ (t_R = 6 мин) и продуктов его трансформации (t_R = = 8–16 мин). Масс-спектрометрический анализ продуктов термодесорбции с модифицированного НДМГ шунгита № 1 подтвердил отсутствие как самого НДМГ, так и продуктов его трансформации. Т.е. произошла каталитическая деструкция и полное окисление сорбированных из раствора НДМГ соединений. Таким образом, шунгит не только сорбирует токсиканты, но и дезактивирует их, разлагая до низкомолекулярных летучих продуктов (азота, метана, этана, оксида углерода) [7].

В составе шунгита № 1 содержится сера как в виде пирита, так и самородном виде (табл. 1). Тиосоединения были идентифицированы масс-спектрометрически при анализе продуктов термодесорбции с поверхности шунгита контактировавшего с НДМГ. Это диметилди- и диметилтрисульфиды (m/z 94 и 126 соответственно). Наиболее токсичный из обнаруженных соединений диметилдисульфид имеет ПДК в воде 0.04 мг л$^{-1}$, что сопоставимо с ПДК для НДМГ – 0.02 мг л$^{-1}$ [12].

Термообработка минерального шунгита № 1 на воздухе при 500°С, как было установлено методом EDX, приводит к полному выгоранию серы и частичному выгоранию углерода (табл. 1). Полученный шунгит № 2 хорошо сорбирует продукты трансформации НДМГ из раствора. Однако их каталитическое окисление на поверхности протекает значительно медленнее: даже через 10 суток в ацетоновых смывах с модифицированной поверхности идентифицируются такие токсиканты, как диметилнитрозоамин и тетраметилтетразен. То есть наблюдается ослабление каталитической активности термообработанного шунгита № 2 в реакциях окисления НДМГ. Возможно, это происходит из-за уменьшения количества углерода и изменения его структуры в результате отжига. Кроме того, отсутствует сера, которая активно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, активирует химические реакции гидразинов [7].

Шунгит 3 № благодаря высокой удельной поверхности и пористости обладает хорошими сорбционными качествами, но, как оказалось,

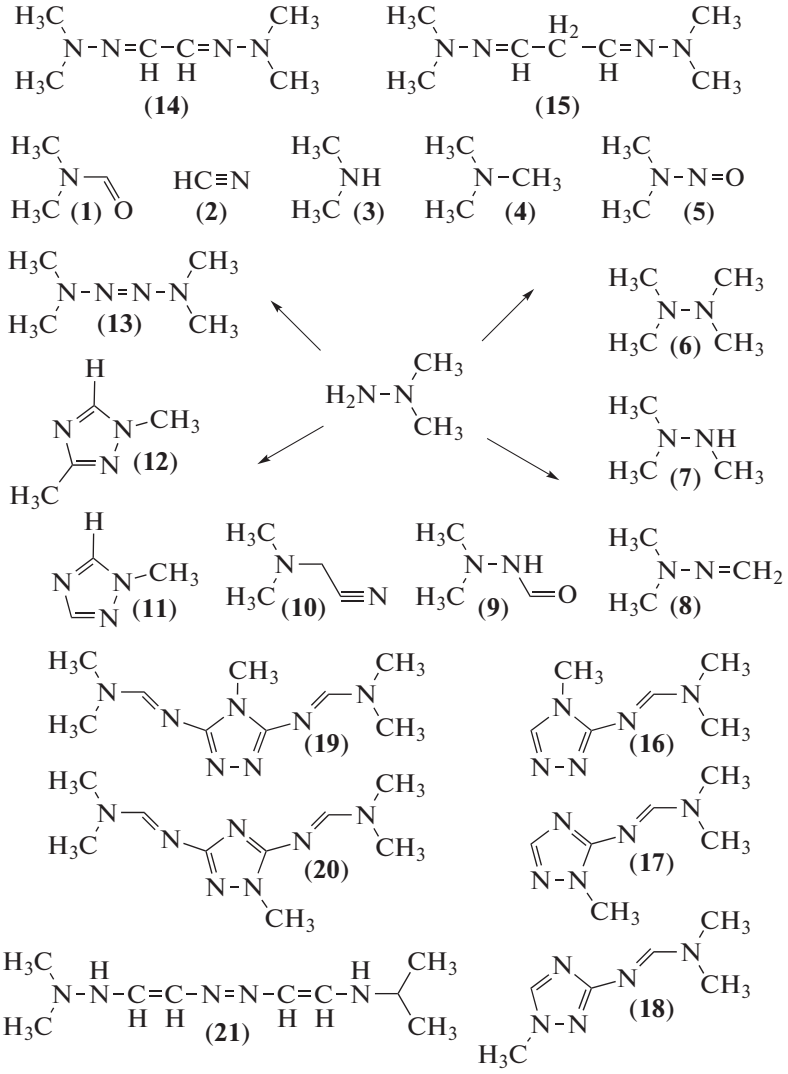

Рис. 1. Продукты окислительной трансформации НДМГ, обнаруженные методами ГХ-МС и МАЛДИ-МС: 1 – диметилформамид, 2 – циановодород, 3 – диметиламин, 4 – триметиламин, 5 – нитрозодиметиламин, 6 – тетраметилгидразин, 7 – триметилгидразин, 8 – диметилгидразон формальдегида, 9 – 1-формил-2,2-диметилгидразин, 10 – диметиламиноацетонитрил, 11 – 1-метил-1H-1,2,4-триазол, 12 – 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол, 13 – 1,1,4,4-тетраметилтетразен, 14 – *бис*-диметилгидразон глиоксаля, 15 – *бис*-диметилгидразон пропандиаля, 16 – N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил) формимидамид, 17 – N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил) формимидамид, 18 – N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил) формимидамид, 19 – N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)*бис*(N,N-диметилформимидамид, 20 – N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)*бис*(N,N-диметилформимидамид, 21 – 1,6-*бис*-диметилгидразино-3,4-диазогексатриен-1,3,5.

низкой каталитической активностью. Попытки использовать его в качестве катализатора окисления органических кислот и аминосоединений оказались неудачными [11]. По-видимому, в результате интенсивного размола, ультразвукового диспергирования и механохимической обработки с гранулами циркона [8] произошло разрушение связей углеродной матрицы с минералами и изменилась структура оставшегося углерода. По данным рентгенографического анализа [1, 2], углеродное вещество минерального шунгита имеет полимерную структуру в виде пачек деформированных конденсированных ароматических слоев, химически связанных между собой фрагментами углерода неароматической природы, организованного в кумулированные цепочки. Об изменении свойств углерода шунгита свидетельствует и снижение термостойкости образца № 3: на воздухе при 500°C его углерод полностью выгорает, тогда как минеральный шунгит № 1 теряет всего 10% углерода. Как известно, в процессе термоактивации углей в первую очередь выгорает наименее плотный аморфный углерод [1]. Таким образом, специфический шунгитовый углерод с высоким уровнем аллотропизации, по-видимому, в результате интенсивной физико-химической об-

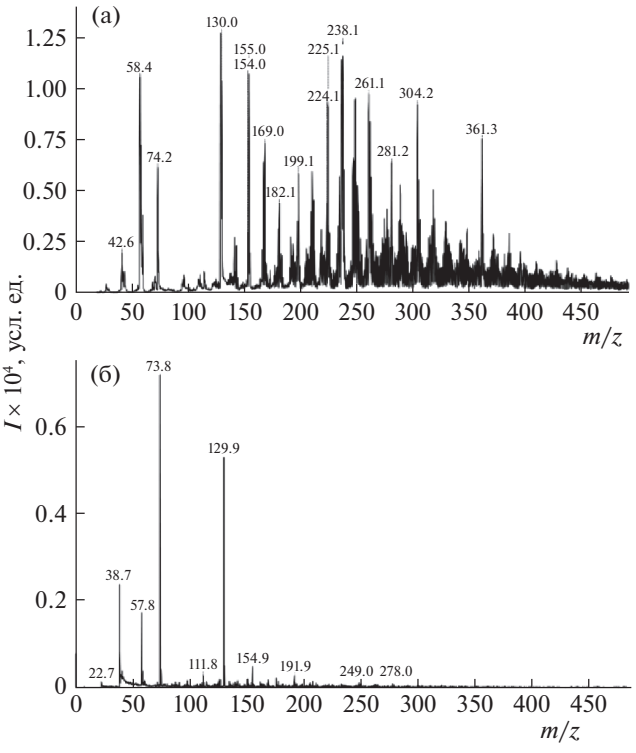

Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр 10% водного раствора НДМГ до сорбционного контакта с шунгитом (а) и после контакта с шунгитом № 1 в течение 12 ч (б).

работки превратился в неупорядоченный, аморфный углерод, похожий на сажу. Это отразилось и на каталитических свойствах шунгита, подвергшегося механохимической обработке. Как видно на рис. 4а, при десорбции НДМГ с поверхности сажи ГТС наблюдаются молекулярные ионы известных продуктов трансформации НДМГ ($m/z = 73, 129, 192$) и его осмоления ($m/z = 166, 191, 260$), которые отсутствуют в МАЛДИ масс-спектре продуктов десорбции с минерального шунгита.

В образце № 4 после обработки шунгита № 3 горячим водяным паром при 800°С сохранены только минеральные компоненты. Он преимущественно содержит кремнезем с небольшими добавками оксидов алюминия и железа (табл. 1). В табл. 3 приведены результаты исследования методом ГХ-МС состава ацетоновых смывов с поверхности сорбентов после 72 ч их контакта с равным объемом 10% водного раствора НДМГ.

В соответствии с данными ГХ-МС, только смывы с поверхности шунгита № 1 не содержат продуктов окислительной трансформации НДМГ. В шунгите № 4 содержатся оксиды кремния, алюминия и титана, которые способны химически взаимодействовать с НДМГ, остались те же примеси каталитически активных переходных металлов, что и в минеральном шунгите, однако заметных процессов деструкции НДМГ на шунгите № 4 не наблюдается.

Таким образом, кремнезем и алюмосиликаты, моделирующие шунгит с выжженным углеродом, могут только сорбировать НДМГ и продукты его трансформации, но почти не способны к каталитическому окислению НДМГ до нетоксичных соединений. Для каталитической деструкции НДМГ необходимо присутствие специфического углерода минерального шунгита, содержащего каталитически активные фуллерены, графены, нанотрубки, углеродные волокна и другие структуры нанометрового диапазона [1, 2], способные повлиять на физико-химические процессы с его участием.

ВЫВОДЫ

Методами хроматографии и масс-спектрометрии исследовано взаимодействие шунгита с различным соотношением органических и неорганических компонентов с НДМГ и продуктами его окислительной трансформации. Проведен качественный и количественный анализ соеди-

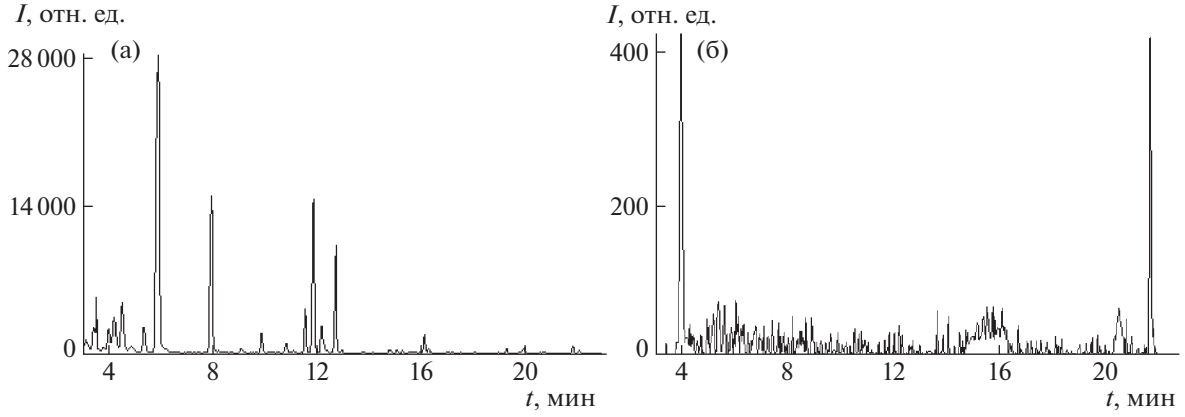

Рис. 3. Хроматограммы ацетоновых смывов с поверхности шунгита № 1, контактировавшего с 90% водным раствором НДМГ 1 ч (а), 100 ч (б). Пик эталона (дейтеронафталина) при $t_R = 22$ мин, пики примесей в растворе при $t_R = 4$ мин.

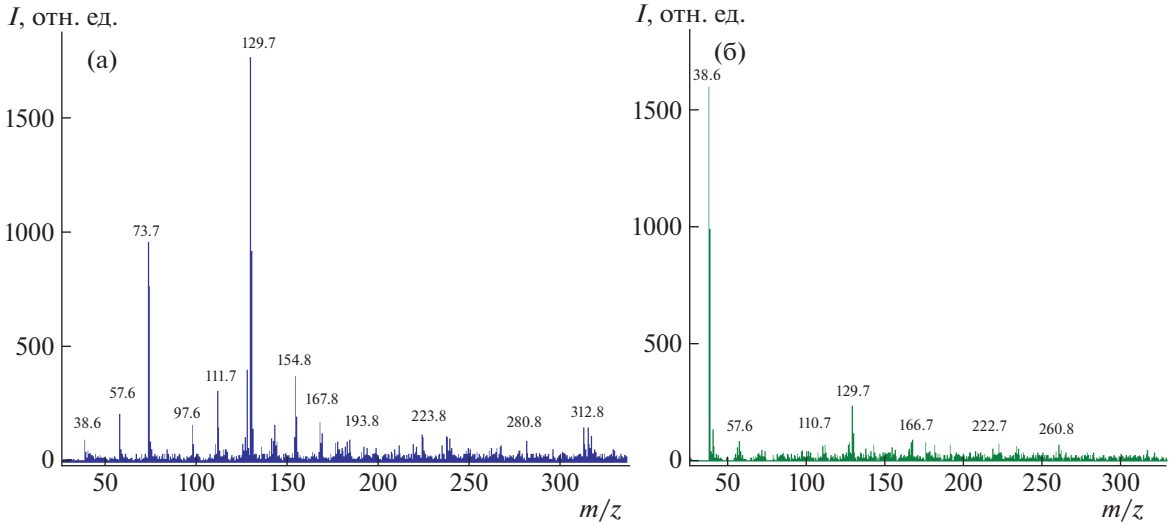

Рис. 4. МАЛДИ масс-спектры продуктов десорбции НДМГ с поверхности сажи (а) и минерального шунгита (б).

Таблица 3. Концентрация НДМГ (*C*) и продуктов его трансформации в смывах с поверхности образцов шунгита № 1 и № 4, контактировавших с раствором НДМГ в течение 3 дней

Вещество	*C*, г л$^{-1}$	
	№ 1	№ 4
Диметилгидразон ацетальдегида	–	1.0
Диметилнитрозоамин	–	0.6
Диметиламиноацетонитрил	–	10.1
Диметилформамид	–	7.5
Этилформамид	–	–
1-Метил-1H-1,2,4-триазол	–	10.0
1,1,4,4-Тетраметилтетразен	–	–
1,3-Диметил-1H-1,2,4-триазол	–	11.2
Тетраметиламидразон	–	3.1
бис(Диметилгидразон) этандиаля	–	2.7

нений, содержащихся в водных растворах НДМГ до и после контакта с шунгитом, а также на поверхности модифицированных НДМГ сорбентов. Показано, что только минеральный шунгит способен сорбировать и каталитически окислять НДМГ до низкомолекулярных летучих продуктов. Уменьшение концентрации шунгитового углерода снижает эффективность нейтрализующего действия шунгита для токсичных N-содержащих соединений.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березкин В.И.* Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: АтрЭрго, 2013.
2. *Рожкова Н.Н.* Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011.
3. *Калинин А.И., Королева Е.Б.* Доочистка сточных вод с использованием природного минерала шунгита. Л.: Стройиздат, 1989.
4. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369 [*Buryak A.K., Serdyuk T.M.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 369].
5. *Smolenkov A.D., Shpigun O.K.* // Talanta. 2012. V. 102. P. 93.
6. *Смоленков А.Д., Попутникова Т.О., Смирнов Р.С. и др.* // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 63.
7. *Schmidt W.E.* Hydrazine and its derivatives. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
8. *Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В. и др.* // Материаловедение. 2016. № 9. С 36.
9. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2003.
10. *Терентьев П.Б., Станкявичус П.Б.* Масс-спектры биологически активных азотистых оснований. Вильнюс: Мокслас, 1987.
11. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.
12. *Polunina I.A., Goncharova I.S., Polunin K.E, Buryak A.K.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 4. P. 772.