

УДК 543.544.6: 543.632.9

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ

Н.В. Ульяновский^{1,2}, Д.С. Косяков¹, К.Г. Боголицын², Д.И. Фалёв¹, А.Д. Смоленков³,
О.А. Шпигун³

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова;
²Институт экологических проблем Севера УрО РАН; ³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова)

Проведена оценка применимости существующих методик извлечения и хроматографического определения подвижных форм 1,1-диметилгидразина, а также важнейшего продукта его окислительной трансформации N-нитрозодиметиламина для анализа торфяных болотных почв, характерных для Европейского Севера РФ. Показано, что спустя 3 суток с момента попадания 1,1-диметилгидразина в почву удается извлечь не более 15% от исходного содержания поллютанта. Установлено, что максимальная степень извлечения из торфа для несимметричного диметилгидразина достигается при использовании отгонки с водяным паром в среде 40%-го раствора гидроксида натрия. Проведена оптимизация условий пробоподготовки и хроматографического определения нитрозодиметиламина в почвах с высоким содержанием органического вещества.

Ключевые слова: ракетное топливо, торфяная почва, 1,1-диметилгидразин, N-нитрозодиметиламин, ВЭЖХ, пробоподготовка.

1,1-Диметилгидразин (НДМГ, несимметричный диметилгидразин, «гептил»), относящийся к веществам I класса опасности и широко используемый в качестве ракетного топлива, представляет серьезную угрозу экологическому состоянию территорий, задействованных в ракетно-космической деятельности (РКД). В первую очередь к ним относятся так называемые районы падения, служащие для приема отработанных частей ракет-носителей, содержащих остатки топлива в количествах до сотен килограммов. Попадая в почву, НДМГ, как соединение с высокой реакционной способностью, способен связываться с образованием различных форм, отличающихся подвижностью, а также подвергаться окислительным превращениям с образованием большого количества крайне токсичных продуктов трансформации [1–3]. Среди них особо выделяется N-нитрозодиметиламин (НДМА), обладающий исключительной канцерогенной активностью [4] и относящийся к суперэтокотоксикантам. На основании вышесказанного нормативными документами установлена весьма низкая предельно допустимая концентрация 1,1-диметилгидразина в почвах, которая в настоящее время составляет 0,1 мг·кг⁻¹ [5].

Для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации в настоящее

время используются, как правило, хроматографические методы. Среди них наиболее широко применяются ионная хроматография с электрохимическим детектированием (определение гидразина и его алкилпроизводных в концентрации от 20 мкг·л⁻¹), а также обращенно-фазовая ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием (определение НДМА) [6–8].

Ключевым моментом при определении НДМГ и его производных в почвах является пробоподготовка, которая должна обеспечивать максимально полное и селективное извлечение аналитов из твердой фазы. В настоящее время на территории Российской Федерации действуют три нормативных документа, регулирующие определение подвижных форм 1,1-диметилгидразина в почвах:

методические указания Минздрава [9], предусматривающие получение кислотной вытяжки из почвы с последующим ее подщелачиванием и отгонкой НДМГ с водяным паром;

руководящий документ Росгидромета [10], в соответствии с которым отгонка производится непосредственно из почвы в слабощелочной среде и в присутствии сульфида натрия в качестве восстановителя, предотвращающего окислительную деградацию аналита;

методика выполнения измерений, разработанная специалистами химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова [11], включающая разложение минеральной составляющей почвы 40%-м раствором гидроксида натрия и перегонку в присутствии Na_2S .

Для определения НДМА в почвах имеется также аттестованная методика, предусматривающая отгонку экотоксиканта с водяным паром в восстановительной среде непосредственно из почвы [12].

В работе [13] проведено сравнение эффективности указанных подходов для извлечения 1,1-диметилгидразина из почв с содержанием органических веществ менее 5% (песчаные и дерново-подзолистые почвы, характерные для районов падения на космодроме Байконур). При этом показано, что наиболее полное извлечение (до 97%) демонстрирует методика, основанная на отгоне НДМГ в присутствии концентрированной щелочи.

В настоящее время основным объектом российской космической инфраструктуры является космодром Плесецк, расположенный на Севере европейской части страны, где в качестве районов падения отделяющихся частей ракет-носителей используются обширные территории Архангельской обл., Республики Коми, а также Ямало-Ненецкого автономного округа, для которых характерно преобладание торфяных болотных почв с исключительно высоким содержанием органической составляющей (более 90%), представленной лигногуминовыми веществами.

Торф – уникальный композит природных высокомолекулярных соединений, представленных фульво- и гуминовыми кислотами, лигнинными веществами, а также полисахаридами [14]. За счет наличия большого количества карбонильных и карбоксильных групп лигногуминовые вещества торфа обладают способностью эффективно связывать НДМГ с образованием широкого круга соединений, среди которых преобладают гидразоны [3, 15]. Учитывая данный факт, можно сделать предположение о том, что существующие методики пробоподготовки при определении НДМГ и его производных в грунтах не могут быть автоматически перенесены на анализ торфяных почв.

Цель настоящего исследования – оценка возможности применения и оптимизация существующих методик извлечения 1,1-диметилгидразина и N-нитрозодиметиламина при их хроматографическом определении в торфяных болотных почвах Европейского Севера РФ как основа для совершенствования

системы экологического мониторинга ракетно-космической деятельности космодрома Плесецк.

Экспериментальная часть

Объект исследования. В качестве объектов исследования использовали три образца торфяной почвы:

Образец А. Незагрязненная ракетным топливом торфяная болотная почва, отобранная осенью 2012 г. в ходе экспедиционных работ в районе дер. Мосеево (Архангельская обл.) в некотором удалении от мест падения отработанных частей ракет-носителей. Отбор почвы осуществляли методом конверта с глубины 0–30 см. Образец сушили при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких дней, влажность воздушно-сухого препарата составила 9,1% (влажность исходного сырья 93%).

Образец Б. Загрязненная почва, отобранная непосредственно в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон» одновременно с образцом А в аналогичных условиях.

Образец В. Искусственно приготовленная загрязненная почва, полученная путем внесения в субстрат из верхового торфа (отобран в Приморском р-не Архангельской обл.) 1,1-диметилгидразина в количестве $330 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ и выдерживания в герметичной таре в течение двух лет при температуре 25°C .

Для образцов А и Б рН 3,78 (водная вытяжка), рН 2,82 (солевая вытяжка), зольность 2,57%. Элементный состав (%): N (1,6), С (48,8), Н (6,1). По данным рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифрактометрии, основу минеральной части торфа составляют оксиды кремния и железа. В заметных количествах присутствуют такие микроэлементы, как медь ($100 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$), марганец ($150\text{--}200 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$), цинк ($60\text{--}80 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$), хром ($150 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$) и стронций ($250\text{--}300 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$).

Реагенты и материалы. В работе использовали следующие реагенты и материалы: 1,1-диметилгидразин (>98%, «Fluka»), N-нитрозодиметиламин (ГСО, ЭАА «Экоаналитика», Россия), Ацетонитрил (сорт 0, НПК «Криохром», Россия), уксусная кислота («х.ч.», «Нева Реактив», Россия), ацетат аммония («ACS Reagent», «Merck»), соляная кислота («х.ч.», «Нева Реактив», Россия), гидроксид натрия, «х.ч.» («Нева Реактив», Россия), сульфид натрия («ч.д.а.», «Нева Реактив», Россия), аскорбиновая кислота («х.ч.», «Нева Реактив», Россия), хлорид калия («ACS Reagent», «Sigma-Aldrich»), метилгидразин (>98%, «Fluka»), гидрохлорид гидразина (>98%, «Aldrich»), деионизованная вода с удельным сопротивлением $18,2 \text{ МОм}\cdot\text{см}^{-1}$, по-

лученная с использованием системы «Millipore Simplicity» («Millipore», Франция).

Оборудование. Исследования проводили с помощью ВЭЖХ-систем «LC-20» («Shimadzu», Япония) с амперометрическим детектором «DECADE II» («Antec Leiden», Нидерланды) и «Agilent 1260» («Agilent», США) с диодно-матричным детектором, оснащенных дегазаторами, автосамплерами и термостатами колонок. Сбор и обработку данных осуществляли с помощью ПО «LCSolution» и «ChemStation» соответственно.

Условия хроматографического разделения. Определение НДМГ проводили методом ионообменной хроматографии с амперометрическим детектированием. Разделение гидразинов осуществляли в катионной форме на колонке с сульфокатионообменным сорбентом высокой емкости Nucleosil 100-5 SA, 125×4,6 мм («Macherey-Nagel», Германия). В качестве элюента применяли водный ацетатный буферный раствор (рН 5,4), содержащий 2 ммоль·л⁻¹ KCl, что необходимо для корректной работы электрохимического детектора, использующего хлорсеребряный электрод сравнения. Скорость потока элюента составляла 1 мл·мин⁻¹. Колонку термостатировали при 35°C. Детектирование проводили в постоянно-токовом режиме на стеклоуглеродном рабочем электроде при потенциале +0,800 В (относительно электрода сравнения). Объем вводимой пробы 20 мкл. Одновременно с 1,1-диметилгидразином проводили детектирование основных спутников данного компонента в хроматографическом анализе: метилгидразина и гидразина.

Определение нитрозодиметиламина осуществляли методом обращено-фазовой хроматографии. Разделение выполняли на колонках для определения НДМА (BiASep, Россия) и Zorbax SB-Aq, 150×3,0 мм, размер частиц 3,5 мкм («Agilent», США). Детектировали при длине волны 240 нм, соответствующей максимуму поглощения НДМА. Объем вводимой пробы 20 мкл.

Подготовка образцов. В навеску торфяной почвы массой около 500 г (образец А) вносили заданное количество 1,1-диметилгидразина или N-нитрозодиметиламина (в виде свежеприготовленных растворов известной концентрации), смесь тщательно перемешивали и немедленно подвергали анализу на содержание токсикантов. Для определения НДМГ использовали три аттестованных методики подготовки образцов почв к хроматографическому анализу [9–11].

I. К навеске образца почвы массой 50 г приливали 100 мл 1М HCl и перемешивали в течение 30 мин.

Экстракт фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». К фильтрату объемом 50 мл добавляли 6 мл 40%-го раствора NaOH и перегоняли в приемный сосуд, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.

II. К навеске образца почвы массой 20 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), приливали 100 мл 0,04 М раствора NaOH, добавляли 10 г Na₂S·9H₂O и отгоняли 90 мл в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.

III. К навеске образца почвы массой 5 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), приливали 50 мл 40%-го раствора NaOH, добавляли 2 г Na₂S·9H₂O и перегоняли досуха в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄.

Для определения N-нитрозодиметиламина к навеске образца почвы массой 20 г, помещенной в круглодонную колбу (250 мл), добавляли 40 мл раствора для отгонки, содержащего 0,02 моль·л⁻¹ NaOH и 4 г·л⁻¹ Na₂S·9H₂O. Перегоняли досуха жидкость в приемник, содержащий 10 мл 0,1 М H₂SO₄ [12].

Аналогичным образом проводили анализ образцов Б и В. Для повышения достоверности в каждом случае выполняли не менее трех параллельных экспериментов. Определение НДМГ в образце А повторяли через 3 и 60 сут после внесения токсиканта. Полученные отгоны доводили в мерной колбе до объема 100 мл, фильтровали через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм и вводили в хроматографическую систему.

Обсуждение результатов

Определение 1,1-диметилгидразина. Проведенные исследования показали, что торфяная болотная почва по своему поведению в процессе отгонки НДМГ с водяным паром радикально отличается от других типов почв – из трех исследованных способов пробоподготовки лишь метод I продемонстрировал совместимость с последующим ионохроматографическим разделением и амперометрическим детектированием. При использовании методов II и III интенсивность сигнала детектора на протяжении большей части анализа превышает предельные допустимые значения (на хроматограммах наблюдается «зашкал») за счет присутствия в пробе больших количеств электроактивного компонента, подвергающегося окислению на стеклоуглеродном электроде. Установлено, что таким соединением является сероводород и, возможно, летучие сероорганические соединения, выделяющиеся при взаимодействии сульфида натрия с сильноокислым субстратом в процессе отгонки с паром. Интенсивность выделения H₂S настолько ве-

лика, что даже при использовании концентрированного раствора NaOH и сохранении сильнощелочной среды в перегонной колбе (методика III) избежать его попадания в приемный сосуд не удастся. Хроматографический анализ становится возможным лишь при разбавлении отгона не менее чем в 100 раз, что, в свою очередь, не позволяет достичь требуемой чувствительности определения несимметричного диметилгидразина. В связи с этим применение методов отгонки анализов непосредственно из твердой фазы при анализе торфяных почв возможно лишь при отказе от использования восстановителя или при замене сульфида натрия на другое соединение, предотвращающее побочные процессы окислительной деградации гидразинов. Второй подход представляется более логичным, в связи с этим во всех последующих экспериментах при реализации методик II и III Na₂S заменялся добавкой 0,1 г аскорбиновой кислоты, являющейся сильным восстановителем. В модельных экспериментах по отгонке НДМГ из водного раствора предварительно показано, что в присутствии щелочи аскорбиновая кислота неспособна взаимодействовать с гидразинами, несмотря на наличие карбонильной группы, и данные, получаемые с ее использованием, идентичны получаемым при извлечении 1,1-диметилгидразина с применением в качестве восстановителя сульфида натрия. Результаты определения НДМГ в образце А непосредственно после внесения загрязнителя, а также спустя 3 и 60 сут представлены в табл. 1.

Очевидно, что ни одна из использованных методик не позволяет полностью извлечь экотоксикант из торфяной болотной почвы. Кроме того, степень извлечения быстро падает со временем, прошедшим после попадания 1,1-диметилгидразина в почву, и через 60 сут снижается на порядок, что полностью согласуется с результатами проведенных ранее работ по динамике связывания и трансформации НДМГ торфом [15]. Данный факт можно объяснить переходом несимметричного диметилгидразина в прочно свя-

занные формы, такие как гидразоны, образованные с карбонильными группами лигногуминовых веществ [3], часть из которых не может быть разрушена даже в сильноокислых или сильнощелочных средах в ходе пробоподготовки.

Именно влиянием pH среды на стабильность гидразонов можно объяснить существенное различие в результатах анализа, получаемых при использовании разных методик подготовки проб. Так, наибольшую степень извлечения демонстрирует методика III, основанная на применении концентрированной щелочи. Она позволяет извлекать до 10% от исходного содержания загрязнителя спустя 60 сут с момента его попадания в торф, а при проведении отгонки сразу после смешения НДМГ с почвой степень извлечения превышает 80%.

Большой интерес представляет тот факт, что при экстракции почвы соляной кислотой с последующей отгонкой (методика I), степень извлечения 1,1-диметилгидразина на порядок превосходит данный показатель при непосредственной отгонке из почвы в слабощелочной среде, что отличается от результатов, полученных для почв с низким содержанием органического вещества [13]. Это может быть связано с различием механизмов связывания гидразинов минеральной и органической составляющими почв.

Найденные закономерности подтверждены результатами анализа образцов загрязненной ракетным топливом почвы (табл. 2), длительное время находившихся в естественных (Б) или лабораторных (В) условиях.

Для сильнозагрязненной реальной почвы, отобранной в месте падения ракеты-носителя (образец Б) соотношение значений содержания НДМГ, полученных с использованием методик I–III, практически совпадает с результатами анализа образца А через 60 сут после начала эксперимента, что свидетельствует о завершении к этому сроку процессов, приводящих к образованию тех или иных типов свя-

Таблица 1

Степень извлечения НДМГ из торфяной почвы (образец А) для различных методик извлечения в зависимости от времени выдержки

Методика	Введено, мг·кг ⁻¹	Найдено через 0 сут		Найдено через 3 сут		Найдено через 60 сут	
		мг·кг ⁻¹	%	мг·кг ⁻¹	%	мг·кг ⁻¹	%
I	60	12,2 ± 0,5	20,4	0,59 ± 0,04	0,98	0,41 ± 0,04	0,69
II	60	0,44 ± 0,05	0,73	0,16 ± 0,05	0,27	0,07 ± 0,01	0,11
III	60	50,6 ± 0,7	84,3	8,59 ± 0,70	14,3	5,11 ± 0,4	8,51

Т а б л и ц а 2

Результаты определения 1,1-диметилгидразина в образцах почв Б и В

Методика	Образец Б		Образец В	
	$C_{\text{НДМГ}}, \text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$	$C_{\text{НДМГ}}/\text{ПДК}$	$C_{\text{НДМГ}}, \text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$	$C_{\text{НДМГ}}/\text{ПДК}$
I	$6,7 \pm 1,5$	67	*	–
II	$0,52 \pm 0,25$	5,2	–	–
III	72 ± 10	720	$3,2 \pm 0,4$	32

*Не обнаружено.

занных форм поллютанта. В то же время результаты экологического мониторинга районов падения, проведенные с использованием различных аттестованных методик, будут отличаться в пределах двух порядков, что приведет к абсолютно неверной оценке нанесенного экологического ущерба. Особенно хорошо это видно на примере образца В, для которого методики I и II показывают отсутствие загрязнения, в то время как применение отгонки в сильнощелочной среде позволяет говорить о серьезной загрязненности образца (предельно допустимая концентрация 1,1-диметилгидразина превышает более чем в 30 раз).

Определение *N*-нитрозодиметиламина. При определении НДМА в торфяных почвах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием [12] возникает проблема выделения серосодержащих летучих соединений в ходе отгонки аналита с водяным паром – пик анализируемого компонента перекрывается зоной выхода неидентифицированного вещества (рис. 1, а), что делает количественное определение практически невозможным. В связи с этим использованный нами при совершенствовании методики извлечения НДМГ подход, заключающийся в использовании для создания восстановительной среды аскорбиновой кислоты, был распространен и на определение нитрозодиметиламина. Пример полученной при этом хроматограммы представлен на рисунке 1, б, который демонстрирует возможность определения НДМА при использовании аскорбиновой кислоты без интерференций со стороны других компонентов.

В качестве альтернативы замене восстановителя при определении НДМА с пробоподготовкой по методике [12] можно рассматривать изменение селективности неподвижной фазы, используемой в хроматографическом разделении, что позволяет отделить пик нитрозодиметиламина от мешающих примесей. С этой целью использован обращенно-фазовый октадецильный сорбент «Zorbax SB-Aq»

с внедренными функциональными группами, повышающими удерживание полярных соединений. Оптимизация условий хроматографического разделения позволила добиться приемлемой селективности по отношению к НДМА при продолжительности анализа, составляющей 7 мин (рис. 2). Недостатком такого подхода является увеличение коэффициентов емкости для большого числа фенольных соединений, отгоняющихся из торфяной почвы с водяным паром и, как следствие, появление на хроматограмме большого числа пиков,

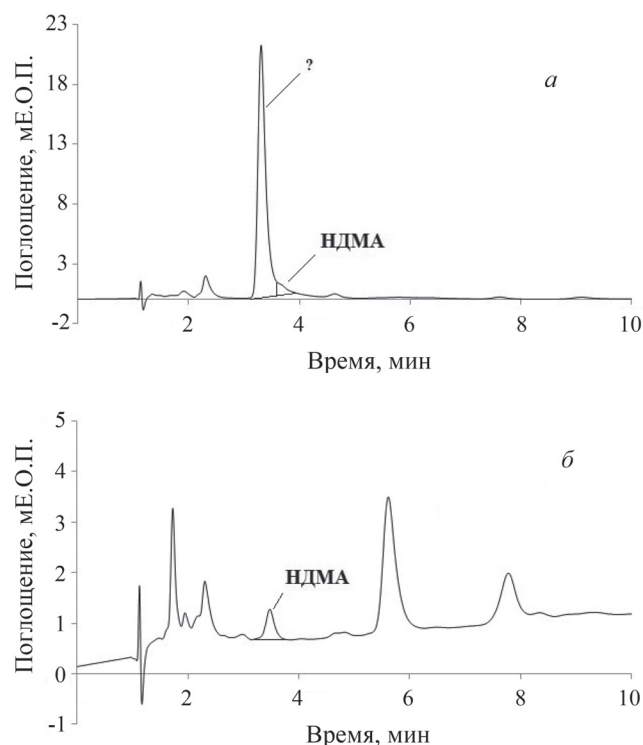


Рис. 1. Хроматограммы отгонов образца А торфяной болотной почвы, полученных с использованием в качестве восстановителя: а – сульфида натрия, б – аскорбиновой кислоты (колонка для определения НДМГ)

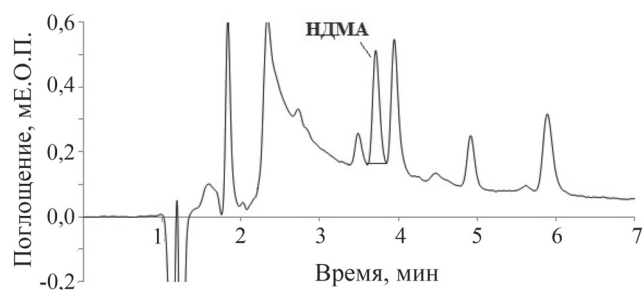


Рис. 2. Хроматограмма отгона торфяной почвы с использованием сульфида натрия в качестве восстановителя. Колонка Zorbax SB-Aq, элюент: 10 мМ водный раствор ацетата аммония, содержащий 2% ацетонитрила

некоторые из которых характеризуются близким к N-нитрозодиметиламину временем удерживания.

Торфяная болотная почва, содержащая большое количество органического вещества фенольной природы, способна сама создавать восстановительную среду, исключая возможность как превращения гидразинов в нитрозодиметиламин, так и окислительной деструкции самого НДМА. Для проверки данного утверждения проведен эксперимент по анализу в разных условиях модельных водных растворов и проб почвы, полученных внесением известного количества аналитов в образец А (табл. 3).

Независимо от присутствия восстановителя не выявлено значимых различий в количестве нитрозодиметиламина, обнаруженного в отгоне. Все ис-

пользованные варианты пробоподготовки позволяют достичь практически количественного извлечения загрязнителя и получить адекватные результаты его определения в торфяных почвах.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать основные выводы:

1. При хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и N-нитрозодиметиламина в торфяных болотных почвах с высокой кислотностью использование сульфида натрия как реагента для создания восстановительной среды в ходе отгонки аналитов недопустимо вследствие появления интерферирующих пиков на хроматограммах. В качестве альтернативы сульфиду натрия может быть успешно использована аскорбиновая кислота.

2. Вследствие активного связывания несимметричного диметилгидразина лигногуминовыми веществами с образованием устойчивых соединений добиться количественного извлечения НДМГ из торфяных почв методом отгонки с водяным паром не удастся, при этом степень извлечения быстро падает со временем. Наилучшие результаты демонстрирует методика, основанная на отгонке аналита непосредственно из почвы в сильнощелочной среде, способствующей разрушению гидразинов.

3. Отгонка с водяным паром позволяет достичь практически полного извлечения N-нитрозодиметиламина из торфяной почвы.

Таблица 3

Степень извлечения НДМА из модельных смесей на основе образца А

Восстановитель	Матрица	Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено, %
Сульфид натрия	вода + НДМА	40,0	39,4 ± 0,3	99
	вода + НДМА + НДМГ	40,0	39,9 ± 0,4	99
	торф + НДМА + НДМГ	40,0	37,2 ± 0,3	93
Аскорбиновая кислота	вода + НДМА	40,0	38,6 ± 0,4	96
	вода + НДМА + НДМГ	40,0	39,2 ± 0,5	98
	торф + НДМА + НДМГ	40,0	39,7 ± 0,4	99
Без восстановителя	вода + НДМА	40,0	37,5 ± 0,8	94
	вода + НДМА + НДМГ	40,0	38,9 ± 0,7	97
	торф + НДМА + НДМГ	40,0	38,6 ± 0,6	97

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004, соглашение № 14.594.21.0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rodin I. A., Moskvina D. N., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008. **82**. N 6. P. 911.
2. Kenessov B. N., Koziel J. A., Grotenhuis T., Carlsen L. // Analytica Chimica Acta. 2010. **674**. N 1. P. 32.
3. Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г. // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 181.
4. Selin N.E. Environmental Guidelines and Regulations for Nitrosamines: A Policy Summary. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, 10 July 2011. 13 p.
5. ГН 2.1.7.2735-10. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 03.09.2010. № 112.
6. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Елфимова Я.А., Шпигун О.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. **9**. № 4. С. 545.
7. Смоленков А.Д. // Обзорный журнал по химии. 2012. **2**. № 4. С. 334.
8. Пономаренко С.А., Смоленков А.Д., Ананьева И.А., Шпигун О.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. **75**. № 1. С. 15.
9. МУК 4.1.035-01. Методика выполнения измерений. 1,1-диметилгидразин. Фотоколориметрическое определение массовой доли в пробах почвы. М., 2001.
10. РД 52.18.579-97. Методические указания. Концентрация несимметричного диметилгидразина в пробах поверхностной, грунтовой, питьевой воды и почвы. Методика выполнения измерений методом хромато-масс-спектрометрии. М., 1997.
11. МВИ № 81-05. Методика выполнения измерений массовой доли суммарных форм 1,1-диметилгидразина в почве методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. М., 2005.
12. МВИ № 1-02. Методика выполнения измерений массовой доли нитрозодиметиламина (НДМА) в образцах почв методом обращено-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. М., 2002 г.
13. Смоленков А.Д., Смирнов Р.С., Родин И.А., Татаурова О.Г., Шпигун О.А. // Журнал аналитической химии. 2012. **67**. № 1. С. 9.
14. Sparks D. L. // Academic Press. 2003. P. 352
15. Ульяновский Н.В., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю., Косяков Д.С. // Экология и промышленность России. 2012. № 4. С. 32.

Поступила в редакцию 20.10.14

PECULIARITIES OF SAMPLE PREPARATION IN CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE AND N-NITROSODIMETHYLAMINE IN PEATY SOILS

N.V. Ul'yanovskii^{1,2}, D.S. Kosyakov¹, K.G. Bogolitsyn^{1,2}, D.I. Falev¹, O.A. Shpigun³, A.D. Smolenkov³

¹M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University; ²Institute of Ecological Problems in the North, Russian Academy of Sciences, Ural Branch; ³M.V. Lomonosov Moscow State University)

An assessment of the applicability of existing methods of extraction and chromatographic determination of mobile forms of 1,1-dimethylhydrazine, as well as important product of its oxidative transformation N-nitrosodimethylamine for analysis of peat bog soils typical for the European North of Russia was done. It is shown that after three days from the soil contamination with 1,1-dimethylhydrazine no more than 15% of the initial content of the pollutant can be extracted. It was found that the maximum degree of extraction of unsymmetrical dimethylhydrazine from peat can be achieved using steam distillation from the medium of 40% solution of sodium hydroxide. The optimization of sample preparation conditions and chromatographic determination of NDMA in soils with high organic content was performed.

Key words: rocket fuel, peaty soil, 1,1-dimethylhydrazine, N-nitrosodimethylamine, HPLC, sample preparation.

Сведения об авторах: Ульяновский Николай Валерьевич – аспирант лаборатории растительных биополимеров Института экологических проблем Севера УрО РАН (uluanovskii_n@mail.ru); Косяков Дмитрий Сергеевич – директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, доцент, канд. хим. наук; Боголицын Константин Григорьевич – профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук; Фалёв Даниил Иванович – студент Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова; Смоленков Александр Дмитриевич – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, член-корр. РАН, докт. хим. наук.