

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЛКИЛГИДРАЗИНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАКЕТНЫХ ГОРЮЧИХ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© К. Е. Полунин, А. В. Ульянов, И. А. Полунина, А. К. Буряк*

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31
* E-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2020 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 11 января 2021 г.

Разработаны методики качественного и количественного анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в составе углеводородных ракетных горючих Нафтил, Синтин и Децилин с применением методов газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией on-line и off-line. Показано, что надежное обнаружение микропримеси несимметричного диметилгидразина в составе многокомпонентного горючего Нафтил и его смесей с другими углеводородными горючими возможно в виде тиосемикарбазидов методами обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией.

Ключевые слова: алкилгидразины; углеводородные ракетные горючие; хроматография; масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044461821020079

В процессе хранения и транспортировки различных видов ракетного топлива возможно загрязнение углеводородных горючих примесью гидразинового горючего, так как эти топлива перевозятся и хранятся в цистернах и контейнерах одного типа, и после эксплуатации этих резервуаров возможна их недостаточная очистка. Наличие токсичных примесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в углеводородных ракетных горючих ухудшает их физико-химические характеристики и представляет серьезную угрозу здоровью людей и экологии [1–3].

Хроматомасс-спектрометрическая методика [4–8] имеет преимущество перед стандартными методами исследования ракетных горючих [1], так как позволяет определить соединения, присутствующие в топливе, идентифицировать тип горючего исходя из его группового состава и хроматографически отделить углеводородные соединения от загрязняющих примесей. Сочетание методов хроматографии и масс-спектрометрии необходимо при анализе сложных смесей, так как масс-спектрометрическая идентификация

позволяет установить компоненты смесей, имеющие близкие величины хроматографического удерживания и, опираясь на стандартные образцы горючих, выявить тип и источник загрязнения. Однако определение микропримеси алкилгидразинов в углеводородных горючих методом хроматомасс-спектрометрии не всегда возможно, поскольку ракетные керосины из класса нефтепродуктов содержат до 200 компонентов, хроматографические пики которых полностью перекрывают хроматографические пики алкилгидразинов. К тому же некоторые производные алкилгидразинов соэлюируются с компонентами ракетных топлив, что делает невозможным выделение и идентификацию алкилгидразинов по полному масс-спектру. Решение актуальной задачи идентификации микропримесей алкилгидразинов и токсичных продуктов их трансформации в ракетных керосинах и синтетических горючих требует обязательного учета влияния сложного фона углеводородной матрицы на анализ микропримесей целевых соединений методом хроматомасс-спектрометрии. Ранее такие исследования

при решении актуальных задач ракетно-космической отрасли практически не проводились.

Наиболее токсичный из алкилгидразинов — несимметричный диметилгидразин (НДМГ) — основной компонент гидразинового горючего. Кроме него в состав этого топлива могут входить гидразин и метилгидразин. Алкилгидразины характеризуются крайней неустойчивостью на воздухе, способны к сильным взаимодействиям с сорбентами и не поглощают излучение видимого и ультрафиолетового диапазона, поэтому большинство разрабатываемых методик анализа алкилгидразинов осложняется необходимостью их перевода в более устойчивую форму. С помощью реакций дериватизации алкилгидразины и продукты их трансформации переводят в менее полярные гидрофобные соединения (дериваты). В качестве дериватирующих агентов применяют amino- и нитробензальдегиды, коричный и салициловый альдегиды, глиоксаль, ацетон, пентафторбензоилхлорид, изотиоцианаты и другие соединения [7–10]. Продукты дериватизации алкилгидразинов можно эффективно разделять методами газовой или жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией (ГХ/МС и ЖХ/МС) [4, 6–8, 10–14]. Для идентификации термолabileльных производных алкилгидразинов эффективно использование метода масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ-МС) [15]. Другим преимуществом МАЛДИ-МС является нечувствительность метода к загрязнению образцов и содержащихся в них молекул буферных соединений, простой состав масс-спектров, высокая абсолютная чувствительность.

Цель исследования — разработка эффективных методик качественного и количественного хромато-масс-спектрометрического анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их окислительной трансформации в составе углеводородных ракетных горючих.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартное гидразиновое горючее, содержащее 98% НДМГ (ПО «Салават-нефтеоргсинтез», ГОСТ Р ИСО 15859-7–2010 «Системы космические. Характеристики. Часть 7. Ракетное топливо на основе гидразина»), керосин Нафтил (ОАО НК «Роснефть», ГОСТ РВ 9120-001–2011 «Горючее нафтил. Технические условия»), синтетические углеводородные горючие Синтин (ООО «Компонент-Реактив», ГОСТ РВ 50613–93 «Горючее синтин. Технические условия») и Децилин (ОАО

«РОЗ», ГОСТ РВ 9120-003–2011 «Растворитель децилин. Технические условия»).

Дериватизацию несимметричного диметилгидразина в углеводородных топливах проводили ацетоном («Реахимприбор», ГОСТ 2603–79 «Реактивы. Ацетон») по методике [14] или изотиоцианатами (99% чистоты, Aldrich) по методике [9]. При взаимодействии НДМГ с ацетоном (1 мл ацетона на 1 л 10%-ного водного раствора НДМГ) получали стабильный диметилгидразон ацетона (молекулярный ион с m/z 100), который экстрагировали из водных растворов хлористым метиленом (АО «Экос-1», ТУ 6-09-2662–77 «Метилен хлористый для хроматографии химически чистый»). Тиосемикарбазиды, полученные при дериватизации НДМГ изотиоцианатами, экстрагировали из реакционной смеси водой и метанолом (квалификации HPLC, Sigma-Aldrich).

Анализ реакционных смесей методом ГХ/МС проводили на хромато-масс-спектрометре JEOL JMS-D300 (Jeol) с газовым хроматографом HP-5890 (Hewlett-Packard) на кварцевой капиллярной колонке (30 м × 0.35 мм) с неподвижной фазой DB-5 (J&W) при температуре инжектора 280°C, скорости газа-носителя гелия 5 мл·мин⁻¹. Хроматограммы регистрировали по полному ионному току. Масс-спектры электронной ионизации с прямым вводом образца получали в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами. Данные о количественном составе получали, используя стандартные вещества либо предполагая, что сечения ионизации этих и близких к ним по структуре веществ одинаковы.

Анализ топлив методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) проводили на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies) с УФ диодно-матричным детектором Agilent G1315B и колонкой Hypercarb (2.1 × 100 мм, размер зерна 5 мкм, Thermo Scientific). Хроматографические разделения проводили в изократическом режиме при скорости элюента (50%-ный раствор метанола в воде) 0.5 мл·мин⁻¹. Все растворители имели квалификацию HPLC (Sigma-Aldrich).

Предварительное концентрирование примесей алкилгидразинов в топливах проводили путем их твердофазной экстракции с помощью патронов Диапак (БиоХимМак СТ) на основе силикагеля (раз-

мер частиц 63–200 мкм, диаметр пор 100 Å). Пробу пропускали через концентрирующий картридж со скоростью 2–3 капли/с. Концентрат элюировали ацетоном, дегидратировали и упаривали. Также в качестве элюента использовали метанол для обеспечения совместимости производных алкилгидразинов с подвижной фазой. Степень концентрирования при использовании ацетона — 100, при использовании метанола — 1. Извлечение алкилгидразинов в обоих случаях составляло более 98%.

Анализ образцов методом МАЛДИ-МС проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker), оснащенном времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и азотным лазером (длина волны лазера — 337 нм, максимальная энергия — 110 мкДж, частота импульсов — 20 и 50 Гц, время между импульсами — 1 мкс). Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне — 25 и 26.5 кВ соответственно. Образец смешивали с раствором матрицы ДНВА — 2,5-дигидроксibenзойной кислотой (Bruker Daltonics) и наносили на стальную мишень AnchorChip 600 мкм (Bruker Daltonics). Образцы выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя (метанола). Детектировали положительные ионы в диапазоне m/z 20–600 Да. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Для изучения фрагментации метастабильных прото-

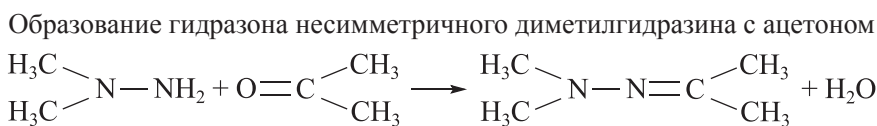
нированных молекул аналитов применяли режим распада за пределами ионного источника. Масс-спектры вторичных ионов продуктов регистрировали методом FAST (Bruker Daltonics).

Обсуждение результатов

В составе керосина Нафтил, полученного нефтеперегонкой, содержится 45–70% нафтен (алкилдекалины, индены), 28–40% алканов и 7–15% моноциклических углеводородов (циклопентанов и циклогексанов) (рис. 1, *а*). Синтетическое горючее Синтин состоит из функциональных производных дициклопропилциклопропана (рис. 1, *б*). В составе растворителя и горючего Децилин содержится более 99% *экзо*- и *эндо*-изомеров тетрагидробициклопентадиена, а также примеси декагидронафталина, декагидрометилнафтила и адамантана (рис. 1, *в*).

Перед хроматографическим исследованием гидразинов проводилась их предварительная дериватизация ацетоном или изотиоцианатами с целью получения стабильных и менее полярных соединений. Дериватизация гидразинов альдегидами и кетонами приводит к получению их производных в виде гидразонов [14], в частности, взаимодействие несимметричного диметилгидразина с ацетоном сопровождается образованием его стабильного летучего гидразона с ацетоном (схема 1).

Схема 1



Молекулы гидразона НДМГ с ацетальдегидом (диметилгидразон) и гидразона метилгидразина с ацетоном (метилгидразон), обнаруженные в гидразиновом горючем, являются изомерами положения

и имеют близкие масс-спектры из-за сходной фрагментации при электронной ионизации. Основное различие между ними, обусловленное количеством метильных групп у атомов алкенового углерода и

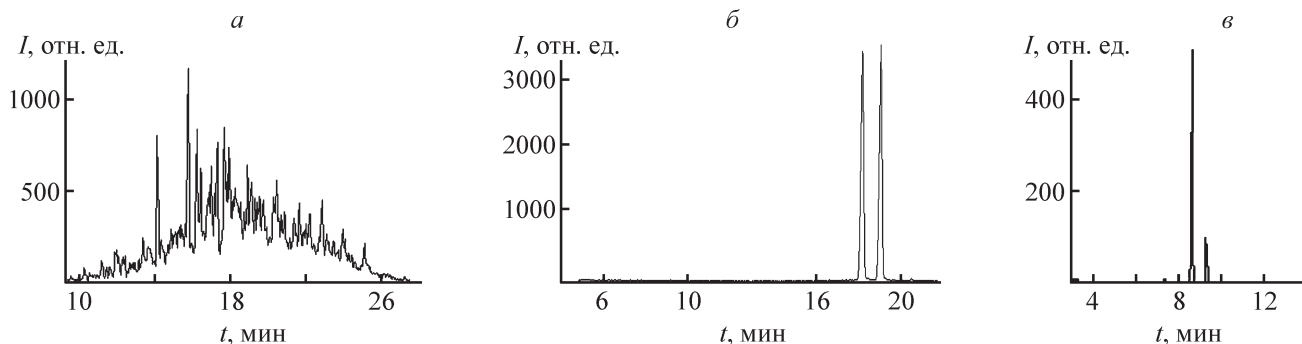


Рис. 1. Хроматограммы керосина Нафтил (*а*) и синтетических ракетных горючих Синтин (*б*) и Децилин (*в*).

азота, наблюдается только в интенсивности сигналов характеристических ионов. Для производных гидразина характерен разрыв связи N—N при электронной ионизации, причем положительный заряд может оставаться у любого атома азота. Относительная интенсивность пика иона $\text{CH}_3\text{N}^+\text{HCH}_2$ (m/z 44) в масс-спектре диметилгидразона в 15 раз выше, чем в масс-спектре метилгидразона. В свою очередь в масс-спектре метилгидразона относительная интенсивность пика иона $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2$ (m/z 30) в 3 раза выше, чем в масс-спектре диметилгидразона. В целом интенсивность сигналов ионов с m/z 30, 56 и 71 выше у метилгидразона, а сигналы ионов с m/z 42, 43, 44, 56, 85, 86 намного интенсивнее у диметилгидразона.

Более надежным критерием для идентификации изомерных молекул гидразонов является порядок их выхода из хроматографической колонки (рис. 2). Метилгидразон удерживается на колонке со слабополярной фазой DB-5 сильнее, чем диметилгидразон, но слабее, чем дериват гидразина с ацетоном (кетазин). Присутствие гидразина, метилгидразина и диметилгидразона ацетальдегида в гидразиновом горючем на основе несимметричного диметилгидразина может быть объяснено их образованием в процессе деструкции и окислительной трансформации НДМГ. Смеси гидразина и алкилгидразинов в виде гидразонов и кетазина могут быть успешно разделены хроматографическим методом (рис. 2).

Для идентификации связанных с НДМГ загрязнителей углеводородного горючего может быть использован как чисто хроматографический метод «отпечатков пальцев», т. е. идентификация по виду хроматограммы, так и метод ГХ/МС с расшифровкой состава всех загрязняющих компонентов. Надежная идентификация алкилгидразинов должна проводиться

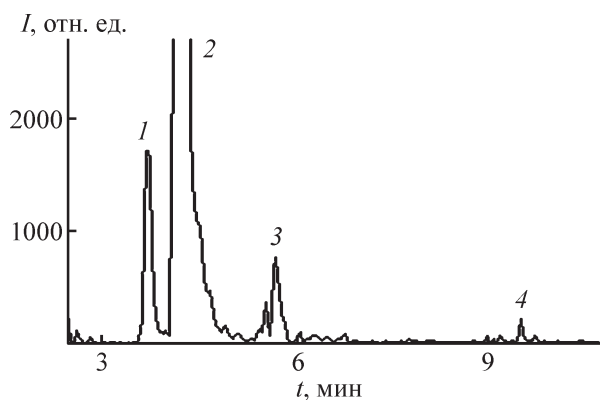


Рис. 2. Хроматограмма водного раствора смеси диметилгидразона (1), гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (2), метилгидразона (3) и кетазина (4).

ся по регистрируемым сигналам их характеристических ионов и соотношению интенсивностей этих сигналов, а также по значениям времени хроматографического удерживания.

Легкие углеводороды керосинов и гидразоны алкилгидразинов могут иметь близкие величины хроматографического удерживания. В масс-спектре керосина Нафтил присутствуют интенсивные пики характеристических ионов углеводородных соединений с m/z 43, 57, 71, 85, 100, 125, 138, 166, 178, 192, генерируемых алканами, изопренами и декалинами. Идентификация НДМГ по полному масс-спектру в присутствии многокомпонентного горючего Нафтил затруднена. Но, несмотря на практически полное перекрытие хроматографических пиков гидразона НДМГ с ацетоном и гептана (рис. 3, а, б), а также совпадение некоторых их характеристических ионов (рис. 3, в, г), различие полных масс-спектров и факторов хроматографического удерживания этих соединений позволяет их разделить и надежно идентифицировать.

На основе полученных результатов разработана методика, использование которой позволяет разделять и идентифицировать микропримеси гидразонов алкилгидразинов с ацетоном в легких керосинах, а также анализировать состав микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в смесях нескольких углеводородных горючих. При небольших сроках хранения гидразинового горючего в результате его окислительной трансформации происходит образование в первую очередь диметилнитрозамина и диметилгидразона формальдегида (рис. 4). При высоких концентрациях НДМГ и длительных сроках хранения горючего появляются тетраметилтетразен, диметилгидразон этандиала и пропандиала, азены, азины и олигомерные азотсодержащие соединения, которые препятствуют перекачиванию топлива и охлаждению двигателя [1, 11]. Такая информация очень важна при поиске источника загрязнения горючего, которое может быть вызвано изменениями в процессе производства, переходом на новое сырье, нарушениями при транспортировке, хранении или применении. Диапазон измерений концентрации примесей алкилгидразинов, определяемых методом ГХ/МС, достаточно широкий и составляет 0.001–1.0 мас%.

Синтетические горючие Синтин и Децилин в отличие от многокомпонентного керосина Нафтил характеризуются двумя четкими пиками на хроматограммах, полученных методом ГХ/МС на капиллярной колонке DB-5 (рис. 1, б, в). Эти пики не перекрываются с пиком гидразона НДМГ с ацетоном (рис. 2, б),

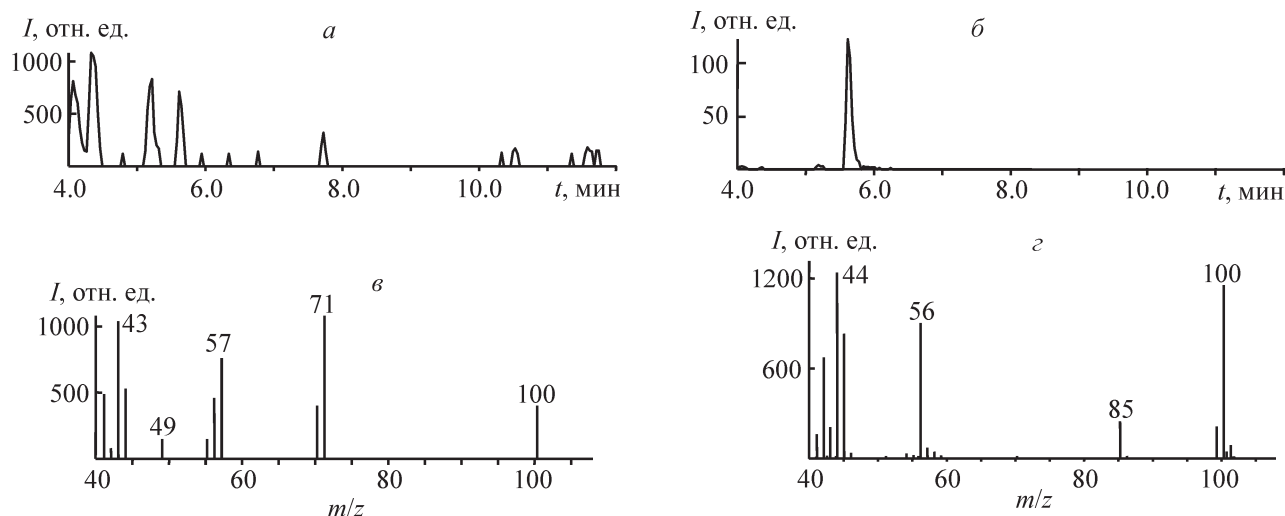


Рис. 3. Масс-хроматограммы керосина Нафтил, загрязненного несимметричным диметилгидразином: *а* — по характеристическому иону *n*-гептана (m/z 57), *б* — по характеристическому иону гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (m/z 100); масс-спектры *n*-гептана (*в*) и гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (*г*).

что облегчает идентификацию примеси несимметричного диметилгидразина в этих горючих. На хроматограмме Синтина пики *цис*- и *транс*-изомеров метилдипропилациклопропана практически одинаковы, т. е. смесь, полученная при синтезе Синтина, термодинамически равновесна. Первым выходит *цис*-изомер (рис. 1, *б*). Специфика масс-фрагментации Синтина заключается в отсутствии интенсивного молекулярного иона с m/z 136 и незначительном различии масс-спектров *цис*- и *транс*-изомеров (табл. 1), что можно объяснить раскрытием циклопропановых колец при электронной ионизации и исчезновением

различий, обусловленных *цис*- и *транс*-положениями заместителей.

Пики Децилина на хроматограмме (рис. 1, *в*) принадлежат *эндо*- и *экзо*-изомерам тетрагидробикаклопентадиена. Масс-спектры этих изомеров

Таблица 1

Масс-спектры *цис*- и *транс*-изомеров метилдипропилациклопропана в максимумах их хроматографических пиков

m/z	<i>I</i> , отн. ед.	
	<i>цис</i> -изомер	<i>транс</i> -изомер
55	70	54
67	187	246
68	156	174
69	84	60
79	231	233
80	110	109
81	159	142
82	248	232
93	573	586
94	182	187
95	494	529
107	1321	1281
108	324	353
121	306	261
136	12	8

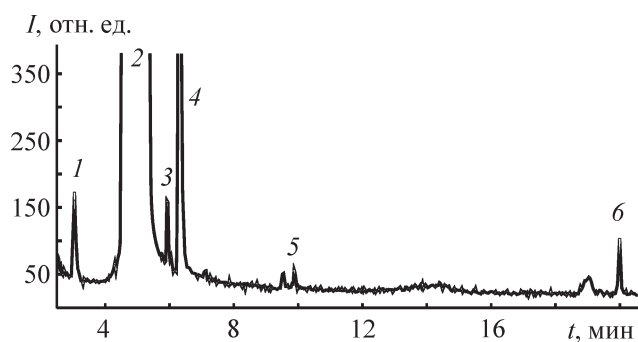


Рис. 4. Хроматограмма микропримесей в гидразиновом горючем.

1 — диметилгидразон формальдегида (0.066%), *2* — гидразон несимметричного диметилгидразина с ацетоном, *3* — диметилнитрозамин (0.071%), *4* — метилгидразон ацетона (0.045%), *5* — тетраметилтетразен (0.021%), *6* — дейтеронафталин (стандартное вещество).

практически одинаковы (интенсивные пики ионов с m/z 136, 95, 79, 67), поэтому не могут быть использованы для их идентификации. Различить изомеры можно хроматографически, так как удержание *эндо*-изомеров слабее, чем *экзо*-изомеров. Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции являются в этом случае наиболее подходящим способом идентификации изомеров в смеси [4].

Для анализа микропримесей алкилгидразинов в сложных многокомпонентных смесях углеводородных ракетных топлив необходимо использовать более информативные изотиоцианатные производные несимметричного диметилгидразина. Преимуществом дериватизации гидразинов изотиоцианатами по сравнению с ацетоном является отсутствие реакционной воды, осложняющей последующее проведение хроматографического анализа. На схеме 2 приведена реакция дериватизации алкилгидразинов (2) избытком изотиоцианатов (1), которая приводит к образованию их *S,N*-производных, или тиосемикарбазидов (3).

Диметилэтил- и диметилаллилтиосемикарбазиды [(3а) и (3б) соответственно] — стабильные, летучие вещества, которые получают при взаимо-

действии НДМГ с избытком этил- и аллилизотиоцианатов (EtNCS и AllNCS). Данные тиосемикарбазиды хорошо отделяются от реагентов методом ГХ/МС на колонке DB-5 [9]. В масс-спектре соединения (3а) присутствуют интенсивные пики молекулярного иона с m/z 147 и характеристических ионов с m/z 59 и 60. Соотношение площадей этих пиков $S_{59}/S_{60} = 68.6\%$. В масс-спектре соединения (3б) помимо малоинтенсивного пика молекулярного иона с $m/z = 159$ обнаружены интенсивные пики ионов с $m/z = 59, 60, 115, 116$. Соотношения площадей пиков этих ионов ($S_{116}/S_{60} = 59.6\%$ и $S_{115}/S_{59} = 63.3\%$), полученные на основании анализа масс-спектров тиосемикарбазид (3б) различной интенсивности, можно рекомендовать при идентификации НДМГ в виде изотиоцианатных производных. При работе с микроколичествами НДМГ чувствительность анализа может быть существенно увеличена путем мониторинга интенсивных сигналов характеристических ионов. Дополнительным критерием идентификации соединений (3а) и (3б) может служить время их удерживания на колонке DB-5.

Микропримесь НДМГ в горючем Синтин после добавления AllNCS хорошо отделяется в виде тио-

Схема 2

Образование тиосемикарбазидов (3) при взаимодействии алкилгидразинов (2) и изотиоцианатов (1)

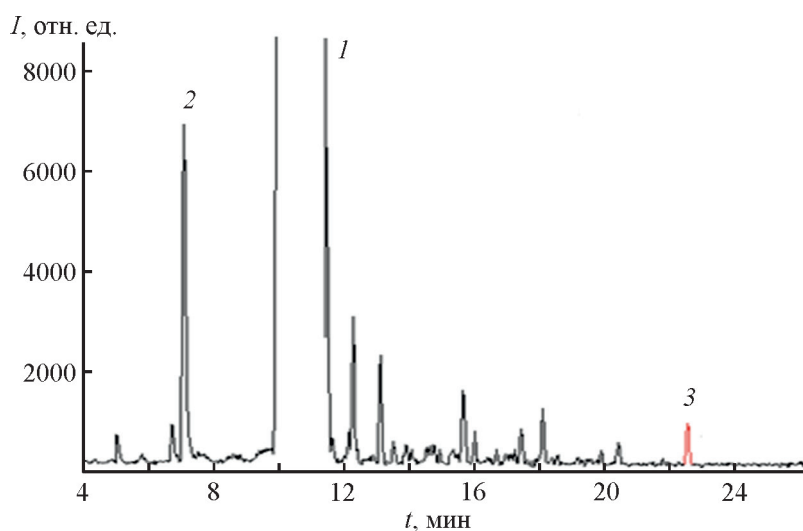
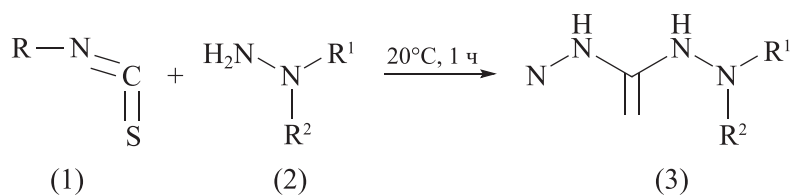


Рис. 5. Хроматограмма горючего Синтин (1) с примесями реагента аллилизотиоцианата (2) и аллилтиосемикарбазид (3).

семикарбазида (3б) от избытка реагента на колонке DB-5 (рис. 5), а получаемый масс-спектр вполне информативен и может быть использован для идентификации НДМГ наряду с временем удерживания.

Использование режима мониторинга выбранных ионов позволяет увеличивать чувствительность определения НДМГ в виде производного (3б) почти в 100 раз. Также для целей идентификации НДМГ могут быть использованы соотношения площадей пиков его молекулярных и характеристических ионов.

В случае горючего Нафтил, загрязненного несимметричным диметилгидразином, наблюдается соэлюирование некоторых компонентов керосина и тиосемикарбазидов (3а) или (3б). В результате доля ионов тиосемикарбазидов в полном ионном токе оказывается незначительной, и идентифицировать НДМГ затруднительно. Поэтому метод ГХ/МС ограниченно применим к этому типу анализов. Лучшие результаты при анализе примеси НДМГ в керосине Нафтил дает использование жидкостной хроматографии. Для обеспечения совместимости тиосемикарбазидов с элюентом (водный раствор метанола) предварительно проводили их извлечение из керосина твердофазной экстракцией на патронах Диапак. Разделение смесей после дериватизации изотиоцианатами проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке Nupercarb с элюентом MeOH/H₂O. УФ-детекция проводилась при 240 нм. Варьируя дериватизирующий агент, получали этил-, аллил- или фенилтиосемикарбазида [(3а), (3б) или (3в) соответственно], различающиеся факторами хроматографического удерживания (рис. 6). Это позволяло избавляться от влияния примесей неизвестного происхождения. Лучший результат дает применение фенилизотиоцианата PhNCS (табл. 2).

Обнаружить несимметричный диметилгидразин по его S,N-производным удается даже в смеси нескольких углеводородных ракетных горючих. Пределы обнаружения в данном случае определяются

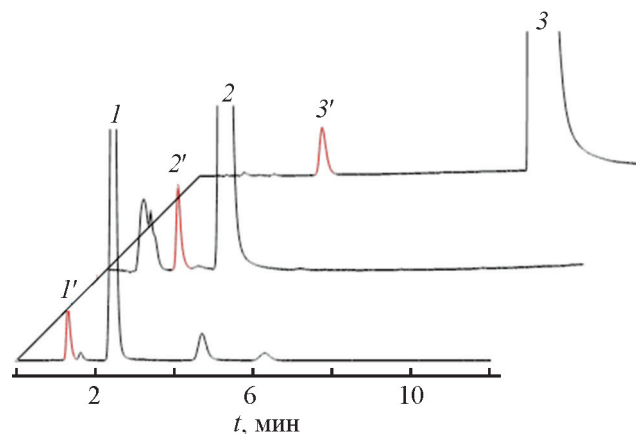


Рис. 6. Хроматограммы изотиоцианатных производных несимметричного диметилгидразина, выделенного из керосина Нафтил.

Концентрация несимметричного диметилгидразина
1 мг·л⁻¹.

1 и 1' — этилизотиоцианат и этилтиосемикарбазид,
2 и 2' — аллилзотиоцианат и аллилтиосемикарбазид,
3 и 3' — фенилизотиоцианат и фенилтиосемикарбазид.

концентрацией НДМГ, выделяющегося из топлива в газовую фазу рабочей зоны, и ограничиваются соответствующими значениями предельно допустимых концентраций.*

В присутствии буферных растворов, примесей и других веществ в хроматографической системе использование спектрофотометрического метода для идентификации соединений затруднено и часто невозможно из-за наложения полос поглощения компонентов смесей. В этом случае, а также при хроматографическом исследовании труднолетучих и термолабильных соединений [например, (3в)] для их идентификации удобно применять метод МАЛДИ-МС после полного завершения процес-

* Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В. С. Кушневой и Р. Б. Горшковой. М.: ИздАт, 1999. С. 134.

Таблица 2

Аналитические характеристики определения несимметричного диметилгидразина в виде этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазидов в керосине Нафтил методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	Предел обнаружения, мкг·л ⁻¹	Диапазон обнаружения, мкг·л ⁻¹	Уравнение градуировочной кривой	Коэффициент корреляции r ²
Этилтиосемикарбазид	5	25–500	$y = 0.1216x + 0.013$	0.9997
Аллилтиосемикарбазид	5	25–500	$y = 0.15x + 0.0714$	0.9998
Фенилтиосемикарбазид	7	25–250	$y = 0.0863x + 0.5403$	0.9995

Таблица 3

Состав кластерных ионов тиосемикарбазидов, присутствующих в их масс-спектрах матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	Кластерный ион	m/z	Относительная интенсивность, %
Этилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	148	100
	$[M + Na]^+$	170	27
	$[M + K]^+$	186	17
Аллилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	160	65
	$[M + Na]^+$	182	6.6
	$[M + K]^+$	198	7
Фенилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	196	100
	$[M + Na]^+$	218	40
	$[M + K]^+$	234	59

са хроматографического разделения, т. е. в режиме *off-line*. Информативность и интенсивность получаемых масс-спектров может быть повышена путем допирования образцов ионами щелочных металлов, обычно натрия и калия. При анализе тиосемикарбазидов с матрицей ДНВА в их масс-спектрах помимо пиков протонированных $[M + H]^+$ и катионированных $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$ молекул (табл. 3) присутствуют пики кластерных ионов матрицы ДНВА $[Mt + H]^+$, $[Mt + Na]^+$ и $[Mt + K]^+$ с m/z 155, 177 и 193 соответственно и молекулярных ассоциатов тиосемикарбазидов с матрицей.

Метод МАЛДИ-МС использовали для повышения надежности качественного определения несимметричного диметилгидразина в горючем Нафтил. С этой целью анализировали пробы объемом 1 мкл, взятые из фракций, соответствующих пикам исследуемых соединений на хроматограммах, полученных при разделении смесей методом ОФ ВЭЖХ на колонке Нурегcarb. Все производные НДМГ хорошо идентифицируются по молекулярным ионам, но

наиболее эффективно использование фенилтиосемикарбазид (Зв) с m/z 196 (рис. 7, в). Предел его обнаружения составляет $0.01 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что в 10 и 100 раз лучше, чем пределы обнаружения этил- и аллилтиосемикарбазидов соответственно. Такая чувствительность анализа (Зв) методом МАЛДИ-МС достаточна для решения поставленной задачи идентификации S,N-производных алкилгидразинов, но ее можно еще повысить, увеличивая объем анализируемой пробы.

Надежно идентифицировать тиосемикарбазиды позволяет присутствие в их масс-спектрах электронной ионизации (ЭИ) пиков не только молекулярных, но и характеристических ионов (табл. 4). В случае анализа этих соединений методом МАЛДИ-МС их уникальной характеристикой являются масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул, наблюдаемой в режиме распада за пределами ионного источника [15].

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать эффективные методики обнаружения микропримесей алкилгидразинов и продуктов их

Таблица 4

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) тиосемикарбазидов и их матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации (МАЛДИ) в режиме распада за пределами ионного источника

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	m/z	
	ЭИ	МАЛДИ
Этилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 104, 147*	46, 61, 78, 103, 114, 146, 148*
Аллилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 115, 116, 159*	46, 58, 61, 78, 103, 115, 126, 158, 160*
Фенилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 77, 93, 152, 161, 195*	46, 61, 78, 103, 152, 162, 192, 194, 196*

* Жирным шрифтом выделены значения m/z молекулярных ионов (ЭИ) и протонированных молекул (МАЛДИ).

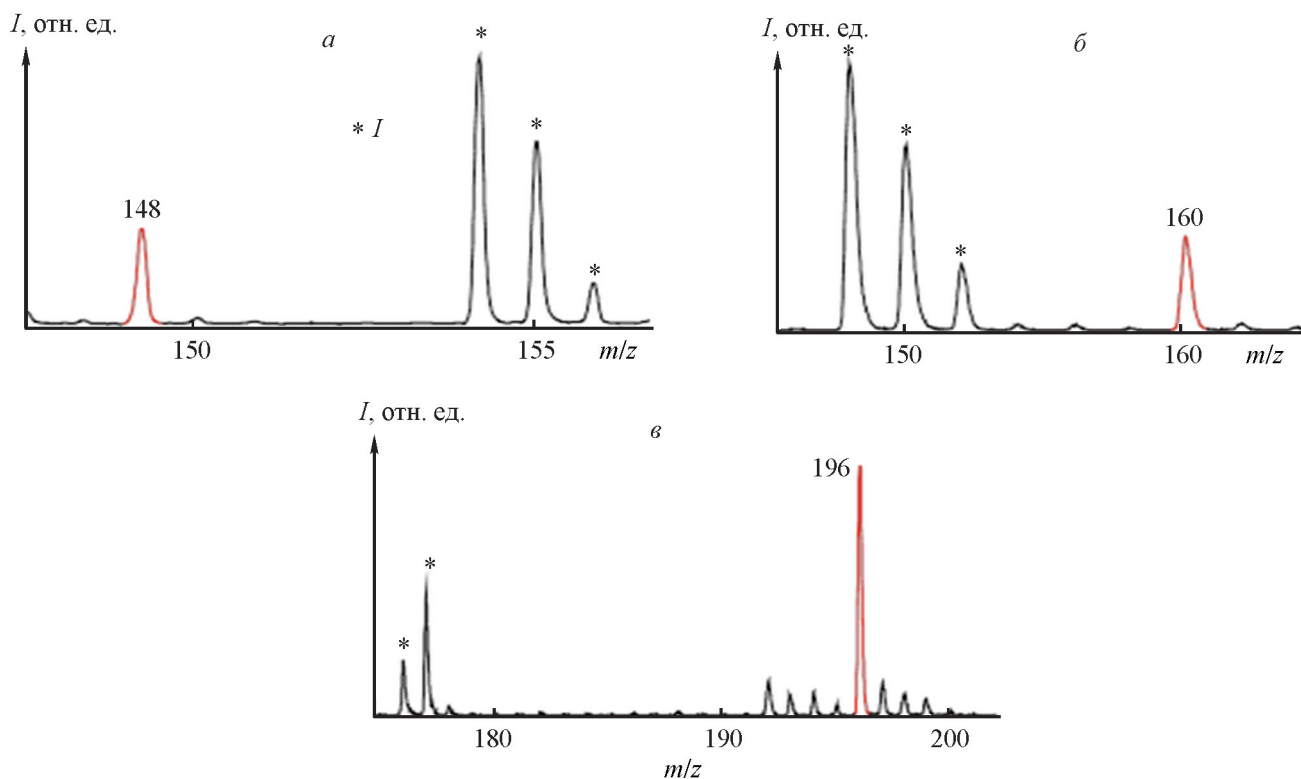


Рис. 7. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации S,N-производных несимметричного диметилгидразина, выделенных из керосина Нафтил.

a — этилтиосемикарбазид с m/z 148, *б* — аллилтиосемикарбазид с m/z 160, *в* — фенилтиосемикарбазид с m/z 196.
I — пики ионов матрицы 2,5-дигидроксибензойной кислоты ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

трансформации в углеводородных ракетных горючих и их смесях методами газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией в режимах *on-line* и *off-line*. Преимуществом данного подхода является возможность качественного скрининга большого количества проб горючего, содержащих примеси НДМГ и других алкилгидразинов, сразу после извлечения из топлива. Кроме того, метод хроматомасс-спектрометрии позволяет одновременно определять количественное содержание углеводов, алкилгидразинов и продуктов их трансформации в одном анализе, что часто необходимо при решении актуальных задач ракетно-космической отрасли и экологии.

Выводы

Разработаны эффективные методики качественного и количественного анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в составе углеводородных ракетных горючих методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической детекцией *on-line* (ГХ/МС). Показано, что смеси ал-

килгидразинов могут быть успешно разделены в виде их производных с ацетоном (гидразонов) или изотиоцианатами (тиосемикарбазидов), надежная идентификация которых должна проводиться по соотношению интенсивностей пиков их характеристических ионов в масс-спектрах электронной ионизации. Метод ГХ/МС ограниченно применим для обнаружения микропримесей алкилгидразинов, их труднолетучих или термолабильных производных в сложных многокомпонентных смесях углеводородных топлив. В этом случае для выделения микропримесей алкилгидразинов из топлива более эффективно использование обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с последующей идентификацией тиосемикарбазидов методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией в режиме *off-line*.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Полунин Константин Евгеньевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0180-2174>

Ульянов Алексей Владимирович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9478-7243>

Полунина Ирина Александровна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0403-5548>

Буряк Алексей Константинович, д.х.н., проф.,
чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2458-5993>

Список литературы

- [1] Яновский Л. С., Харин А. А., Бабкин В. И. Основы химмотологии. М.; Берлин: Директ-Медиа, 2019. С. 239–245.
- [2] Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Н. С. Касимова. М.: Спутник, 2015. С. 120–134.
- [3] Колесников С. В. Окисление несимметричного гидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: СибАК, 2014. С. 6–18.
- [4] Буряк А. К., Сердюк Т. М. Хромато-масс-спектрометрия в аэрокосмической промышленности // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369–392 [Buryak A. K., Serdyuk T. M. Chromatography-mass spectrometry in aerospace industry // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N 4. P. 369–392. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEN004304>].
- [5] Болотник Т. А., Смоленков А. Д., Смирнов Р. С., Шпигун О. А. Определение ракетных керосинов в почвах методом статического парофазного анализа в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 4. С. 221–220 [Bolotnik T. A., Smolenkov A. D., Smirnov R. S., Shpigun O. A. Determination of rocket kerosene in soil by static headspace analysis coupled with gas chromatography-mass spectrometry // Moscow University Chem. Bull. 2015. V. 70. N 4. P. 168–174. <https://doi.org/10.3103/S0027131415040021>].
- [6] Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Покрышкин С. А., Боголицын К. Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 155–162 [Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Pokryshkin S. A., Bogolitsyn K. G. Determination of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography-tandem mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. P. 1553–1560. <https://doi.org/10.1134/S1061934815130080>].
- [7] Kenessov B., Koziel J., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 674. N 1. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>
- [8] Родин И. А., Ананьева И. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 302–306 [Rodin I. A., Anan'eva I. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. P. 1405–1410. <https://doi.org/10.1134/S1061934810130150>].
- [9] Парамонов С. А., Ульянов А. В., Буряк А. К. Изотиоцианаты как дериватизирующие реагенты в определении 1,1-диметилгидразина методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. № 3. С. 528–532 [Paramonov S. A., Ul'yanov A. V., Buryak A. K. Isothiocyanates as derivatization reagents in the determination of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography coupled with mass spectrometry // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 517–522. <https://doi.org/10.1007/s1117201001410>].
- [10] Смоленков А. Д. Хроматографические методы определения гидразина и его полярных производных // Обзор. журн. по химии. 2012. Т. 2. № 4. С. 334–361 [Smolenkov A. D. Chromatographic methods of determining hydrazine and its polar derivatives // Review J. Chem. 2012. V. 2. N 4. P. 329–354. <https://doi.org/10.1134/S2079978012040048>].
- [11] Полунин К. Е., Ульянов А. В., Полунина И. А., Буряк А. К. Применение шунгита для нейтрализации токсичных компонентов гидразинового горючего // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 861–872. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060122> [Polunin K. E., Ul'yanov A. V., Polunina I. A., Buryak A. K. Application of shungit for neutralization of toxic components of hydrazine fuel // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 6. P. 861–871. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060136>].

- [12] *Smolenkov A. D., Shpigun O. A.* Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.005>
- [13] *Kosyakov D. S., Ulyanovskii N. V., Pikovskoi I. I., Kenessov B., Bakaikina N. V., Zhubatov Z., Lebedev A. T.* Effect of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // *Chemosphere*. 2019. V. 228. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
- [14] *Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И.* Гидразоны. М.: Наука, 1974. С. 17–23.
- [15] *Алимпиев С. С., Гречников А. А., Никифоров С. М.* Новые подходы в лазерной масс-спектрометрии органических объектов // *Успехи физ. наук*. 2015. Т. 185. № 2. С. 207–212. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201502f.0207> [*Alimpiev S. S., Grechnikov A. A., Nikiforov S. M.* New approaches to the laser mass spectrometry of organic samples // *Physics-Uspokhi*. 2015. V. 58. P. 191–195. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201502f.0207>].
-