

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-14-23>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ

© Юрий Валерьевич Тимченко\*, Ирина Владимировна Беликова, Александр Дмитриевич Смоленков, Андрей Владимирович Пирогов, Олег Алексеевич Шпигун

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; \*e-mail: yury\_tim@mail.ru

*Статья поступила 28 июня 2020 г. Поступила после доработки 28 июня 2020 г.  
Принята к публикации 22 июля 2020 г.*

Исследована возможность улучшения определения 1,1-диметилгидразина (несимметричного диметилгидразина, НДМГ) методом ВЭЖХ-СФ с предварительной дериватизацией 2-нитробензальдегидом (2НБА) и 4-нитробензальдегидом (4НБА) в водной среде за счет применения мицеллярного катализа реакции получения производных. Были оптимизированы условия дериватизации НДМГ, такие как pH, концентрации реагента и поверхностно-активного вещества (ПАВ), температура и время проведения реакции. Установлено, что реакции дериватизации протекают полностью при pH 9 в присутствии 87 мМ раствора додецилсульфата натрия (ДДСН) и избытка реагентов при комнатной температуре за 45 и 30 мин для 2НБА и 4НБА соответственно. Методом ионной хроматографии по отсутствию НДМГ в реакционной смеси доказано, что в этих условиях достигается количественный выход продуктов реакции. Мицеллярный катализ позволяет проводить дериватизацию в более мягких условиях и обеспечивает полноту протекания реакции в области малых концентраций НДМГ, что расширяет линейный диапазон определяемых концентраций. Для ВЭЖХ-СФ определения НДМГ использовали хроматографическую колонку ZORBAX Eclipse Plus C18 (150 × 3,0 мм, 3,5 мкм), а в качестве подвижной фазы — смесь ацетонитрила и 10 мМ аммиачного буферного раствора pH 7 (50/50, % об.) при скорости потока 0,7 мл/мин в изократическом режиме. Детектирование диметилгидразинов 2НБА и 4НБА проводили на длинах волн 308 и 394 нм соответственно. Пределы обнаружения НДМГ ( $S/N = 3$ ) составили 3 и 1,5 мкг/л для 2НБА и 4НБА соответственно. Время хроматографического анализа — 15 мин. Разработанная методика анализа вод обеспечивает простое, чувствительное и воспроизводимое определение НДМГ в диапазоне концентраций 5–1000 мкг/л методом ВЭЖХ-СФ без дополнительного концентрирования.

**Ключевые слова:** дериватизация; 1,1-диметилгидразин; мицеллярный катализ; ВЭЖХ; нитробензальдегид; анализ воды.

## DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE (UDMH) IN WATER BY HPLC-UV USING MICELLAR CATALYSIS FOR PREPARATION OF THE DERIVATIVES

© Yury V. Timchenko\*, Irina V. Belikova, Alexander D. Smolenkov, Andrey V. Pirogov, Oleg A. Shpigun

M. V. Lomonosov Moscow State University, 1/3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia; \*e-mail: yury\_tim@mail.ru

*Received June 28, 2020. Revised June 28, 2020. Accepted July 22, 2020.*

The possibility of improving the HPLC-UV determination of 1, 1-dimethylhydrazine (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) with preliminary derivatization with 2-nitrobenzaldehyde (2NBA) and 4-nitrobenzaldehyde (4NBA) in an aqueous medium when using micellar catalysis of the reaction to obtain the derivatives is studied. Conditions of UDMH derivatization (pH, concentrations of the reagent and surfactant (SAS), temperature and reaction time) were optimized. It is shown that complete derivatization occurs at room temperature during 45 and 30 min (for 2NBA and 4NBA, respectively) at pH 9 in the presence of 87 mM sodium dodecyl sulfate (SDS) and the excess content of the reagents. Ion chromatography was used to prove the quantitative yields under conditions of derivatization by the absence of UDMH in

the reaction mixture. Micellar catalysis provides the completeness of derivatization carried out under milder conditions and in the region of low UDMH concentrations thus expanding the linear range of UDMH determination in water. ZORBAX Eclipse Plus C18 column (150 × 3.0 mm, 3.5 μm) was used for separation of the components. A mixture of acetonitrile and 10 mM ammonia buffer solution pH 7 (50/50 vol.%) at a flow rate of 0.7 ml/min in isocratic mode was used as a mobile phase. Detection of dimethylhydrazines (2NBA and 4NBA) was performed at 308 and 394 nm, respectively. The obtained detection limits of UDMH ( $S/N = 3$ ) were 3 and 1.5 μg/L for 2NBA and 4NBA, respectively. Duration of chromatographic analysis was 15 min. The developed technique of water analysis provides simple, sensitive and reproducible HPLC-UV determination of UDMH in a concentration range of 5 – 1000 μg/L without additional preconcentration.

**Keywords:** derivatization; 1,1-dimethylhydrazine; micellar catalysis; HPLC; nitrobenzaldehyde; water analysis.

## Введение

НДМГ нашел широкое применение в органическом синтезе, производстве лекарственных препаратов и уже давно используется в качестве компонента высокоэффективного ракетного топлива [1, 2]. В связи с этим он неизбежно попадает в окружающую среду. НДМГ обладает канцерогенными и мутагенными свойствами и является веществом 1-го класса опасности [3], вследствие чего установлены низкие санитарно-гигиенические нормативы его содержания в природных объектах: ПДК в воде — 20 мкг/л [4], в почве — 0,1 мг/кг [5]. Поэтому актуальной задачей является создание новых подходов и совершенствование уже разработанных методик для более чувствительного определения с учетом требования экспрессности анализа и доступности используемого аналитического оборудования.

Прямое определение НДМГ осложнено из-за его высокой полярности, термолабильности, склонности к окислению, отсутствия хромофорных групп и низкой молекулярной массы. Однако предложено несколько способов определения низких концентраций НДМГ в нативной форме с использованием вариантов ионной [6], ион-парной [7] и гидрофильной хроматографии [8].

подавляющее большинство разработанных на сегодняшний день подходов включает в себя стадию предварительной дериватизации НДМГ. Как правило, в качестве дериватирующих реагентов для получения производных используют карбонильные соединения благодаря их большей избирательности по отношению к гидразинам и его производным и относительно большей устойчивости образующихся диметилгидразонов. Далее дериваты или выделяют из реакционной смеси, или сразу анализируют подходящим методом. Для определения НДМГ применяют в основном спектрофотометрию [9] и хроматографические методы [10]. Стоит добавить, что за счет высокой селективности, относительной доступности и широкого выбора подвижных и неподвижных фаз, а также легкости их варьирования обращенно-фазовая (ОФ) ВЭЖХ является

одним из наиболее часто выбираемых вариантов анализа реакционных смесей и объектов со сложной матрицей.

Известны способы определения НДМГ с использованием простейших представителей алифатических альдегидов [11] и кетонов [12], дикарбонильных соединений [13], однако наибольшее предпочтение исследователи отдают более гидрофобным реагентам класса ароматических альдегидов — бензальдегиду, фурфорулу [14] и их производным [15 – 19], при этом пределы обнаружения во всех этих случаях достигают порядка долей или нескольких мкг/л (мкг/кг). Стоит подчеркнуть, что добиваться таких значений в ряде случаев позволяет использование относительно дорогого оборудования (масс-спектрометрический детектор (МСД), устройства для твердофазной микроэкстракции), а также выдерживание реакционных смесей при повышенной температуре (до 80 °С) в течение продолжительного времени (до 1 ч) для увеличения выхода продуктов дериватизации. Однако нагрев в присутствии кислорода и ионов металлов способствует трансформации НДМГ [20, 21], что в итоге может привести к заниженным результатам, а продолжительное время проведения реакций существенно сказывается на общей продолжительности анализа. В целом этапу изучения и подбора условий реакций дериватизации уделяется меньше внимания, при этом от степени завершенности реакции напрямую зависят чувствительность и правильность результата определения.

Перспективным подходом к сокращению времени реакции может быть использование каталитического эффекта мицеллярных сред. Мицеллами называют сферические супрамолекулы, которые образуются амфифилами в водных средах. Агрегаты мицелл в растворе представляют собой коллоидные термодинамически стабильные системы, а солюбилизированные молекулами ПАВ реагенты находятся в микрогетерогенной двухфазной системе. Явление мицеллярного катализа широко используют в органическом синтезе для ускорения реакций конденсации,

гидролиза, полимеризации и т.д. [22]. Каталитический эффект мицеллярных сред использовали для определения гидразина в водных матрицах с предварительной дериватизацией 4-диметиламинобензальдегидом [23]. Авторы отмечают 100-кратное увеличение скорости и 104-кратное — константы равновесия реакции образования гидразона в присутствии ДДСН. Работы, посвященные подобным исследованиям реакций дериватизации в мицеллярных средах и их аналитическому приложению для определения НДМГ, на данный момент отсутствуют.

Цель данной работы — изучение реакций дериватизации НДМГ коммерчески доступными реагентами — нитробензальдегидами, исследование возможности применения мицеллярного катализа для дериватизации НДМГ, а также разработка комбинированного подхода к определению НДМГ в водных образцах методом ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

### Экспериментальная часть

*Реактивы и материалы.* В работе использовали следующие реактивы: НДМГ (>98 %, Sigma Aldrich, США), ацетонитрил (для градиентной ВЭЖХ, Panreac, Испания),  $H_2SO_4$  (95 %; «Компонент-реактив», Россия), 2-нитробензальдегид (2НБА) (>99,0 %, TCI, Япония), 4-нитробензальдегид (4НБА) (>98,0 %, TCI, Япония), додецилсульфат натрия (ДДСН) (>98 %, Panreac, Испания),  $CH_3COONH_4$  (чда, Panreac, Испания), ледяную  $CH_3COOH$  (чда, Panreac, Испания),  $NH_3$  (25 %, Panreac, Испания),  $HCOOH$  (99,7 %, «Компонент-Реактив», Россия),  $NaOH$  (чда, Panreac, Испания), цитрат натрия безводный (>99 %, Sigma Aldrich, США),  $NH_4Cl$  (хч, АО «ЛенРеактив», Россия),  $HCl$  (хч, Химмед, Россия),  $NaH_2PO_4$  (чда, Panreac, Испания),  $Na_2HPO_4$  (чда, Panreac, Испания), 85 %-ный водный раствор  $H_3PO_4$  (чда, Panreac, Испания), триэтанолламин (>99 %, Sigma Aldrich, США),  $HCOONH_4$  (чда, Panreac, Испания), деионизованную воду (из системы водоподготовки Milli-Q, Millipore, США).

*Приготовление растворов.* Растворы НДМГ с концентрацией 10 мг/л готовили растворением его точной навески в 10 мМ  $H_2SO_4$ . Растворы хранили при +4 °С не более месяца и использовали для приготовления рабочих растворов НДМГ с меньшими концентрациями разбавлением 10 мМ  $H_2SO_4$  непосредственно в день проведения соответствующего этапа эксперимента.

Растворы 2НБА и 4НБА с концентрациями 6 и 24 г/л готовили растворением точных навесок в ацетонитриле. Указанные растворы хранили при +4 °С не более недели.

Для создания требуемой кислотности реакционной среды использовали буферные раство-

ры с рН: 2 ( $H_2SO_4$ , 10 ммоль/л), 3 ( $HCOONH_4$ , 5 моль/л), 4 ( $HCOONH_4$ , 5 моль/л), 5 (цитрат, 1,5 моль/л), 6 (фосфат, 2 моль/л), 7 (фосфат, 2 моль/л), 8 (триэтанолламин, 4 моль/л), 9 ( $NH_4Cl$ , 4 моль/л), 10 ( $NH_4Cl$ , 4 моль/л). Буферные растворы готовили, растворяя рассчитанные навески соответствующих твердых солей в деионизованной воде, а рН доводили раствором или чистой сопряженной кислотой или основанием, контролируя его значение с помощью рН-метра РВ-11 (Sartorius, Германия).

*Хроматографический анализ.* В работе использовали ВЭЖХ-систему Agilent 1100, состоящую из двухканального градиентного насоса со смешением по низкому давлению, термостата колонок, дегазатора подвижной фазы, спектрофотометрического детектора на диодной матрице (с проточной ячейкой объемом 13 мкл и длиной оптического пути 10 мм) и охлаждаемого автоматического инжектора с дозирующим устройством для ввода пробы (от 0,1 до 100 мкл с шагом в 0,1 мкл) (Agilent Technologies, США). Для разделения компонентов использовали хроматографическую колонку ZORBAX Eclipse Plus C18 (150 × 3,0 мм), диаметр зерна сорбента — 3,5 мкм (Agilent Technologies, США). Подвижной фазой служила смесь 10 мМ аммиачно-ацетатного буферного раствора (рН 7) и ацетонитрила в соотношении 1:1. Элюирование проводили в изократическом режиме, скорость потока подвижной фазы — 0,7 мл/мин, объем вводимой пробы — 100 мкл. Длина волны детектирования отвечала максимуму поглощения продукта взаимодействия НДМГ с соответствующим реагентом.

Использовали ВЭЖХ-систему с амперометрическим детектором «Цвет-Яуза» (НПО «Химавтоматика», Россия). Объем петли крана ввода пробы составлял 100 мкл. Разделение компонентов проводили на колонке Luna SCX (250 × 4,6 мм), диаметр зерна сорбента — 10 мкм (Phenomenex, США). В качестве подвижной фазы применяли 100 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН 5,4) с добавкой 10 % об. ацетонитрила. Скорость потока подвижной фазы составляла 1,0 мл/мин, потенциал амперометрического детектора — +1,3 В [6].

*Изучение влияния рН на образование диметилгидразонов.* К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл соответствующего буферного раствора, 25 мкл раствора реагента с концентрацией 6 г/л (60-кратный мольный избыток реагента в реакционной смеси). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2 °С) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 30 мин, 6, 24 и 48 ч после добавления реагента.

*Изучение влияния избытка реагента на выход диметилгидразонов.* К 1 мл раствора НДМГ

с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 5, 10, 25, 50 мкл (6 г/л) или 25, 50 и 100 мкл (24 г/л) растворов соответствующих реагентов (15-, 30-, 60-, 120-, 300-, 600- и 1200-кратный избыток реагентов соответственно). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 15 мин.

*Изучения влияния температуры и времени проведения реакции на выход диметилгидразонов.* К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9). Затем вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Пробы выдерживали при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и 40, 60, 80  $^\circ\text{C}$  в твердотельном термостате Т-1 (Biosan, Латвия) и через 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

*Выбор концентрации ПАВ.* К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и навеску ДДСН (0,003; 0,0150; 0,030; 0,060 г — соответствует концентрациям в реакционной смеси 8,7; 43,3; 86,7; 173,4 ммоль/л), реакционную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин, затем добавляли 25 мкл раствора 2НБА (24 г/л). Реакцию проводили в течение 10 мин при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Пробы анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

*Изучение времени воздействия ультразвука.* К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 0,030 г ДДСН. Пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1, 3, 5 и 10 мин, после чего добавляли 25 мкл раствора 2НБА (24 г/л). Реакцию проводили в течение 10 мин при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Пробы анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

*Изучение кинетики реакции дериватизации в мицеллярной среде.* К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 0,030 г ДДСН. Пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин. Далее вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 и 120 мин после добавления реагента.

*Методика определения НДМГ в образцах вод.* К 1 мл образца или градуировочного раствора с заданной концентрацией НДМГ добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и

0,030 г ДДСН. Каждую пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин. Затем вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) в течение 30 мин с 4НБА и 45 мин с 2НБА, после чего проводили анализ методом ВЭЖХ-СФ.

## Обсуждение результатов

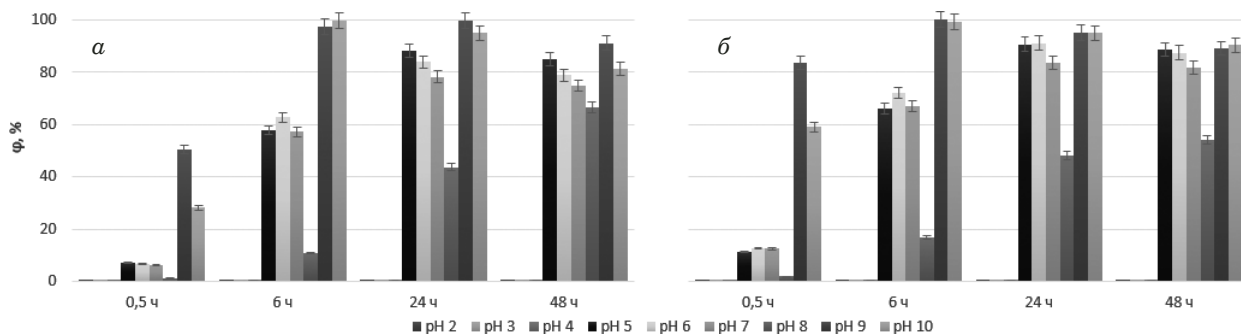
*Выбор условий хроматографического разделения.* Образующиеся диметилгидразоны имеют в своей структуре атомы азота, которые способны к полярным взаимодействиям со свободными силанольными группами матриц гидрофобизированных силикагелей, что в итоге может привести к ухудшению эффективности разделения и формы хроматографических пиков и, как следствие, к ухудшению метрологических характеристик методики. Поэтому для разделения была выбрана хроматографическая колонка ZORBAX Eclipse Plus C18, заполненная гидрофобизированным силикагелем с привитыми октадецильными группами и двойным эндкепшингом, которая устойчива в диапазоне рН подвижной фазы от 2 до 9.

В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрила и аммиачного буферного раствора с концентрацией 10 ммоль/л и рН 7 в изократическом режиме. В этих условиях ионизация гидразонного фрагмента подавлена, что благоприятно сказывается на форме хроматографических пиков, а также исключаются кислотный гидролиз диметилгидразонов и уменьшение площадей их пиков в результате частичного разложения на сорбенте. Таким образом, благодаря правильному выбору хроматографических условий удалось добиться высокой эффективности разделения и полного разрешения пиков диметилгидразонов с пиками других компонентов проб.

*Выбор условий детектирования.* Спектры поглощения в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм получали с использованием детектора на диодной матрице. НДМГ не поглощает излучение в ультрафиолетовой и видимой областях. 2НБА и 4НБА имеют максимумы поглощения при 225 и 267 нм соответственно, а соответствующие диметилгидразоны — при 308 и 394 нм. Данные длины волн были выбраны для детектирования.

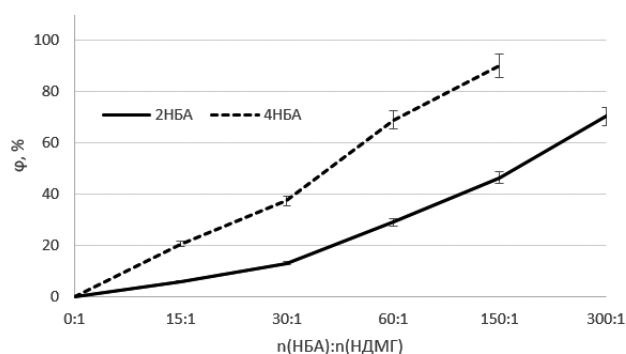
## Дериватизация

Были последовательно подобраны условия проведения реакции дериватизации путем варь-



**Рис. 1.** Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (а) и 4НБА (б) от рН ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $n(\text{НБА}):n(\text{НДМГ}) = 60:1$ ;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Fig. 1.** Dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (a) and 4NBA (b) ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{UDMH}) = 1 \text{ mg/L}$ ,  $n(\text{NBA}):n(\text{UDMH}) = 60:1$ ;  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ ) on the pH value



**Рис. 2.** Зависимость выхода диметилгидразонов от концентрации нитробензальдегидов (рН 9,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , время реакции — 15 мин;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Fig. 2.** Dependence of the yield of dimethylhydrazones (pH 9,  $C(\text{UDMH}) = 1 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , reaction time — 15 min,  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ ) on the concentration of nitrobenzaldehydes

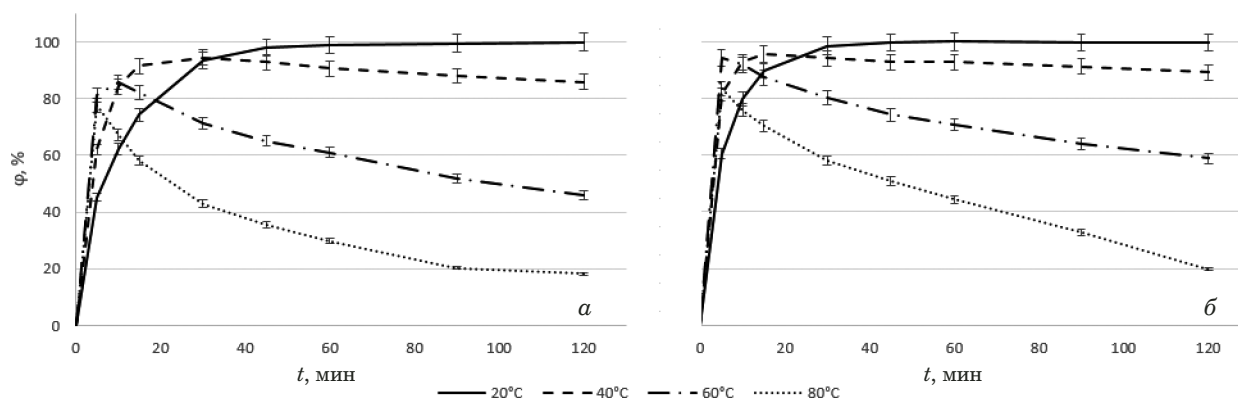
ирования требуемого параметра при постоянных значениях других.

**Водородный показатель (рН).** Поскольку реакция образования диметилгидразонов является реакцией конденсации, и ионы водорода в ней принимают критически важное участие [24], было изучено влияние рН реакционной среды на выход соответствующих дериватов. В целях минимизации добавляемых объемов в процессе дериватизации жидкостей и разбавления пробы нужного значения рН добивались добавлением соответствующего концентрированного буферного раствора с большой буферной емкостью. На рис. 1 представлены зависимости выхода продукта реакции от рН. Растворы с концентрацией НДМГ 1 мг/л анализировали через 0,5, 6, 24 и 48 ч после приготовления реакционной смеси при температуре помещения (примерно  $20^\circ\text{C}$ ) и одинаковом мольном соотношении  $n(\text{Реаг}):n(\text{НДМГ})$ , равном 60:1. Выход продукта реакции оценивали как отношение площади пика гидразона к максимальной зарегистриро-

ванной площади его пика среди всех экспериментальных точек.

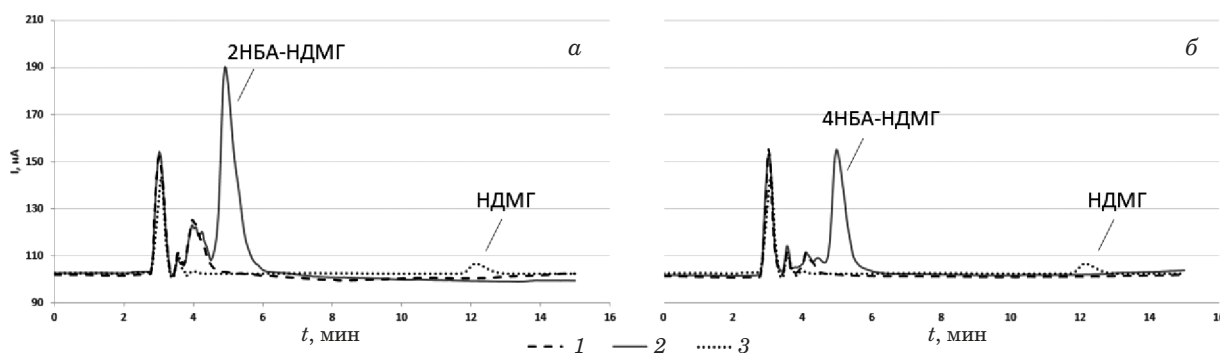
В представленных зависимостях четко выделяются два локальных максимума выхода диметилгидразонов в диапазонах рН 5–7 и 9–10, причем в этих диапазонах наблюдаются как локальные максимумы скорости накопления дериватов (точка 0,5 ч), так и степени конверсии исходного НДМГ (точки 6, 24, 48 ч). Причиной этого, по всей видимости, может быть смена механизма кислотного катализа на основной в диапазоне рН 7–9. Лучшие характеристики реакции для всех исследованных реагентов обеспечивает ее проведение в слабощелочной среде (рН 9–10). Следует отметить, что согласно методикам [15, 16] реакции НДМГ с нитробензальдегидами проводили, напротив, в слабокислой среде (рН 5–7), а в слабощелочной реакцию даже не изучали. Уменьшение концентрации диметилгидразонов через 24 ч составило не более 5 %, а через 48 ч — не более 10 %. Это говорит о том, что в этих условиях дериваты достаточно стабильны. Уменьшение концентрации диметилгидразонов со временем, вероятно, вызвано окислительно-восстановительными процессами. Дальнейшие исследования реакций дериватизации в работе проводили при рН 9, поскольку в этом случае реализуются наилучшие кинетические и термодинамические условия протекания реакции для обоих реагентов.

**Концентрация реагента.** Скорость практически любого химического процесса зависит от концентрации реагирующих веществ. Были изучены зависимости выхода гидразонов при времени протекания реакции 15 мин в условиях различного избытка реагентов (рис. 2). В соответствии с законом действующих масс, как и следовало ожидать, скорость образования диметилгидразонов растет с увеличением концентрации реагентов в системе, которая ограничена их максимальной растворимостью в реакционной сме-



**Рис. 3.** Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (а) и 4НБА (б) ( $\varphi$ ) от времени при разных температурах (рН 9,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $n(\text{НБА}):n(\text{НДМГ}) = 300:1$  (а); 150:1 (б);  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Fig. 3.** Dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (a) and 4NBA (b) ( $\varphi$ ) on the temperature and reaction time (рН 9,  $C(\text{UDMH}) = 1 \text{ mg/L}$ ,  $n(\text{NBA}):n(\text{UDMH}) = 300:1$  (a); 150:1 (b);  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )



**Рис. 4.** Наложение хроматограмм холостой пробы (1) с добавкой 2НБА (а) и 4НБА (б), реакционной смеси с НДМГ после завершения дериватизации (1 мг/л) (2) и раствора НДМГ (50 мкг/л) в условиях дериватизации без добавки реагента (3) (колонок — Luna SCX 250 × 4,6 мм, 10 мкм, подвижная фаза — 100 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН 5,4) с добавкой 10 % об. ацетонитрила, скорость потока — 1,0 мл/мин, потенциал детектора — +1,3 В)

**Fig. 4.** Overlapped of chromatograms of the blank sample (1) added with 2NBA (a) and 4NBA (b), reaction mixture with UDMH (1 mg/L) after complete derivatization (2) and UDMH solution (50 µg/liter) under derivatization conditions without adding a reagent (3) (column — Luna SCX (250 × 4.6 mm, 10 µm), mobile phase — 100 mM ammonium acetate buffer solution (рН 5.4) with 10 vol.% acetonitrile, flow rate — 1.0 ml/min, detector potential — +1.3 V)

си. Эти значения концентраций реагентов были выбраны для дериватизации.

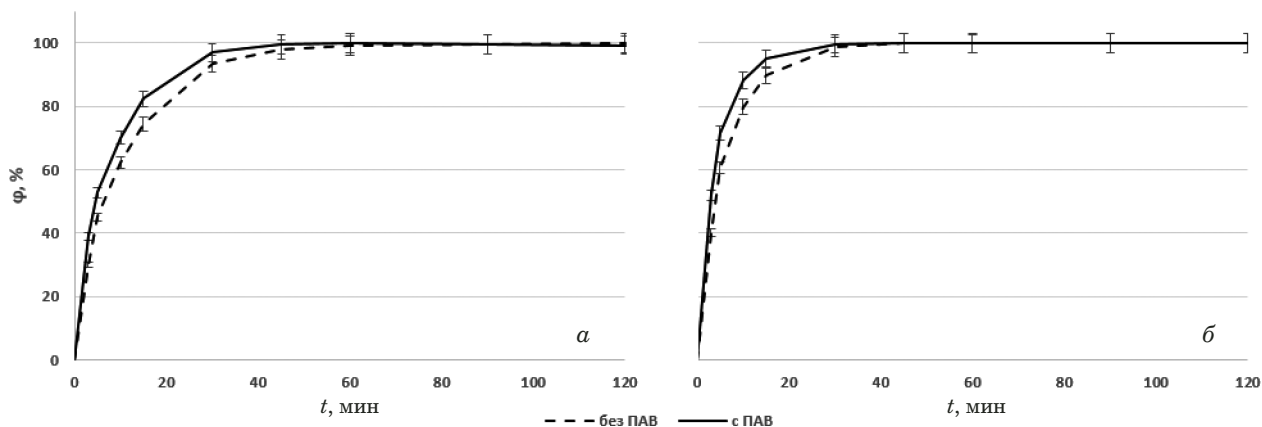
**Температура.** Температура — один из самых важных параметров любого процесса. Было изучено влияние температуры на выход диметилгидразонов во времени. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости выхода продукта реакции НДМГ с нитробензальдегидами от времени для разных температур.

Реакция ожидаемо протекает быстрее при повышенных температурах, однако термическое воздействие приводит к уменьшению выхода диметилгидразонов, что связано с разрушением гидразонов и/или исходных веществ в результате ускорения побочных процессов (вероятно, окислительно-восстановительной природы) в реакционной смеси. По этой причине комнатная температура была выбрана как оптимальная для проведения дериватизации. Время проведения реакции для 2НБА и 4НБА составило 60 и 45 мин со-

ответственно (точка выхода кривой на «плато» — выход деривата >98 %).

**Ионохроматографический анализ.** Для подтверждения количественного протекания реакции по отсутствию НДМГ в реакционной смеси проводили ее ионохроматографический анализ в выбранных условиях дериватизации в соответствии с методикой [6]. Предел обнаружения НДМГ составлял 10 мкг/л. На рис. 4 представлены наложения экспериментальных хроматограмм реакционной смеси с концентрацией НДМГ 1 мг/л, холостой пробы с добавкой реагента и раствора НДМГ (50 мкг/л) в аналогичных условиях дериватизации без добавки реагента.

В реакционных смесях НДМГ не был обнаружен (<10 мкг/л): это говорит о том, что в выбранных условиях реакция НДМГ с нитробензальдегидами протекает количественно (>99 %).



**Рис. 5.** Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (а) и 4НБА (б) в присутствии и без добавления ДДСН от времени (рН 9,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{НБА}):n(\text{НДМГ}) = 300:1$  (а); 150:1 (б);  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Fig. 5.** Time dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (a) or 4NBA (b) with and without SDS added (pH 9,  $C(\text{UDMH}) = 1 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{NBA}):n(\text{UDMH}) = 300:1$  (a); 150:1 (b);  $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

### Дериватизация с применением мицеллярного катализа

**Концентрация ПАВ.** ДДСН относится к семейству сульфоанионных ПАВ и в водной среде образует прямые мицеллы. Однако существование мицелл в растворе возможно только при определенных условиях, а именно, при концентрации ПАВ выше пороговой (критической) концентрации мицеллообразования (ККМ). Поэтому изучили влияние концентрации ДДСН в растворе на выход диметилгидразона 2НБА за 10 мин протекания реакции. Значения выхода реакции (%) при различных концентрациях ДДСН (рН 9,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $n(\text{2НБА}):n(\text{НДМГ}) = 300:1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , время воздействия ультразвука 5 мин;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ ) приведены ниже:

$C(\text{ДДСН}), \text{ ммоль/л}$	$\varphi, \%$
8,7	$36 \pm 2$
43,3	$55 \pm 2$
86,7	$58 \pm 3$
173,4	$58 \pm 2$

По данным работы [25] известно, что 1-я ККМ и 2-я ККМ для ДДСН равны 8,3 ммоль/л и примерно 80 ммоль/л соответственно. При концентрации ДДСН около 90 ммоль/л достигается максимальная скорость образования гидразона, что соответствует 2-й ККМ. При дальнейшем увеличении концентрации ДДСН выход продукта дериватизации не меняется. Поэтому эта концентрация ДДСН была выбрана для дальнейших исследований.

**Время ультразвукового воздействия.** Было выдвинуто предположение, что увеличение времени воздействия ультразвука на пробу с ПАВ может способствовать более выраженному проявлению эффекта мицеллярного катализа вследствие большего диспергирования агрегатов мо-

лекул ПАВ и, как следствие, — более быстрому достижению термодинамического равновесия мицеллообразования. Для проверки этой гипотезы каждый образец выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1, 3, 5 и 10 мин, после чего добавляли реагент для дериватизации и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 10 мин. Значения выхода диметилгидразона 2НБА при различном времени ультразвукового воздействия (рН 9,  $C(\text{НДМГ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $n(\text{2НБА}):n(\text{НДМГ}) = 300:1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{ДДСН}) = 86,7 \text{ ммоль/л}$ , время реакции — 10 мин;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ ) приведены ниже:

Время УЗВ, мин	$\varphi, \%$
1	$57 \pm 2$
3	$57 \pm 3$
5	$58 \pm 3$
10	$57 \pm 2$

Выявлено, что время ультразвукового воздействия не оказывает влияния на выход диметилгидразона. По всей видимости, 1 мин УЗВ достаточно для полного диспергирования ДДСН и достижения термодинамического равновесия мицеллообразования.

**Кинетика реакции дериватизации в мицеллярной среде.** Для оценки эффективности мицелл ДДСН в катализе реакции НДМГ с нитробензальдегидами изучили зависимость выхода диметилгидразона от времени ее проведения и сравнили полученную зависимость с аналогичной в условиях без ПАВ (рис. 5).

Из полученных данных можно сделать вывод, что мицеллярная среда оказывает заметное каталитическое действие на реакцию НДМГ с нитробензальдегидами. Для 2НБА реакция завершается примерно за 45 мин, а для 4НБА — за 30 мин. Таким образом, удалось сократить время проведения дериватизации на 15 мин с каждым

из реагентов по сравнению с реакцией без применения мицеллярного катализа.

**Анализ образцов воды.** По результатам работы были выбраны условия дериватизации (табл. 1) с применением мицеллярного катализа, которые сочетаются с условиями ВЭЖХ-СФ определения производного.

Для оценки метрологических характеристик и апробации предложенного подхода ВЭЖХ-СФ с предварительной дериватизацией в условиях мицеллярного катализа (табл. 2) проводили анализ образцов природной воды (оз. Имандра, Мурманская обл.) с известной добавкой НДМГ. Аналитическим сигналом при построении градуировочной зависимости служила площадь пика соответствующего диметилгидразона. Предел обнаружения оценивали по отношению  $S/N = 3$ . Правильность предложенного подхода подтверждали методом «введено – найдено». Сходимость рассчитывали по трем параллельным результатам определения НДМГ в пробе, полученным в течение одного дня.

Разработанные подходы характеризуются приемлемой правильностью, воспроизводимостью и чувствительностью, а также широкими

линейными диапазонам определяемых концентраций.

В табл. 3 представлено сравнение разработанных подходов с уже известными в литературе. В работе [15] несмотря на использование чувствительного МСД в режиме мониторинга множественных реакций было получено достаточно высокое значение нижней границы определяемых концентраций ( $C_n$ ) НДМГ после дериватизации с 2НБА и узкий ЛДОК. Авторы работы [16] сообщали об отсутствии линейности на уровне концентраций ниже 100 мкг/л, а указанный предел обнаружения был достигнут только с использованием стандартного образца диметилгидразона 4НБА. Такие результаты можно объяснить не самым лучшим выбором условий дериватизации. В обоих случаях использовали слабокислую среду, тогда как проведение реакции в слабощелочной среде, реализованное в данной работе, выгоднее с точки зрения как кинетики, так и термодинамики дериватизации (см. рис. 1). При этом авторы проводили дериватизацию при повышенной температуре, что, как было показано, негативно сказывается на выходе продуктов реакций: соответствующие указанному времени на-

**Таблица 1.** Предложенные условия проведения дериватизации НДМГ

**Table 1.** Specified conditions for UDMH derivatization

Реагент	$\lambda$ , нм	pH	$C$ (ДДСН), ммоль/л	$n$ (НБА): $n$ (НДМГ)	$T$ , °C	Время, мин
2НБА	308	9	87	300:1	20 °C	45
4НБА	394			150:1		30

**Таблица 2.** Характеристики ВЭЖХ-СФ определения НДМГ в природной воде с предварительной дериватизацией нитробензальдегидами

**Table 2.** Characteristics of HPLC-UV determination of UDMH in natural water with preliminary derivatization with nitrobenzaldehydes

Реагент	Линейный диапазон определяемых концентраций, мкг/л	$S = kC + a$	$R^2$	$C_{min}$ , мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л ( $n = 3$ , $P = 0,95$ )	$s_r$
2НБА	7 – 1000	$S = (0,745 \pm 0,009)C$	0,9997	3	7	$7,5 \pm 1,7$	0,09
					250	$245 \pm 12$	0,02
4НБА	5 – 1000	$S = (0,954 \pm 0,005)C$	0,9999	1,5	5	$5,4 \pm 1,4$	0,1
					250	$255 \pm 24$	0,04

**Таблица 3.** Результаты определения НДМГ в воде различными аналитическими методами с предварительной дериватизацией нитробензальдегидами

**Table 3.** Comparison of analytical methods for the determination of UDMH in water with preliminary derivatization with nitrobenzaldehydes

Реагент	Условия	Метод	ЛДОК, мкг/л	$C_{min}$ , мкг/л	Источник
2НБА	pH 5,5, 45 мин, 75 °C	ВЭЖХ-МС/МС	10 – 200	—	[15]
	pH 9, ДДСН, 45 мин, 20 °C	ВЭЖХ-СФ	7 – 1000	3	Данная работа
4НБА	pH 5,5, 15 мин, 75 °C	ВЭЖХ-СФ	120 – 600	2,4 (0,04 ммоль/л)	[16]
	pH 9, ДДСН, 30 мин, 20 °C	ВЭЖХ-СФ	5 – 1000	1,5	Данная работа

гревания выходы будут менее 40 % в первом случае и 75 % — во втором (см. рис. 3).

## Заключение

Таким образом, изучены закономерности реакций дериватизации НДМГ с нитробезальдегидами и найдены оптимальные условия их проведения. Впервые для дериватизации НДМГ были применены слабощелочная среда (рН 9) и мицеллярный катализ. Доказан и успешно применен эффект ускорения реакций образования диметилгидразонов в присутствии анионного ПАВ — ДДСН. Это позволило не только значительно сократить общее время определения, что крайне важно в рутинном анализе, но и обеспечить образование производных при низких концентрациях НДМГ, а также существенно уменьшить нижнюю границу определяемых концентраций. Предложены комбинированные подходы проведения дериватизации в мицеллярной среде с 2НБА и 4НБА с последующим ВЭЖХ-СФ определением. Разработанные методики просты, не требуют проведения трудоемких стадий концентрирования и выделения веществ, использования труднодоступных реагентов и оборудования, характеризуются приемлемой правильностью, воспроизводимостью и чувствительностью, а также широким линейным диапазоном определяемых концентраций. Применение мицеллярного катализа весьма перспективно как для совершенствования уже известных, так и в разработке новых способов определения НДМГ и других гидразинов. В перспективе разработанные методики могут быть распространены на анализ не только вод, но и любых водных матриц, в том числе кислотных вытяжек и отгонов НДМГ из почв, а также смывов с поверхностей и отгонов из строительных материалов.

## Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90120.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt E. W. *Hydrazine and its Derivatives*. 2<sup>nd</sup> edition. — NY: John Wiley & Sons, Inc, 2001. — 2121 p.
2. Братков А. А., Серегин Е. П., Горенков А. Ф. Химмотология ракетных и реактивных топлив. — М.: Химия, 1987. — 301 с.
3. Carlsen L., Kenessov B. N., Bатырбекова С. Y., et al. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethyl hydrazine / *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2009. Vol. 28. N 3. P. 448 – 452. DOI: 10.1016/j.etap.2009.08.004.

4. Адушкин В. В., Александров Э. Л., Бурчик В. Н. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. — М.: Анкил, 2000. — 640 с.
5. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2735-10. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве. 2010.
6. Смоленков А. Д., Смирнов Р. С., Родин И. А. и др. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах / *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 1. С. 9 – 16.
7. Пономаренко С. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 3. С. 185 – 192.
8. Kosyakov D. S., Pikovskoi I. I., Ul'yanovskii N. V., Kozhevnikov A. Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2017. Vol. 97. N 4. P. 313 – 329. DOI: 10.1080/03067319.2017.1309036.
9. Смоленков А. Д., Родин И. А., Шпигун О. А. Спектрофотометрические и флуориметрические методы определения гидразина и его метилированных аналогов / *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 2. С. 133 – 149.
10. Смоленков А. Д. Хроматографические методы определения гидразина и его полярных производных / *Обзорный журнал по химии*. 2012. Т. 2. № 4. С. 334.
11. Елизарова Г. Л., Матвиентко Л. Г., Пестунова О. П. и др. Каталитическое окисление 1,1-диметилгидразина кислородом воздуха в разбавленных водных растворах / *Кинетика и катализ*. 1998. Т. 39. № 1. С. 49 – 55.
12. Абилов М. Б., Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией / *Вестн. КазНУ. Серия химическая*. 2014. Т. 75. № 3. С. 91 – 102. DOI: 10.15328/chemb\_2014\_391-102.
13. Osipenko S. V., Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Highly sensitive determination of 1,1-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with precolumn derivatization by phenylglyoxal / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 13. P. 1228 – 1232. DOI: 10.1134/S1061934816130098.
14. Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L., et al. Gas chromatography-mass spectrometric determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes / *Can. J. Chem. Eng.* 1998. Vol. 76. N 3. P. 680 – 685. DOI: 10.1002/cjce.5450760340.
15. An Z., Li P., Zhang X., Liu L. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC-MS/MS / *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2014. Vol. 37. N 9. P. 1212 – 1225. DOI: 10.1080/10826076.2012.745147.
16. Денисов А. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение 1,1-диметилгидразина методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в виде производного с 4-нитробензалдегидом / *Журн. аналит. химии*. 2004. Vol. 59. N 5. P. 511 – 515.
17. Feng C., Liao Q., Wang L. Determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil by gas chromatography-mass spectrometry with the pretreatment of alkaline distillation and ultrasonic derivatization / *Chin. J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 44. N 9. P. 1425 – 1431.
18. Косяков Д. С., Амосов А. С., Ульяновский Н. В. и др. Спектрофотометрическое определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом / *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 2. С. 145 – 152. DOI: 10.1134/S106193481702006X.
19. Амосов А. С., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Шпигун О. А. Одновременное определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина методом высокоэф-

- фективной жидкостной хроматографии с пред- и постколоночной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 389 – 396. DOI: 10.1134/S1061934818050027.
20. **Lunne G., Sansone E.** Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine in aqueous solution with air and hydrogen peroxide / *Chemosphere*. 1994. Vol. 29. N 7. P. 1577 – 1590. DOI: 10.1016/0045-6535(94)90287-9.
  21. **Smolenkov A. D., Rodin I. A., Shpak A. V., Shpigun O. A.** 1-Formil-2,2- dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2007. Vol. 87. N 5. P. 351 – 359. DOI: 10.1080/03067310601068882.
  22. **Dwars T., Paetzold E., Oehme G.** Reactions in micellar systems / *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. Vol. 44. N 44. P. 7174 – 7199. DOI: 10.1002/anie.200501365.
  23. **Yatsimirsky A. K., Yatsimirskaya N. T., Kashina S. B.** Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine / *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. N 14. P. 2232 – 2239. DOI: 10.1021/ac00086a006.
  24. **Sayer J. M., Peskin M., Jencks W. P.** Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration / *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. N 13. P. 4277 – 4287. DOI: 10.1021/ja00794a600.
  25. **Miura M., Kodama M.** The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity / *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. Vol. 45. N 2. P. 428 – 431. DOI: 10.1246/bcsj.45.428.
  11. **Elizarova G. L., Matvientko L. G., Pestunova O. P., et al.** Catalytic oxidation of 1,1-dimethylhydrazine with air in diluted aqueous solutions / *Kinet. Catal.* 1998. Vol. 39. N 1. P. 49 – 55.
  12. **Abilev M. B., Kenesov B. N., Batyrbekova S. E.** Gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water samples by solid-phase microextraction with derivatization / *Chem. Bull. Kaz. Natl. Univ.* 2014. Vol. 75. N 3. P. 91 – 102. DOI: 10.15328/chemb\_2014\_391-102 [in Russian].
  13. **Osipenko S. V., Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Shpigun O. A.** Highly sensitive determination of 1,1-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with precolumn derivatization by phenylglyoxal / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 13. P. 1228 – 1232. DOI: 10.1134/S1061934816130098.
  14. **Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L., et al.** Gas chromatography-mass spectrometric determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes / *Can. J. Chem. Eng.* 1998. Vol. 76. N 3. P. 680 – 685. DOI: 10.1002/cjce.5450760340.
  15. **An Z., Li P., Zhang X., Liu L.** Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC-MS/MS / *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2014. Vol. 37. N 9. P. 1212 – 1225. DOI: 10.1080/10826076.2012.745147.
  16. **Denisov A. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A.** Determination of 1,1-dimethylhydrazine by reversed-phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection as a derivative with 4-nitrobenzaldehyde / *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. N 5. P. 452 – 456. DOI: 10.1023/B:JANC.0000026237.44977.04.
  17. **Feng C., Liao Q., Wang L.** Determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil by gas chromatography-mass spectrometry with the pretreatment of alkaline distillation and ultrasonic derivatization / *Chin. J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 44. N 9. P. 1425 – 1431.
  18. **Kosyakov D. S., Amosov A. S., Ul'yanovskii N. V., et al.** Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1134/S106193481702006X.
  19. **Amosov A. S., Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Shpigun O. A.** Simultaneous Determination of Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine by High-Performance Liquid Chromatography with Pre-and Post-Column Derivatization by 5-Nitro-2-Furaldehyde / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 5. P. 497 – 503. DOI: 10.1134/S1061934818050027.
  20. **Lunne G., Sansone E.** Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine in aqueous solution with air and hydrogen peroxide / *Chemosphere*. 1994. Vol. 29. N 7. P. 1577 – 1590. DOI: 10.1016/0045-6535(94)90287-9.
  21. **Smolenkov A. D., Rodin I. A., Shpak A. V., Shpigun O. A.** 1-Formil-2,2- dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2007. Vol. 87. N 5. P. 351 – 359. DOI: 10.1080/03067310601068882.
  22. **Dwars T., Paetzold E., Oehme G.** Reactions in micellar systems / *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. Vol. 44. N 44. P. 7174 – 7199. DOI: 10.1002/anie.200501365.
  23. **Yatsimirsky A. K., Yatsimirskaya N. T., Kashina S. B.** Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine / *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. N 14. P. 2232 – 2239. DOI: 10.1021/ac00086a006.
  24. **Sayer J. M., Peskin M., Jencks W. P.** Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration / *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. N 13. P. 4277 – 4287. DOI: 10.1021/ja00794a600.
  25. **Miura M., Kodama M.** The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity / *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. Vol. 45. N 2. P. 428 – 431. DOI: 10.1246/bcsj.45.428.

## REFERENCES