

На правах рукописи

ГОЛУБ СВЕТЛАНА ЛЕОНИДОВНА

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ
НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА НА ПОВЕРХНОСТИ
ШУНГИТОВОГО МАТЕРИАЛА

Специальность 05.11.11 – Хроматография и хроматографические приборы



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

МОСКВА 2007

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
имени А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Буряк Алексей Константинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Рощина Татьяна Михайловна,
МГУ им. М.В.Ломоносова

кандидат химических наук
Петухова Галина Анатольевна,
ИФХЭ РАН

Ведущая организация: **Институт проблем экологии и эволюции**
имени А.Н. Северцова Российской академии
наук

Защита состоится «18» декабря 2007 г. в 13 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 002.259.04 при ИФХЭ РАН
по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

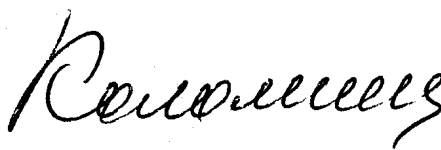
Автореферат размещен на сайте Института: <http://phyche.ac.ru>

Отзывы на автореферат (заверенные печатью) просим высылать по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН
ученому секретарю диссертационного совета Д 002.259.04

Автореферат разослан «16» ноября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Коломиец Л.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность проблемы.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – компонент широко используемого в нашей стране ракетного топлива (горючее). Токсичность и длительное применение НДМГ привели к серьезному загрязнению объектов ракетно-космической отрасли. Высокая реакционная способность НДМГ обуславливает образование большого набора продуктов его трансформации. Некоторые из них превосходят его по токсичности. НДМГ и продукты его трансформации способны накапливаться и длительное время (до 15 лет) сохраняться в местах аварийных проливов, делая загрязненные участки опасными для человека. Вместе с тем методы эффективной нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации, до настоящего времени не созданы. Существующие методы: использование окислителей (хлорной извести и перманганата калия), галоидных алкилов и прожиг грунта – не отвечают современным требованиям экологической безопасности. В связи с этим поиск новых способов обезвреживания НДМГ с использованием доступных, дешевых и экологически безопасных материалов является актуальной задачей. Для ее решения как нельзя лучше подходят природные сорбенты, которые можно использовать в больших количествах и на обширных территориях – в соответствии со складывающейся экологической ситуацией.

Природный сорбент – шунгитовый материал (ШМ) полностью удовлетворяет требованиям невысокой цены, доступности и экологической безопасности. Однако рекомендовать его для нейтрализации проливов НДМГ и рекультивации грунтов можно было только после исследований поведения продуктов трансформации НДМГ на поверхности ШМ. Очевидно, что решение такой сложной задачи возможно лишь при комплексном использовании масс-спектрометрических методов, позволяющих анализировать физически адсорбированные и хемосорбированные соединения (летучие и нелетучие продукты) на поверхности твердого тела, в том числе сорбентов разного типа. К таким методам относят газовую хроматографию - масс-спектрометрию (ГХ-МС), термодесорбционную масс-

спектрометрию (ТДМС), метод иницируемой матрицей лазерно-десорбционной ионизации (MALDI) и теоретический расчет термодинамических характеристик адсорбции на основании молекулярно-статистической теории.

Информация о составе продуктов взаимодействия ШМ и НДМГ необходима также для решения фундаментальной задачи – прогноза продуктов реакции на основе данных о структуре поверхности твердого тела и свойствах реагирующих молекул.

Цель работы: Целью настоящей работы является идентификация продуктов, образующихся при взаимодействии НДМГ с ШМ в различных условиях, и оценка возможности применения ШМ для решения экологических проблем в ракетно-космической отрасли.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать состав и свойства поверхности шунгитового материала с помощью комплекса физико-химических методов.
2. Провести качественный и количественный анализ продуктов взаимодействия НДМГ с шунгитовым материалом в модельных и реальных условиях.
3. Сопоставить результаты идентификации продуктов взаимодействия НДМГ с шунгитовым материалом полученные различными масс-спектрометрическими методами.
4. Оценить влияние основных компонентов шунгитового материала на состав продуктов взаимодействия шунгитового материала с НДМГ.
5. Исследовать возможность применения шунгитового материала для нейтрализации НДМГ на объектах ракетно-космической отрасли.

Работа выполнялась в рамках госбюджетной темы № 01920017974 «Исследование химических соединений и функциональных групп на поверхности твердых тел и физико-химического взаимодействия поверхности с жидкими и парогазовыми средами хромато-масс-спектрометрическим методом».

Научная новизна работы.

Комплексом масс-спектрометрических методов исследованы продукты взаимодействия НДМГ с ШМ, среди которых впервые обнаружены и идентифицированы серосодержащие соединения. С помощью метода ГХ-МС исследованы продукты трансформации НДМГ на поверхности ШМ, показано отсутствие токсичных продуктов трансформации НДМГ. Впервые с помощью метода MALDI, установлено отсутствие относительно высокомолекулярных продуктов НДМГ на поверхности ШМ и, таким образом, подтверждена его эффективность для разложения НДМГ. С помощью ТДМС исследования, установлено присутствие элементарной серы на поверхности ШМ, проведена оценка ее энергии активации десорбции. Показано, что сера участвует в реакции с НДМГ на поверхности ШМ.

Различными физико-химическими методами исследованы состав и характеристики поверхности третьей разновидности ШМ Зажогинского месторождения. Впервые установлена активность природного шунгитового материала в реакции разложения НДМГ до нетоксичных продуктов.

На основании проведенного исследования сделан вывод о целесообразности применения ШМ для обезвреживания проливов НДМГ и рекультивации загрязненного им грунта.

Практическая значимость результатов работы:

Предложен простой, экологически безопасный способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих НДМГ, основанный на взаимодействии загрязнителя с ШМ с возможной последующей регенерацией, либо утилизацией отработанного сорбента. Данный способ позволяет использовать исходный ШМ для нейтрализации НДМГ в природных условиях, исключая образование токсичных производных НДМГ. Проведенные исследования и практические результаты, полученные при использовании ШМ для нейтрализации проливов НДМГ на объектах космической отрасли, показали эффективность применения предлагаемого способа обезвреживания НДМГ. Предлагаемый способ защищен патентом Российской Федерации № 2253520 «Способ обезвреживания технологи-

ческих проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин» и техническим актом, удостоверяющим его эффективность при практическом применении на объектах Минобороны России.

Положения, выносимые на защиту.

1. Качественный и количественный состав продуктов, образующихся при взаимодействии НДМГ с шунгитовым материалом.
2. Впервые идентифицированные серосодержащие продукты, образующиеся при взаимодействии НДМГ с серой.
3. Обоснование возможности и способ обезвреживания проливов технологических жидкостей, содержащих НДМГ, с использованием шунгитового материала.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы», 2004 г., Москва - Клязьма; Москва; 2-ой Международный семинар-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», 2004 г., Москва; Международная конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века», 2005 г., Москва; Всероссийская Конференция «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии», 2005 г., Самара; X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», 2006 г. Москва - Клязьма; Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях», 2007 г. Москва - Клязьма.

В 2006 году работа заняла I место по научному направлению «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы» на конференции-конкурсе научных работ молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, Россия).

В 2007 году работа отмечена дипломом победителя конкурса молодых ученых на III Международной конференции-школе «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Звенигород, Россия).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 19 работ в виде 2-х статей в журналах из рекомендованного ВАК списка, 1-го патента и 17-ти тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений.

Во введении, исходя из анализа проблемы нейтрализации НДМГ, как токсичного и реакционно-способного соединения, и учитывая высокую сорбционную способность шунгитового материала, применяемого для очистки промышленных выбросов, обоснована актуальность данной работы, сформулированы ее цель и положения, выносимые на защиту. Показано, что важнейшим критерием оценки способа нейтрализации НДМГ, является качественный и количественный состав продуктов трансформации. Наиболее надежная идентификация этих продуктов может быть выполнена комплексом масс-спектрометрических методов, включая ГХ-МС, ТДМС и MALDI.

В первой главе рассмотрены свойства, токсичность НДМГ и его производных, методы их анализа и нейтрализации. Дано описание состава и происхождения шунгитовых пород, их физических, химических, адсорбционных свойств и возможных вариантов их модифицирования. Описаны методы анализа, использованные при исследовании свойств ШМ, НДМГ и продуктов его трансформации.

Во второй главе описаны способы пробоподготовки, условия проведения экспериментов, используемые приборы и методики, применяемые при обработке экспериментальных данных. Приведено описание алгоритмов, используемых для расчетов термодинамических характеристик адсорбции.

В третьей главе приведены результаты анализа химического состава ШМ, используемого в работе. Представлены результаты ГХ-МС исследования продуктов взаимодействия ШМ с НДМГ в различных условиях. Обсуждаются результаты, полученные при проведении модельных экспериментов. Приводятся экспериментальные и теоретические оценки термодинамических характеристик адсорбции молекул разного типа на поверхности ШМ. Рассмотрены результаты анализа относительно высокомолекулярных продуктов трансформации НДМГ, образующихся на поверхностях различного типа.

В Приложении приведен способ рекультивации грунтов и нейтрализации технологических проливов, технический акт, масс-спектры исследуемых соединений.

Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 38 рисунков, 3 приложений и список литературы из 165 наименований.

Основное содержание диссертации

Оборудование

При выполнении работы использовалось следующее оборудование: время-пролетный масс-спектрометр UltraFlex фирмы «Bruker»; хромато-масс-спектрометр JMS-D300 фирмы «Jeol» с термодесорбционной приставкой и хроматографом HP 5890 фирмы «Hewlett Packard», состыкованным с масс-спектрометром с помощью струйного сепаратора.

Исходные вещества

В работе использовались ШМ III разновидности Зажогинского месторождения, состав которого был подтвержден во Всероссийском институте минерального сырья имени Н.М. Федоровского, НДМГ по ГОСТ В 17803-72, сера кристаллическая «чда». В качестве растворителей применялись ацетон, метанол, 2-пропанол, дихлорметан; матрицы для метода MALDI: 2,5-дигидроксibenзойная кислота, α -циано-4-гидроксикоричная кислота, дитранол. В качестве стандартов использовались: бензол, 1,2,4,5-тетрахлорбензол, дейтеронафталин. Буферные

растворы готовились с использованием солей ортофосфорной кислоты (KH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$). Использовались реактивы марки «осч», соли – «чда».

Для проведения масс-спектрометрических исследований использовались гелий («осч», баллон), и азот («осч», баллон).

Методика эксперимента

Пробоподготовка проводилась следующим образом: в навески грунтов и образцов ШМ добавляли растворы НДМГ различной концентрации, образцы выдерживали при разных температурах без доступа воздуха. В качестве модельного грунта была использована глина, смешанная с песком в соотношении 1:1. Для приготовления модельного грунта с ШМ использовался модельный грунт, который смешивали с шунгитовой породой в соотношении 1:1. Для проведения анализов на содержание НДМГ в грунтах и ШМ проводили смыв ацетоном или фосфатным буфером с последующей экстракцией и отбирали пробы для ГХ-МС исследования. НДМГ определяли в виде его гидразона с ацетоном. Для ТДМС исследования брали навеску исходного и обработанного НДМГ или отмытого от него образца грунта. Для проведения анализа с помощью метода MALDI исследуемый образец сначала перемешивали с используемой матрицей и/или сорбентом, наносили на мишень в виде раствора или суспензии и выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя.

При термодесорбционном исследовании навеску образца в кварцевом капилляре нагревали со скоростью 5 – 50°C в минуту в интервале от 30 до 400°C. Хроматографическое разделение проводили при температуре инжектора 280°C, скорости газа-носителя гелия 5 мл/мин, сброс 1 : 6. Для достижения наилучшего разделения применяли несколько режимов программирования температуры: исходная температура поддерживалась в течение 1-4 минут и составляла 30°C, скорость нагрева варьировали от 5°/мин до 12°/мин, конечная температура составляла 300°C и поддерживалась в течение 5-10 минут.

Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 150°C $\pm$ 20°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напря-

жение 3 кВ, диапазон массовых чисел от 10-40 до 450-650 а.е.м. Идентификация осуществлялась с помощью программ библиотечного поиска, либо на основании расшифровки масс-спектров, опираясь на основные закономерности фрагментации органических соединений под электронным ударом.

Использовали масс-спектрометр UltraFlex, укомплектованный лазером ($\lambda=337$ нм). Энергия лазера составляла ≈ 110 мкДж, частота импульса 50,0 Гц. Максимальная чувствительность прибора находится на уровне 10^{-15} моля. Используемый диапазон измеряемых масс: от 0 до 10000 а.е.м. Использовался режим работы прибора для регистрации положительных ионов.

Молекулярно-статистический расчет констант Генри и теплот адсорбции проводили на основе полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции, разработанной А.В. Киселевым и Д.П. Пошкусом. Параметры атом-атомного потенциала (ААП) взяты из литературных данных. Геометрические параметры рассматриваемых молекул получены из электронографических данных, или на основании закономерностей изменения длин и углов связей для данного класса веществ.

Обсуждение результатов

I. Исследование шунгитового материала

Химический состав образца ШМ представлен в таблице 1. Шунгитовые породы имеют скрытокристаллическую структуру с вкраплениями кварца и пирита. Пирит распределен в породе неравномерно.

Рентгенографическим методом был исследован состав ШМ. Главными породообразующими минералами шунгитовой породы, находящимися в тесном срастании, являются кварц (41%) и шунгит (49%). В небольшом количестве присутствуют полевой шпат, карбонаты, слоистые алюмосиликаты и пирит. В состав породообразующих минералов, присутствующих в индивидуализированных зернах размером менее 10 мкм, входят кремний, кальций, калий, алюминий, железо и сера.

Электронно-микроскопическое изучение шунгитовой породы показало наличие в ней двух основных микроструктур шунгита – губчатую и глобулярную, а также присутствие макро- и мезопор.

Таблица 1.

Химический состав шунгитовой породы

№	Компонент	Содержание в исходном ШМ, % масс.	Содержание в прокаленном ШМ, %, масс.	Содержание в обработанном* ШМ, % масс.
1	Диоксид кремния	53.7	64,81	52.66
2	Углерод	32.4	21,80	32.15
3	Оксид алюминия	3.70	5,00	3.75
4	Оксид калия	2.00	1,37	1.79
5	Железо общее, оксид	1.10	0,79	1.14
6	Оксид магния	0.48	0,64	0.54
7	Фосфор	0,24	<0.20	<1.00
8	Оксид титана	0.22	<0,02	0.21
9	Оксид кальция	0.18	0,28	<0.10
10	Оксид ванадия	0.03	<0,03	0.04
11	Медь	<0.02	<0,02	<0.02
12	Никель	<0.02	<0,02	<0.02
13	Оксид марганца	<0.01	<0.01	<0.01

* -ШМ, обработанный НДМГ и раствором фосфатного буфера.

II. Продукты взаимодействия НДМГ с шунгитовым материалом, идентифицированные ГХ-МС методом

Для установления возможности эффективного использования ШМ в реакции разложения НДМГ необходимо было определить качественный и количественный состав продуктов трансформации НДМГ на поверхности ШМ. Для этого были исследованы смывы ацетоном с образцов ШМ, обработанных 10% и 90% водными растворами НДМГ. Концентрация НДМГ в исследованных образцах составила 5 г/кг при использовании 10% водного раствора НДМГ и 37,5 г/кг при использовании 90% водного раствора НДМГ.

Показано, что при взаимодействии 10% водного раствора НДМГ с ШМ в течение 1 суток концентрация загрязнителя снижается в 5000 раз: от 5 г/кг до

0.001 г/кг. Уменьшение концентрации НДМГ объясняется сорбцией и последующим разложением НДМГ на поверхности исследуемого сорбента.

При использовании 90% водного раствора НДМГ концентрация загрязнителя снизилась всего лишь в 5 раз: от 37,5 г/кг до 7,7 г/кг. По-видимому, при высокой концентрации НДМГ активные центры ШМ полностью блокируются, что замедляет процесс разложения НДМГ.

Исследованы смывы с образцов модельного грунта и модельного грунта, смешанного с ШМ, обработанных 10 % водным раствором НДМГ, выдержанных при разных температурах и промытых ацетоном через 1 сутки после обработки. Исходная загрязненность образцов составила 5 г/кг. На рис. 1 представлена зависимость концентрации НДМГ в образцах, полученных при смывании с поверхности грунтов, от температуры.

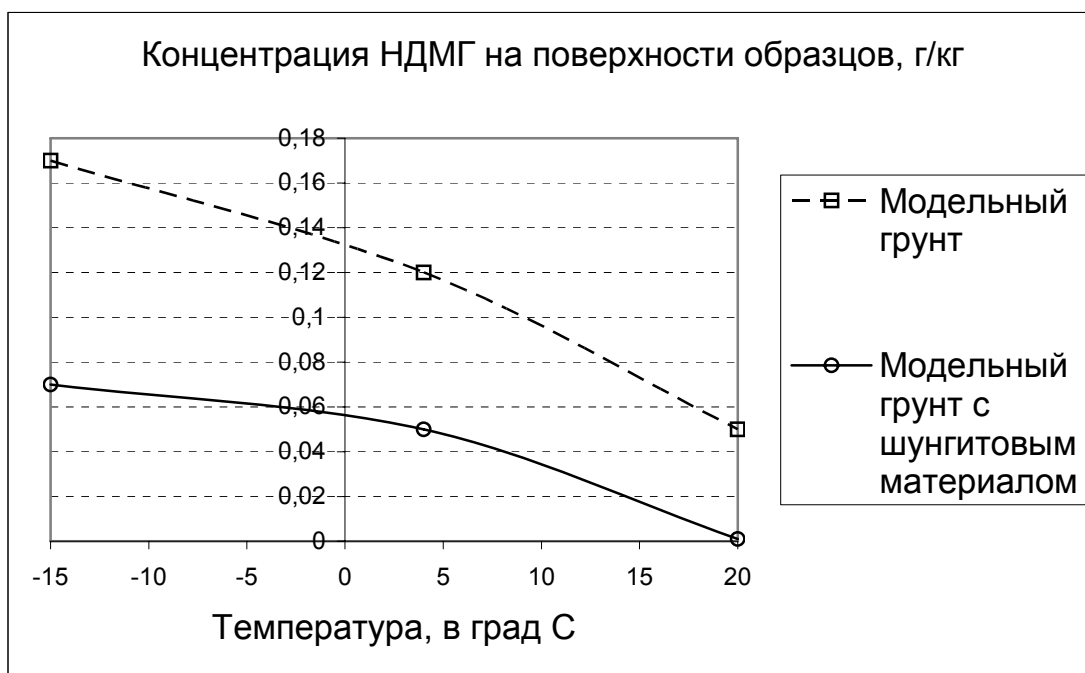


Рис. 1. Зависимость концентрации НДМГ на поверхности образцов модельного грунта и модельного грунта с ШМ от температуры.

Важно, что разложение НДМГ на модельном грунте с ШМ не сопровождается образованием традиционно определяемых продуктов трансформации: диметиламина, триметиламина, тетраметилтетразена, нитрозодиметиламина, N,N-диметилформамида и других токсичных продуктов (в количествах, превышаю-

щих 1 мг/кг, не обнаружены). В то время как, на модельном грунте без ШМ указанные продукты трансформации НДМГ образуются.

Из представленных данных видно, что при увеличении температуры концентрация НДМГ на поверхности образцов модельного грунта и модельного грунта с ШМ уменьшается. Концентрация НДМГ на грунте с ШМ ниже концентрации НДМГ на модельном грунте для всего диапазона температур.

На основании данного исследования установлено, что использование ШМ для нейтрализации НДМГ при рекультивации загрязненных грунтов, возможно в различных климатических условиях.

В смывах с поверхности с ШМ были обнаружены неидентифицированные ранее серосодержащие соединения. Масс-спектрометрическое исследование позволило определить, что это диметилди- и диметилтрисульфиды (рис. 2).

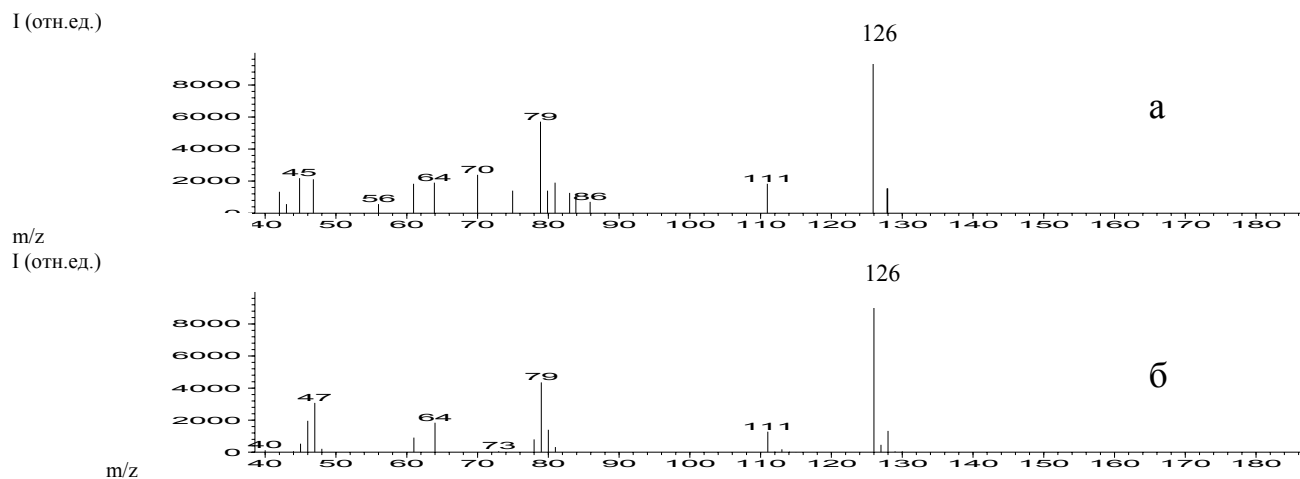


Рис. 2. Масс-спектр диметилтрисульфида, полученный из хроматограммы, записанной по ПИТ (а), и сравнение его с библиотечным (б).

На рис. 3 а, б приведены масс-хроматограммы смыва с образца ШМ по молекулярным ионам диметилгидразона ацетона (m/z 100), стандарта – бензола (m/z 78) и серосодержащих соединений, идентифицированных как диметилди- и диметилтрисульфиды (рис. 2, а и рис. 3 в-д). Эти соединения в исследованном образце могли быть антропогенного или естественного происхождения, либо могли являться продуктами деструкции НДМГ на поверхности ШМ.

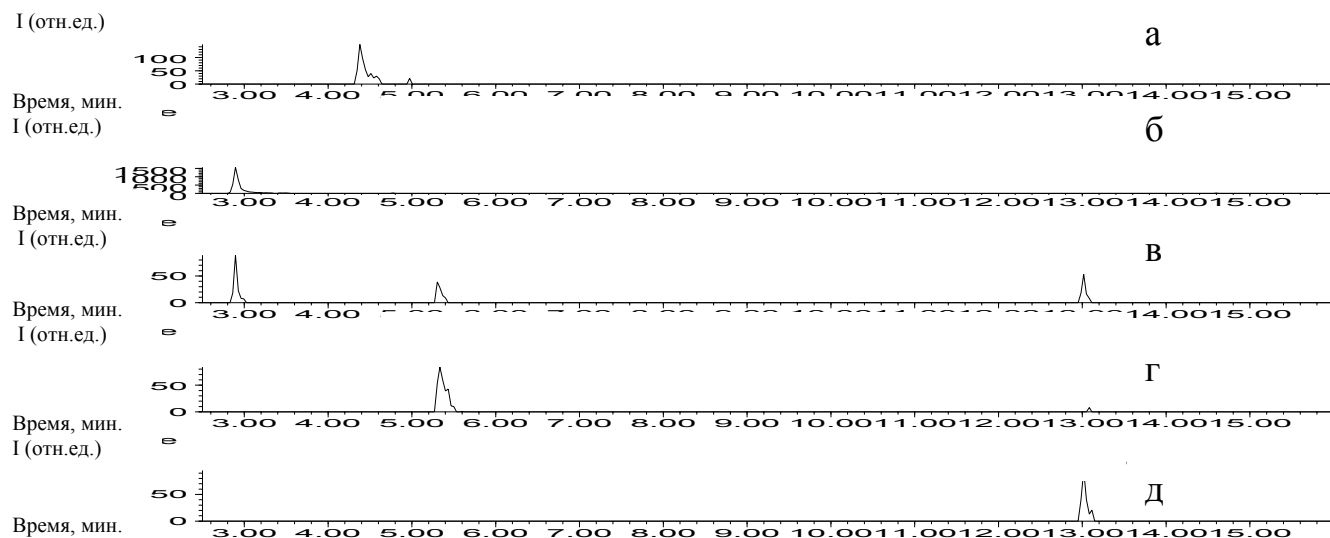


Рис. 3. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам бензола, диметилди- и диметилтрисульфидов (m/z 78, 79, 94, 126, б, в, г, д соответственно) и гидразона НДМГ с ацетоном (m/z 100, а).

Образование подобных продуктов, происходящее при взаимодействии НДМГ с элементарной серой, которая также присутствует в ШМ в следовых количествах, подтверждено в модельном эксперименте. В ходе этого эксперимента смешивались эквивалентные количества серы и НДМГ без доступа воздуха, и спустя сутки проводилось ГХ-МС исследование (рис. 4).

С помощью ГХ-МС анализа удалось обнаружить три гомологических ряда полисульфидов (ПС): диметилсульфиды (ДМС), N,N-диметиламинометилсульфиды (ДМАМС) и бис(N,N-диметиламино)сульфиды (БДМАС), начиная от моносульфида до тетрасульфида.

Возможность образования этих соединений обусловлена возникновением при окислительной деструкции НДМГ свободных радикалов, которые при взаимодействии с серой образуют идентифицированные полисульфиды.

Кроме уже названных веществ в модельном эксперименте были обнаружены и другие серосодержащие соединения, также являющиеся продуктами взаимодействия серы с НДМГ. Среди них присутствуют N1,N2-диметил-N2-(диметиламино)формаимин (1), диметилтионитрозамин (2) и N,N-диметиламинотиоамид (3).

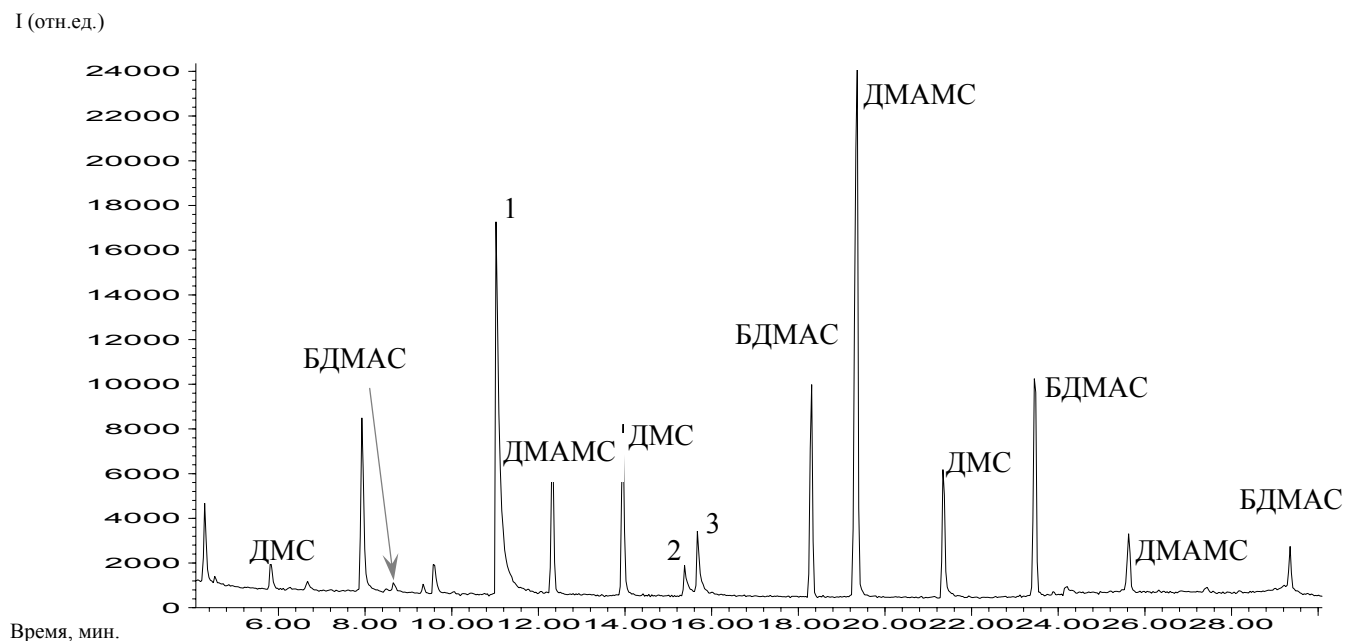


Рис. 4. Хроматограмма ацетонового смыва с серы, залитой НДМГ, записанная по ПИТ (ДМС – диметилсульфиды, ДМАМС – N,N-диметиламино-метилсульфиды, БДМАС – би(N,N-диметиламино)сульфиды, 1 – N1,N2-диметил-N2-(диметиламино)формаидин, 2 – N,N-диметилтионитрозамин, 3 – N,N-диметиламинотиоамид).

II. Сравнительный анализ различных методов регенерации шунгитового материала

Важным моментом является регенерация сорбента. В промышленности при использовании ШМ для очистки сточных вод применяют прокаливанию. Этот вариант регенерации улучшает сорбционные свойства ШМ и повышает эффективность его использования. В настоящей работе было выполнено сравнение активности исходного ШМ и прокаленного в течение 1 часа при 500 °С. Выбор указанной температуры был сделан на основании имеющихся данных о регенерации ШМ при использовании его в качестве сорбента нефтепродуктов. Химический состав образца ШМ, прошедшего термическую обработку, представлен в таблице 1 (4 колонка). В прокаленном при 500°С образце ШМ значительно уменьшилось содержание углерода, пропорционально этому возросло количество оксида кремния, и несколько изменилось содержание других компонентов.

На поверхности образца ШМ, прокаленного при 500°С и обработанного 90% водным раствором НДМГ, обнаружено значительное количество продуктов

трансформации НДМГ, в том числе и высокотоксичных (нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен). На рисунке 5 представлена хроматограмма ацетонового смыва с образца прокаленного ШМ, обработанного НДМГ. Из нее следует, что при использовании прокаленного образца ШМ на его поверхности наблюдается снижение эффективности нейтрализации НДМГ.

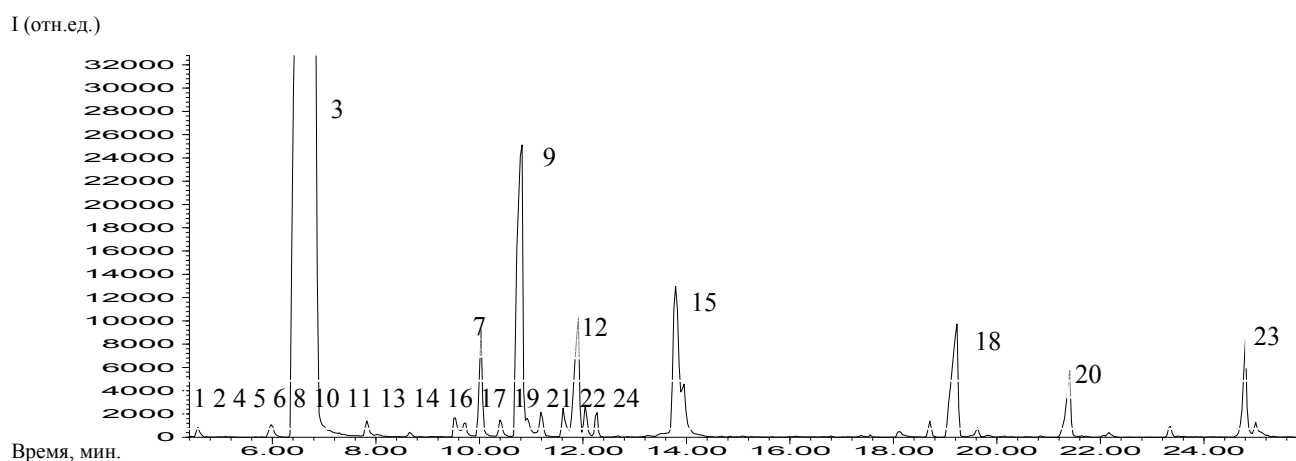


Рис. 5. Хроматограмма ацетонового смыва с поверхности прокаленного ШМ, обработанного 90% водным раствором НДМГ.

Идентифицированные продукты трансформации НДМГ представлены в таблице 2. Курсивом выделены вещества, идентифицированные только методом библиотечного поиска. Вещества под номерами 7 и 12 (табл. 2) образуются в ходе ГХ-МС анализа, из-за димеризации используемого растворителя – ацетона.

Таким образом, прокаливание сорбента ведет к потере сорбционно-каталитических свойств ШМ в реакции разложения НДМГ до нетоксичных продуктов и не может быть рекомендовано в качестве метода регенерации сорбента.

Для регенерации ШМ целесообразно использовать отмывку раствором фосфатного буфера. Согласно данным ТДМС исследования, уже через 1 час отмывки на поверхности зерен ШМ не остается НДМГ. Количество более тяжелых продуктов трансформации на поверхности ШМ значительно снижается. В термодесорбционном эксперименте уровень обнаружения НДМГ достигает 0,05 мг/кг, что составляет 0,5 ПДУ.

Таблица 2.

Вещества, обнаруженные в ацетоновом смыве с поверхности прокаленного шунгита, обработанного НДМГ.

№	Вещество	Время удерж., мин.	Концентрация, г/л	m/z
1	Тетраметилгидразин	4.6	0.06	88
2	Диметилгидразон ацетальдегида	6.0	0.06	86
3	Диметилгидразон ацетона	6.7	6.83	100
4	N-Нитрозодиметиламин	7.8	0.28	74
5	N,N-Диметилформамид	9.5	0.42	73
6	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	9.7	0.17	43
7	4-Метил-3-пентен-2-он (образуется из растворителя)	10.1	0.70	83
8	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	10.4	0.11	97
9	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	10.8	2.50	97
10	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	11.2	0.10	96
11	1,3-Диметил-1H-пиразол	11.6	0.29	96
12	4-Гидрокси-4-метил-2-пентанон (образуется из растворителя)	11.9	1.63	43
13	(1-Метилэтилиден)гидразон ацетона	12.0	0.29	56
14	Тетраметилтетразен	12.3	0.12	116
15	N1,N1-Диметил-N2-(диметиламино)-формамидин	13.7	2.78	58
16	Диэтилгидразон ацетальдегида	18.1	0.05	99
17	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	18.7	0.13	59
18	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	19.2	2.29	43
19	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	19.6	0.09	43
20	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	21.4	0.84	43
21	Не идентифицированное азотсодержащее соединение	22.2	0.16	58
22	Дейтеронафталин	23.4	0.14	136
23	Бис-(диметилгидразон)-этандиальдегида	24.8	0.71	44
24	4-Этил- 4H-1,2,3-триазол	25.0	0.13	97

В целях определения влияния НДМГ и фосфатного буфера на соединения, содержащиеся в ШМ, было проведено рентгеноспектральное исследование образца ШМ, обработанного 90% водным раствором НДМГ и затем выдержанного двое суток в фосфатном буфере. Химический состав обработанного ШМ представлен в таблице 1 (5 колонка). Из табл. 1 следует, что обработка пробы сорбента НДМГ и раствором фосфатного буфера не оказывает существенного влияния на химический состав ШМ.

Таким образом, шунгитовый материал, использованный для разложения НДМГ и затем отмытый раствором фосфатного буфера, не представляет опасности для окружающей среды. По сути, шунгитовая порода, содержащая адсорбиро-

ванные фосфаты и затем смешанная с грунтом, может выступать в роли удобрения пролонгированного действия. Причем внесение шунгитовой породы и обработка растворами фосфатного буфера оказывается наиболее дешевым и экологически безопасным методом нейтрализации загрязненных грунтов.

IV. Экспериментальное определение и теоретическая оценка термодинамических характеристик адсорбции молекул разного типа на поверхности шунгитового материала

Для прогнозирования поведения диметилсульфидов на поверхности ШМ при его использовании для нейтрализации проливов НДМГ проведено экспериментальное исследование и теоретическая оценка термодинамических характеристик адсорбции серы и диметилсульфидов.

Для определения состояния серы на поверхности ШМ проведено ТДМС исследование. На рис. 6 представлены масс-хроматограммы по характеристическим ионам и масс-спектр серы S_8 , десорбирующейся из образца ШМ, на который накладывается масс-спектр SO_2 , образующегося при окислении серы. Наличие элементарной серы позволяет объяснить происхождение среди продуктов трансформации НДМГ ранее найденных ДМПС.

ТДМС методом исследован пирит, выделенный из ШМ. Установлено, что разложение пирита с выделением S и S_2 начинается только при температуре 350-380⁰С. Поэтому НДМГ реагирует с серой, ранее образовавшейся при разложении пирита, либо попавшей на его поверхность из других источников.

Определены энергии активации десорбции молекул серы, десорбирующихся с поверхности различных образцов ШМ. Расчет величин энергий активации десорбции проводился по отдельным ионам для фрагментов с соотношением $m/z = 64$ (S_2 и SO_2), $m/z = 192$ (S_6) и $m/z = 256$ (S_8) по известным методикам. Рассчитанная величина энергии активации находится в интервале от 15 до 31 кДж/моль, $\Delta H_{\text{субл.}}$ для серы составляет 9,2 кДж/моль, а $E_{\text{связи}}$ в молекулах S_6 и S_8 составляют 257,3 и 262,0 кДж/моль, соответственно.

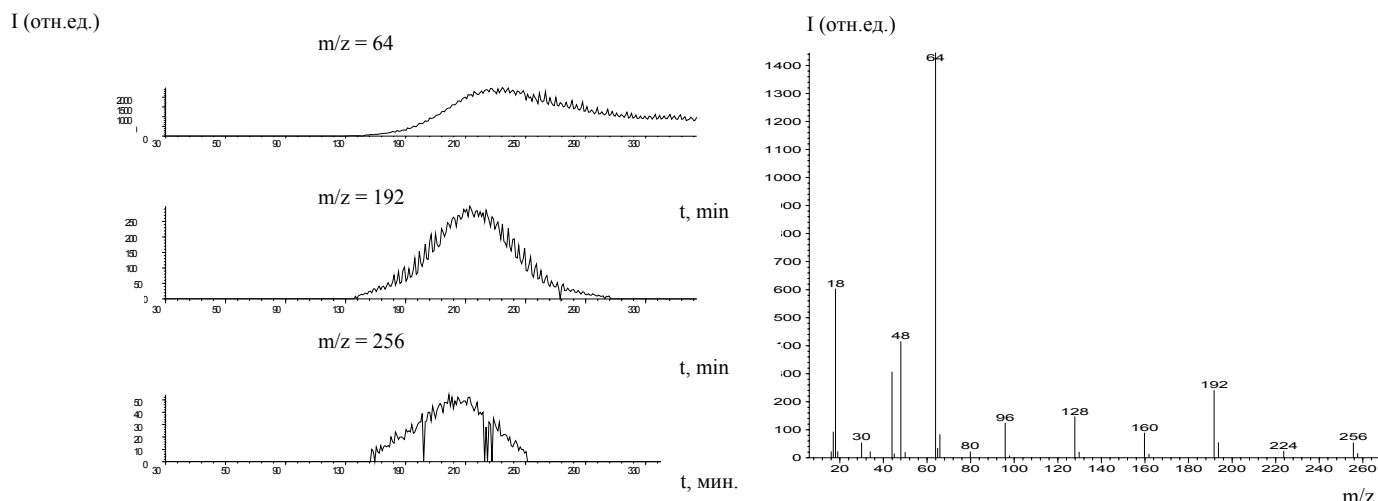


Рис. 6. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам и масс-спектр серы S_8 , десорбирующей из образца ШМ (на спектр накладывается масс-спектр SO_2 , образующийся при окислении серы).

Результаты расчетов показывают, что энергия активации десорбции фрагментов S_6 и S_8 близки. Для иона с $m/z = 64$ наблюдается различие для ряда образцов, что объясняется разным вкладом SO_2 и S_2 в суммарную энергию процесса. Сравнивая величины энергий активации десорбции для ионов с соотношениями $m/z = 192$ и 256 с величинами энергий связей в молекулах S_6 и S_8 , можно сделать вывод, что сера десорбируется в виде молекул S_8 , а ион с $m/z = 196$ является фрагментным. Величина энергии активации десорбции для S_8 превышает $\Delta H_{\text{субл.}}$ в 2,5 - 3 раза (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение адсорбционно-десорбционных характеристик молекул йода и серы на поверхности ШМ и ГТС, установленных экспериментально и рассчитанных молекулярно-статистическим методом (МСМ)

Вещество	$\Delta H_{\text{субл.}}$ кДж/моль	ШМ	ГТС	
		ТДМС	ТДМС	МСМ
		$E_{\text{акт. дес. (ср)}}$ кДж/моль	$E_{\text{акт. дес. (ср)}}$ кДж/моль	$\Delta \bar{U}_1$ кДж/моль
S_8	9,2	26,0	34,2	67,8

Таким образом, теплоты адсорбции, рассчитанные молекулярно-статистическим методом на графите, могут служить верхним пределом теплоты адсорбции соответствующих молекул на ШМ. На основании полученных данных проведена оценка теплот адсорбции для молекул ДМПС. Особенностью этих мо-

лекул является способность к внутреннему вращению метильной группы и более крупных фрагментов относительно связей S-S. Поскольку геометрия молекул в адсорбированном состоянии неизвестна, проведен расчет для всех возможных конформаций. В качестве примера на рис. 7 представлена диаграмма зависимости теплоты адсорбции от углов внутреннего вращения (α_1 и α_2) для диметилдисульфида.

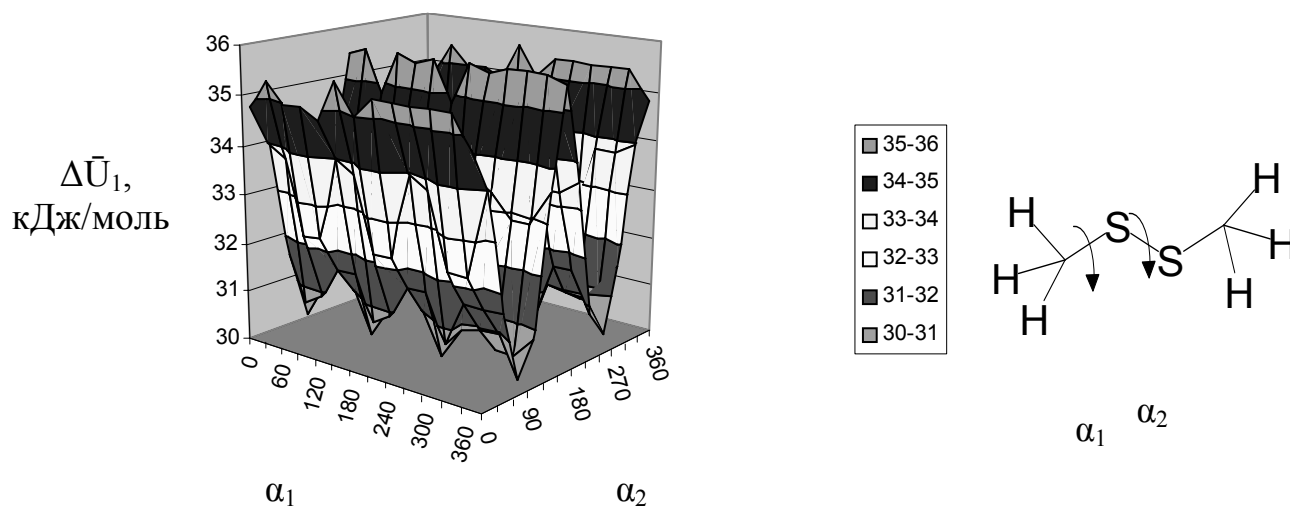


Рис.7. Диаграмма зависимости теплоты адсорбции от углов внутреннего вращения α_1 и α_2 для молекулы диметилдисульфида.

Установлено, что изменение теплоты адсорбции при изменении геометрии достигает $\sim 5,0$ кДж/моль. Энергии активации десорбции серы на ГТС и ШМ различны (табл. 3). Можно предположить, что и для диметилдисульфида энергия активации десорбции с поверхности ШМ будет в 1,3 раза меньше. Таким образом, энергия активации десорбции диметилдисульфида может составить 23,1 – 27,8 кДж/моль. Такие величины указывают на возможность перехода этого соединения в газовую фазу при сезонных изменениях температуры.

Обнаруженные в данной работе количества ДМПС находятся на уровне мг/кг. Можно предположить, что десорбция ДМПС с поверхности зерен шунгитовой породы будет происходить только при нагревании и сопровождаться частичным разложением. Веских оснований предполагать неблагоприятное воздействие ДМПС на экологическую обстановку в районах использования ШМ для нейтрали-

зации проливов НДМГ нет. Вместе с тем содержание серы разного типа в используемом ШМ необходимо контролировать.

V. Сравнение процессов десорбции относительно высокомолекулярных продуктов трансформации НДМГ с поверхностями разного типа

Известны случаи обнаружения в числе известных продуктов трансформации НДМГ относительно высокомолекулярных соединений, традиционно называемых «продуктами осмоления». В настоящей работе, для исследования образцов, содержащих «продукты осмоления» НДМГ, был выбран метод MALDI. Достоинство этого метода в том, что при ионизации молекул образуются преимущественно молекулярные ионы, а исследуемые азотсодержащие соединения весьма лабильны и их молекулярная масса не определима традиционными методами ионизации.

Получены масс-спектры MALDI продуктов трансформации НДМГ на поверхности мишени (рис. 8а), на инертной поверхности ГТС (рис. 8б) и на поверхности ШМ (рис. 8в). Как видно из масс-спектра (рис. 8а), в исследованном образце присутствуют молекулярные ионы известных продуктов трансформации и «осмоления» НДМГ.

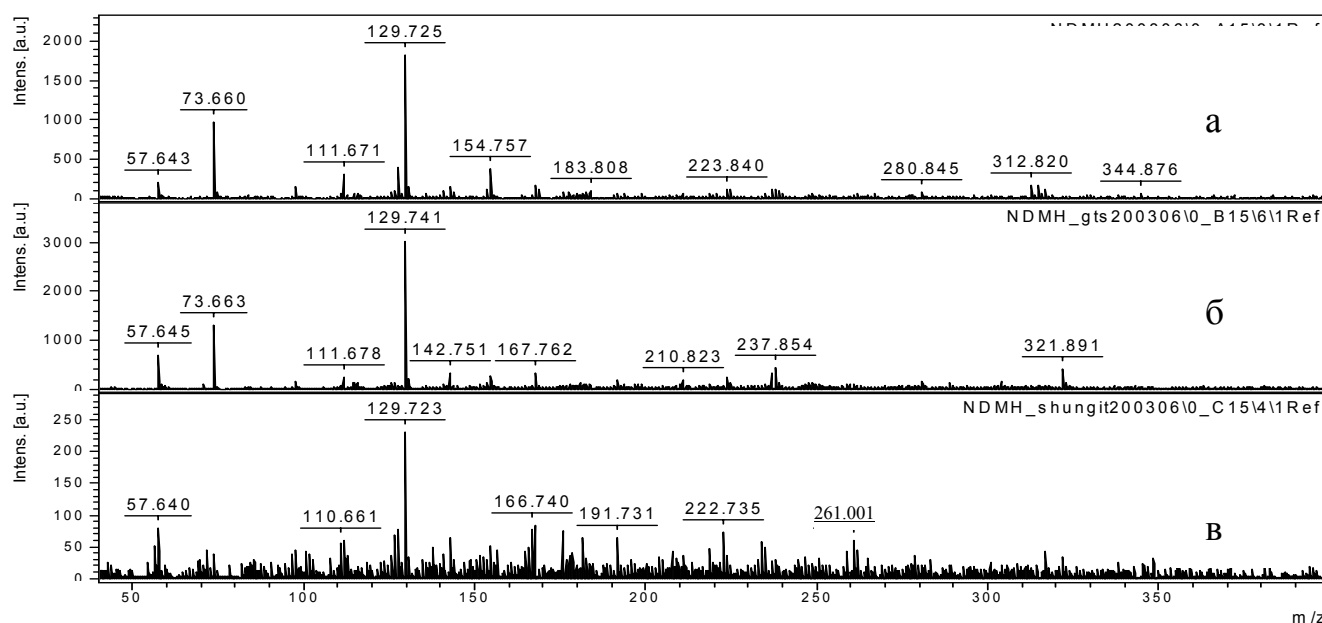


Рис. 8. Масс-спектры MALDI известных продуктов трансформации ($m/z = 73, 129, 192$) и «осмоления» НДМГ ($m/z = 166, 191, 260$) в традиционном режиме (а), на поверхности ГТС (б) и на поверхности ШМ (в).

30Полученный на ГТС масс-спектр продуктов трансформации НДМГ похож на масс-спектр «продуктов осмоления» НДМГ на поверхности мишени. Сравнение двух масс-спектров MALDI продуктов трансформации НДМГ на поверхности ГТС и на поверхности ШМ (рис. 8б и 8в) наглядно показывает эффективность природного ШМ как сорбента НДМГ.

На спектре продуктов трансформации НДМГ, адсорбированных на поверхности ШМ, наблюдается существенное, примерно в 10 раз, снижение интенсивности ионов, соответствующих легким продуктам трансформации, и отсутствие более тяжелых продуктов трансформации.

Выводы:

1. Методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии идентифицированы соединения, образующиеся при взаимодействии НДМГ с шунгитовым материалом. Установлено, что на поверхности шунгитового материала не образуются токсичные продукты трансформации НДМГ.

2. Впервые среди продуктов трансформации НДМГ, образующихся на поверхности шунгитового материала, обнаружены серосодержащие соединения. Дана оценка величин их теплот адсорбции на поверхности шунгитового материала.

3. С помощью метода инициированной матрицей лазерно-десорбционной ионизации показано отсутствие высокомолекулярных продуктов трансформации НДМГ при его взаимодействии с шунгитовым материалом.

4. Показана необходимость применения комплекса различных масс-спектрометрических методов (в том числе газовой хроматографии – масс-спектрометрии, термодесорбционной масс-спектрометрии и метода иницируемой матрицей лазерно-десорбционной ионизации) для анализа продуктов взаимодействия НДМГ с шунгитовым материалом.

5. Предложен эффективный, простой и экологически безопасный способ использования шунгитового материала для нейтрализации технологических проливов жидкостей, содержащих НДМГ, и грунтов, загрязненных НДМГ. Способ защищен патентом Российской Федерации № 2253520 и успешно используется на объектах ракетно-космической отрасли.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК

1. Д.А. Маньшев, О.В. Попов, В.М. Островская, Н.В. Давидовский, О.А. Прокопенко, А.К. Буряк, А.В. Ульянов, С.Л. Голуб, И.Г. Луговская, С.И. Ануфриева. Способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин. Патент 2004107114/15, Россия. Заявка от 11.03.2004. Опубликовано 10.06.2005, Бюл. № 16.

2. С.Л. Голуб, И.Г. Луговская, С.И. Ануфриева, В.Т. Дубинчук, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006 г, Т. 6. Вып. 5. С. 855-868.

3. С.Л. Голуб, И.Г. Луговская, С.И. Ануфриева, В.Т. Дубинчук, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Состав и сорбционные свойства шунгитового материала. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006 г, Т. 6. Вып. 5. С. 748-763.

Тезисы докладов

4. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Применение газовой хроматографии для исследования химии поверхности шунгитового материала. Тезисы Всероссийского Симпозиума «Хроматография и хроматографические приборы», 15-19 марта 2004 г, Москва, С. 146.

5. A.K. Buryak, S.L. Golub, L.N. Kolomiets, A.V. Uleanov. Study of the organosulfur compounds formed during the neutralization of the spillages of unsymmetrical dimethylhydrazine by shungit material. CEOEC'2004 Sixth Finnish-Russian Seminar: Chemistry and Ecology of Organo-Element Compounds, Ed. Jaakko Paasivirta, 2004, pp. 106-109.

6. С.Л. Голуб. Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина образующихся на поверхности природного минерала шунгита. Тезисы 2-ой Международной Семинар-школы «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», 4-7 октября 2004 г, Москва, С. 150-151.

7. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Пробоподготовка при хроматографическом анализе продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, образующихся на поверхности минерала шунгита. Тезисы Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века», 30 мая – 4 июня 2005 г, Москва, С. 204.

8. С.Л. Голуб, А.К. Буряк, О.Г. Татаурова, А.В.Ульянов. Масс-спектрометрия при анализе несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации на поверхности природного минерала шунгита. Тезисы 2-й Всероссийской конференции «Аналитические приборы», 27 июня – 1 июля 2005г, Санкт-Петербург, С. 63.

9. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции серосодержащих соединений на поверхности углеродных сорбентов. Тезисы XV международной конференции по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня – 2 июля 2005 года, С. 351.

10. С.Л. Голуб, А.В.Ульянов, А.К.Буряк. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунги-

товым материалом. Тезисы Всероссийской Конференции «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии», 3-8 июля 2005 г., Самара, С. 54.

11. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Масс-спектрометрические методы определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в технологии его нейтрализации с использованием шунгитового материала. Тезисы X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». 24-28 апреля 2006 г. Москва-Клязьма, С. 232.

12. А.К. Буряк, С.Л. Голуб, А.В. Ульянов. Анализ загрязнения грунтов несимметричным диметилгидразином и продуктами его трансформации масс-спектрометрическими методами. Тезисы VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006». 26-30 сентября 2006. г. Самара, С. 97.

13. С.Л. Голуб, О.Г. Татаурова, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Применение масс-спектрометрических методов разного типа при анализе продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом. Тезисы VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006». 26-30 сентября 2006. г. Самара, С. 119.

14. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Каталитическая активность шунгитового материала в реакциях разложения несимметричного диметилгидразина. Тезисы докладов XVIII Международной конференции «Современная химическая физика» 22 сентября-3 октября 2006 г. Туапсе, С. 186.

15. А.В. Ульянов, С.Л. Голуб, А.К. Буряк. Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование химии поверхности углеродных материалов. Тезисы докладов XVIII Международной конференции «Современная химическая физика» 22 сентября-3 октября 2006 г. Туапсе, С. 238.

16. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Использование масс-спектрометрических методов различного типа для определения уровня загрязнения окружающей среды несимметричным диметилгидразином и продуктами его трансформации. Тезисы докладов III Международной конференции-школы «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», 6-22 апреля, 2007 г. Звенигород, Россия. С. 224

17. С.Л. Голуб, И.Г. Зенкевич, А.В. Ульянов, А.К. Буряк. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов взаимодействия 1,1-диметилгидразина с серой. Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» с 23-27 апреля 2007 г. Москва-Клязьма. С. 37.

18. А.К. Буряк, С.Л. Голуб, А.В. Ульянов. Обеспечение безопасности ракетно-космической деятельности на основе «зеленых технологий» на примере нейтрализации проливов НДМГ. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 23-28 сентября 2007 г. Москва. В пяти томах. Т.5., С. 395.

19. С.Л. Голуб, А.В. Ульянов, И.Г. Зенкевич, А.К. Буряк. Исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с серой. Тезисы докладов XIX Симпозиума «Современная химическая физика». 22 сентября – 3 октября 2007 г., Туапсе, С. 221.