ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗНОГО ТИПА

УДК 544.08 544.7
548.3 543.08

Буряк А.К., д.х.н., akburyak@mail.ru, **Платонова Н.П.**, к.х.н., **Ульянов А.В.**, к.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) широко применяется в нашей стране и за рубежом в качестве компонента ракетного топлива. Он обладает выдающимися энергетическими и эксплуатационными характеристиками, поэтому его производство будет продолжаться и в дальнейшем. В то же время НДМГ и некоторые продукты его трансформации относятся к веществам первого класса опасности [1, 2], и исследование их взаимодействий с поверхностями разного типа остается актуальной задачей [3, 4]. В настоящей работе рассмотрены известные и впервые обнаруженные продукты трансформации НДМГ, которые образуются на поверхностях конструкционных материалов, используемых в ракетно-космической технике, строительных конструкций и грунтов. Описаны известные и принципиально возможные методы нейтрализации поверхностей материалов от продуктов трансформации НДМГ.

Продукты трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) изучают с момента создания технологии его производства и начала применения [1–4]. Для наиболее токсичных продуктов, таких как нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен, разработаны методики определения в объектах окружающей среды и определены предельно допустимые концентрации (ПДК). Однако ПДК для содержания НДМГ на поверхности конструкционных материалов практически неизвестны исследователям, работающим в области

материаловедения, из-за закрытости тематики, связанной с ракетными топливами. Исследование продуктов трансформации НДМГ на поверхностях разного типа осложняется возможностью его одновременного взаимодействия с кислородом атмосферного воздуха и поверхностью. В случае инертных поверхностей основным направлением трансформации оказывается взаимодействие НДМГ с кислородом воздуха, продукты этого взаимодействия хорошо известны. Для выявления продуктов, образующихся при контакте с неинерт-

ными поверхностями, исследования должны проводиться в инертной атмосфере. Поведение материалов в этих условиях не представляет практического интереса, поэтому количество таких работ ограничено.

Для практического применения материалов необходимо знать их стойкость к НДМГ и продуктам его трансформации в условиях эксплуатации и в аварийных условиях, которые могут возникать при производстве, применении и утилизации НДМГ. Другая важная задача – разработка методик нейтрализации поверхностей материалов от продуктов трансформации НДМГ.

ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ

Трансформация НДМГ в газовой фазе приводит к образованию многочисленных продуктов, среди которых можно выделить низкомолекулярные компоненты (вода, азот, формальдегид, оксид углерода, метан, аммиак) [4], компоненты средней молекулярной массы (ди- и триметиламин, нитрозодиметиламин, диметилформамид, производные триазола, метильные производные гуанидина) и относительно высокомолекулярные продукты типа "черного осмола" [1, 4].

Состав продуктов и их количественное соотношение на поверхностях могут отличаться от таковых в газовой фазе и зависят от химии поверхности и условий образования продуктов. Важную роль играют присутствие и концентрация влаги и кислорода воздуха, некоторую роль играет и углекислый газ.

Ранее мы исследовали взаимодействие несимметричного диметилгидразина с различными модельными поверхностями: углеродными поверхностями типа графитированной сажи, оксидом алюминия, силикагелем, кварцевым песком и глиной, которая представляет собой комплексный сорбент с высокой удельной поверхностью, состоящий из силикатов и алюмосиликатов. Обнаруженные нами продукты трансформации рассмотрены в работе [5]. Показано, что набор основных продуктов во всех случаях практически одинаков и преобладающее влияние на их образование оказывает кислород атмосферы. Состав минорных продуктов может отличаться, что связано с различиями в удельной поверхности, пористой структуре и химическом составе поверхности, приводящими к различной сорбции НДМГ и промежуточных продуктов трансформации. Различие в сорбции, в свою очередь, сказывается на скоростях протекания реакций окисления НДМГ и промежуточных продуктов. На величину сорбции большое влияние оказывают располагающиеся на поверхности функциональные группы, способные к образованию водородных связей,

например гидроксильные группы на поверхности силикагеля. Толщина мономолекулярного слоя этих групп на поверхности силикагеля была исследована в работах по адсорбции, хроматографии и спектроскопии. Содержание гидроксильных групп на поверхности предельно гидроксированного силикагеля описывается константой Киселева–Журавлева и составляет около 4,5 групп на $10 \text{ \AA}^2$. Эта величина может служить ориентиром при расчете сорбции и хемосорбции продуктов трансформации горючего на поверхности силикагеля и близких к нему по химии и морфологии поверхности сорбентам и материалам. Теоретически каждая гидроксильная группа может образовывать одну водородную или донорно-акцепторную связь с сорбированной молекулой, и этот случай можно рассматривать как предельную степень хемосорбции в мономолекулярном слое. Однако из-за взаимного влияния реагирующих молекул такая хемосорбция практически недостижима. Мы считаем, что только 50% гидроксильных групп поверхности конструкционного материала будет взаимодействовать с продуктами трансформации, а остальные группы будут либо экранированы соседними молекулами, либо одна молекула продукта может взаимодействовать с несколькими поверхностными центрами. Таким образом, предельное количество хемосорбированных молекул на поверхности конструкционных материалов описывает случай, когда половина поверхности покрыта слоем продуктов трансформации. Поскольку рассматриваемые конструкционные материалы – это преимущественно металлы и их оксиды, можно утверждать, что количество гидроксильных групп на их поверхности будет ниже, чем на поверхности предельно гидроксированного силикагеля и других модельных сорбентов. Это связано с тем, что удельная поверхность модельных сорбентов на несколько порядков выше удельной поверхности конструкционных материалов. Кроме того, на сорбцию продуктов трансформации горючего оказывает влияние сорбция углекислого газа, которая приводит к образованию нейтральных и кислых солей угольной кислоты с различными аминами и гидразинами и стабилизирует продукты трансформации, а также нейтрализует избыточную щелочность [6, 7].

Продукты трансформации в водной среде несколько отличаются от продуктов, образующихся в газовой фазе и на поверхности конструкционных материалов. Информация об их образовании может служить ориентиром при идентификации продуктов трансформации в условиях повышенной влажности. Основные продукты трансформации НДМГ в воде сходны с продуктами, образующимися на поверхности и в газовой фазе. Вместе с тем недостаток кислорода, воз-

Таблица 1. Продукты трансформации НДМГ, присутствующие в "черном осоле" и определенные методом ГХ/МС

№	Время удерживания, минут	Вещество	m/z	Доля площади пика, %
1	9,38	НДМГ (в виде гидразона с ацетоном)	100	0,23
2	9,68	Диметиламиноацетонитрил	83	0,07
3	9,93	Диметилпропандиамин	72	0,11
4	10,01	Диметилгуанамид	69	0,84
5	10,16	Метилпиразол	82	0,15
6	10,66	Метилмочевина	74	26,77
7	12,34	Пиперидинметанамин	84	3,23
8	14,08	Не идентифицировано	97	0,44
9	14,38	Дигидротриметилпиразол	97	2,11
10	15,64	Гексаметилметанамин	101	0,65
11	15,73	Диметилглицин	58	2,01
12	15,84	Не идентифицировано	126	4,67
13	16,12	Диметилглицингидразид	58	0,21
14	16,60	Не идентифицировано	89	7,98
15	17,21	Не идентифицировано	113	1,75
16	17,35	Тетраметилпиперидинон	83	0,65
17	17,39	Не идентифицировано	97	0,65
18	17,45	Не идентифицировано	100	0,65
19	17,82	Не идентифицировано	104	4,78
20	17,97	Дибутилмочевина	58	0,69
21	18,13	Триметилфурфуриламид	95	1,13
22	18,80	Не идентифицировано	83	1,70
23	18,92	Не идентифицировано	155	0,90
24	19,10	Метилгуинолин	143	16,26
25	19,32	Не идентифицировано	166	0,30
26	19,42	Не идентифицировано	112	0,53
27	19,58	Не идентифицировано	116	0,80
28	19,71	Диметилпиперидин	43	4,44
29	19,83	Диметилпиперазин	72	0,54
30	19,98	Не идентифицировано	138	1,06
31	20,82	Не идентифицировано	144	1,78
32	21,33	Не идентифицировано	152	1,08
33	21,47	Не идентифицировано	154	0,92
34	22,04	Не идентифицировано	166	1,47
35	23,29	Не идентифицировано	154	5,56
36	26,05	Не идентифицировано	167	2,76

соединение не идентифицировано
 идентифицированные соединения
 соединения, определенные только по программе библиотечного поиска

никающий в закрытых объемах, в том числе и в меза- и микропорах, если в них возможно накопление капиллярного конденсата влаги [8], обуславливает ряд особенностей. Ограничение миграции кислорода приводит к сохранению непрореагировавших гидразина и несимметричного диметилгидразина, в том числе в поверхностных микропорах. В случае наличия в воде окислителя возможно образование как традиционных, так и совершенно новых, иногда неидентифицированных продуктов [9]. Накопление в стальных и бетонных резервуарах продуктов трансформации НДМГ, образующихся в водных растворах после технологических операций промывки и нейтрализации, приводит к образованию так называемого "черного осмол", состоящего из средне- и относительно высокомолекулярных продуктов. "Черный осмол" удерживает в своем объеме и относительно низкомолекулярные продукты, как традиционные, так и ранее неизвестные. В табл.1 представлены относительно низкомолекулярные продукты, обнаруженные в осмоле методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС).

Для анализа "черный осмол" растворяли в ацетоне, поэтому НДМГ определяется в виде гидразона с ацетоном. Анализ смеси проводили на хроматографе HP 5890, состыкованном с масс-спектрометром JMS-D300 с помощью струйного сепаратора. Хроматографическое разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке 60 м × 0,25 мм VF-1ms (слабополярная фаза). Условия хроматографирования: 30°C – 5 мин – 10°/мин – 280°C – далее изотерма. Масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 150°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел от 40 до 450 m/z. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска [10] среди масс-спектров 270 000 органических соединений либо на основании расшифровки масс-спектров, опираясь на основные закономерности фрагментации органических соединений под электронным ударом [11, 12].

Необходимо рассмотреть условия, когда НДМГ находится в открытом или замкнутом объеме с парами окислителя, например парами тетраоксида азота. Такие ситуации наблюдаются, например, при работе двигателей ориентации космических станций и спутников. Хотя подобные процессы происходят в космическом вакууме, на поверхности конструкционных материалов формируются пленки и отдельные образования от микронных до миллиметровых размеров, состоящие из продуктов трансформации. Мы изучили состав таких продуктов и показали, что основными компонентами пленок и образований являются соли азотной и азоти-

стой кислот, содержащие в качестве катиона продукты трансформации горючего – аммиак, нитрозодиметилламин, различные производные гидразина, аминов и гуанидина. Образующиеся пленки могут сохраняться длительное время даже в высоком вакууме, причем в солях практически не происходит внутримолекулярных реакций нейтрализации и окислительно-восстановительных процессов [13–15]. Проведение космического эксперимента, посвященного исследованию продуктов трансформации НДМГ на поверхностях разного типа на международной космической станции (МКС), показано на рис.1. Видно, как космонавт устанавливает планшет с образцами на поверхности станции рядом с соплами двигателя ориентации. Приведена фотография планшета с образцами, использованными для исследования взаимодействия с продуктами трансформации НДМГ, и схема крепления планшета. Детали эксперимента описаны в работах [14, 15].

При анализе взаимодействий продуктов трансформации с конструкционными материалами необходимо учитывать влияние противоположных факторов. С одной стороны, некоторые продукты трансформации, в частности производные гуанидина, являясь сильными щелочами, могут разрушать материалы. С другой стороны, ингибирующие свойства производных триазола и других продуктов трансформации горючего, а также наличие на поверхности материалов окисных пленок могут тормозить или полностью останавливать коррозионные процессы.

Изучение продуктов взаимодействия НДМГ с природными материалами важно при работах по нейтрализации проливов топлива и рекультивации грунтов. Было обнаружено, что при контакте НДМГ с природными материалами образуются как традиционные, так и неизвестные ранее продукты трансформации. Например, при контакте с природным шунгитом, используемым для каталитического разложения НДМГ, наблюдается образование некоторых традиционных продуктов и широкого набора серосодержащих соединений, относящихся к группе метиламинополисульфидов [16, 17]. Идентифицировать и понять причины образования продуктов трансформации нового типа при взаимодействии с хорошо изученным шунгитовым материалом оказалось возможным, однако для сложных изделий, состоящих из различных конструкционных материалов, такая идентификация может вызвать затруднения.

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Существуют многочисленные спектрофотометрические методики обнаружения и определения НДМГ и известных продуктов его трансформации в воздухе, воде

Рис.1. Проведение космического эксперимента по исследованию продуктов трансформации НДМГ на поверхностях разного типа на международной космической станции (МКС)

и почве [3, 4]. В лаборатории члена-корреспондента РАН О.А.Шпигуна разработан ряд хроматографических и масс-спектрометрических методов определения известных продуктов трансформации НДМГ [18]. Для исследования неизвестных продуктов трансформации все большее распространение получают хромато-масс-спектрометрические методы [19–21]. Все перечисленные методы могут быть успешно использованы и для исследования поверхностных продуктов трансформации после соответствующей пробоподготовки.

При пробоподготовке для летучих продуктов используется метод равновесного пара, для летучих и полуметучих соединений – смыв с поверхности подходящим растворителем. К сожалению, лабильные соединения в этих условиях могут разрушаться как в процессе пробоподготовки, так и при получении производных. Для анализа лабильных продуктов трансформации на поверхностях разного типа предлагается использовать комплексный подход, включающий одновременное применение нескольких методов: термодесорбционную масс-спектрометрию (ТДМС), хромато-масс-спектрометрию (ХМС): газовую хроматографию – масс-спектрометрию (ГХ/МС), высокоэффективную жидкостную хроматографию – масс-спектрометрию (ВЭЖХ/МС), и масс-спектрометрию с активированной лазерной десорбцией/ионизацией матрицей/поверхностью (МАЛДИ/ПАЛДИ). Сочета-

ние хроматографии и масс-спектрометрии позволяет совместить процессы разделения и идентификации компонентов сложных смесей. Особенностью выбранных методов является возможность анализировать все классы органических и неорганических соединений в широком диапазоне их молекулярных масс. На модельных системах была отработана методика совместного использования результатов, полученных разными методами, и показаны преимущества комплексного подхода [22–24].

Из таблицы видно, что каждый из методов имеет определенные ограничения, но их совместное применение позволяет охватить широкий диапазон молекулярных весов и химических свойств исследуемых соединений и обеспечить комплексный подход к их идентификации.

Предложенный комплекс методов нашел практическое применение при разработке методики по прогнозированию сохранности материалов баков блока Б176 [25]. Разработанные методики, основанные на масс-спектрометрических и хроматографических методах, прошли практическую апробацию в рамках выполнения работ по продлению сроков эксплуатации изделий ракетной техники. На их основе совместно с ОАО "ВПК "НПО машиностроения", Российским научным центром "Прикладная химия" и ФАУ "25-й ГосНИИ химмотологии Министерства обороны РФ" разработаны техноло-

Таблица 2. Сравнение масс-спектрометрических методов, используемых в предлагаемом комплексе

Характеристики	ТДМС	ХМС	МАЛДИ/ПАЛДИ
Диапазон масс, Да	1–1000	1–800	1–500 000
Химические свойства молекул	Нет ограничений, но возможна деструкция	Летучие и полунлетучие, ионизируемые при химической ионизации при атмосферном давлении и в режиме электрораспыления	Любые, но необходимы матрицы или поверхность, ионизирующие аналит
Параметры идентификации	Энергия активации/ десорбции, характеристический ион, изотопный состав	Характеристический ион, изотопный состав, величины удерживания	Характеристический ион, изотопный состав
Пробоподготовка	Простая	Очень сложная	Сложная
Анализируемые параметры	Масс-спектры молекул и продуктов деструкции	Масс-спектры молекул, величины удерживания, двумерные масс-спектры	Молекулярные ионы, двумерные масс-спектры

гии по консервации изделий после слива окислителя и горючего, защищенные патентом РФ [26].

СПОСОБЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Известны многочисленные способы нейтрализации НДМГ на поверхности строительных конструкций, конструкционных материалов и грунтов [1, 3, 4], основанные на различных физических и химических принципах. Вместе с тем при нейтрализации НДМГ часто образуются еще более токсичные продукты трансформации, например, нитрозодиметиламин, или неидентифицированные продукты с неизвестной токсичностью [9, 27, 28], и только ограниченное количество подходов позволяет их нейтрализовать. Учитывая механизмы образования продуктов трансформации НДМГ и информацию о составе этих продуктов, были предложены подходы к нейтрализации поверхностей конструкционных, строительных материалов и грунтов. В одном из них используются моющие растворы, активирующие поверхность и придающие ей каталитические свойства по отношению к реакции разложения НДМГ и продуктов его трансформации до нетоксичных компонентов. Это позволяет разлагать НДМГ непосредственно в процессе отмывки. Другой важный методический подход – стабилизация НДМГ и продуктов его трансформации в процессе отмывки до проведения реакций сорбции или окисления. Стабилизация осуществляется путем перевода НДМГ и его производных в менее реакционноспособ-

ную форму и достигается, в частности, путем регулирования кислотности моющих растворов.

Полученные результаты обобщены в ряде патентов авторов, прошли практическую апробацию и используются на объектах ракетно-космической отрасли [29–31].

Вместе с тем необходимо разработать специальную лабораторную технологию для нейтрализации модельных образцов, используемых для оценки последствий воздействия негативных факторов от НДМГ и продуктов его трансформации. С точки зрения авторов, поскольку рассматриваемые конструкционные и строительные материалы термостабильны и не разрушаются под воздействием температур в диапазоне 100–400°C, наиболее перспективной является технология вакуумирования и термического нагрева. Вакуумирование позволяет дополнительно снизить температуру термической обработки и обеспечивает эффективное удаление продуктов трансформации. Ранее в работах авторов по термодесорбционным масс-спектрометрическим исследованиям накоплен опыт по теоретическому расчету и практической корректировке величин энергий активации десорбции продуктов трансформации компонентов ракетного топлива с модельных сорбентов [32, 33]. Предполагается, что одновременное вакуумирование и плавный подъем температуры позволят эффективно удалить компоненты ракетного топлива (КРТ) и продукты их трансформации и полностью нейтрализовать образцы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие ракетостроения и совершенствование ракетных технологий позволят в будущем существенно снизить экологическую нагрузку на объекты окружающей среды, инфраструктуру полигонов и объектов производства и хранения ракетного топлива, в первую очередь за счет использования экологически безопасных топлив. Другим важным аспектом станет внедрение новых технологий нейтрализации остатков токсичных топлив в баках и двигателях, исключающих их попадание на грунт и в атмосферу [3, 34]. Непрерывное ужесточение экологических требований и внедрение новых материалов требуют постоянного совершенствования методик анализа и технологий нейтрализации НДМГ и продуктов его трансформации [35]. По мнению авторов, особого внимания заслуживают масс-спектрометрические методы, в особенности метод МАЛДИ/ПАЛДИ, которые позволяют не только идентифицировать лабильные продукты трансформации, но и использовать методики визуализации тех или иных продуктов на поверхностях конструкционных материалов [36, 37]. Опираясь на характеристические ионы, масс-спектрометрическая визуализация позволяет определять присутствие лабильных соединений на поверхности конструкционного материала в чистом виде и в смеси, что необходимо для контроля качества нейтрализации поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Большаков Г.Ф.** Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Химия. 1983. 320 с.
2. Химическая энциклопедия под ред. **Кнунянц И.Л.** Советская энциклопедия. 1980. 1–5 тома.
3. **Шатров Я.Т.** Обеспечение экологической безопасности ракетно-космической деятельности. Учебно-методическое пособие, г. Королев Моск. обл., 2010 г., ЦНИИмаш. Часть 1. 261 с. Часть 2. 223 с. Часть 3. 308 с.
4. **Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.** Химия органических производных гидразина. Химия. 1978. 224 с.
5. **Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В.** Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 2. С. 147–152.
6. **Киселев А.В.** Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
7. **Лисичкин Г.В.** Химия привитых поверхностных соединений. Физматлит. 2003. 592 с.
8. **Кабанов П.М., Муратовская О.Б., Татаурова О.Г., Ульянов А.В., Буряк А.К.** Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. С. 218–226.
9. **Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В.** Исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с перманганатом калия методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 11. С. 690–694.
10. Библиотека масс-спектров Willey275.
11. **Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.** Масс-спектрометрия в органической химии. Л., 1972.
12. **Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.** Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1976. 384 с.
13. **Летин В.А., Гаценко Л.С., Буряк А.К., Ульянов А.В.** Идентификация продуктов трансформации органических загрязнений на поверхности солнечной батареи, возвращенной со станции "Мир" // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 23–27.
14. **Герасимов Ю.И., Крылов А.Н., Соколова С.П., Приходько В.Г., Ярыгин В.Н., Ярыгин И.В., Ребров С.Г., Буряк А.К.** Газодинамические аспекты проблемы загрязнения международной космической станции. 2. Натурные эксперименты // Теплофизика и аэромеханика. 2003. Т. 10. № 4. С. 575–585.
15. **Герасимов Ю.И., Буряк А.К.** Условия образования устойчивых осадков продуктов неполного сгорания топлива жидкостных ракетных двигателей на внешних элементах орбитальных станций // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 10. С. 26–34.
16. **Попов О.В., Маньшев Д.А., Островская В.М., Буряк А.К., Ульянов А.В.** Каталитически активный мембранный сорбент шунгит для очистки грунта от гептила. Мембраны. Серия Критические технологии. 2005. № 1. С. 12–17.
17. **Голуб С.Л., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т., Ульянов А.В., Буряк А.К.** Хромато-масс-спектрометрическое и термодесорбционное исследование продуктов взаимодействия несимметричного диметилгидразина с шунгитовым материалом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 855–868.
18. **Касимов Н.С., Кондратьев А.Д., Королева Т.В., Кречетов П.П., Неронов В.В., Попик М.В., Смоленков А.Д., Фадеев А.С., Черникова О.В., Шпигун О.А.** Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Рестарт Москва. 2011. 472 с.
19. **Микос К.Н., Мухамедиева Л.Н., Пахомова А.А., Ульянов А.В., Сердюк Т.М., Буряк А.К.** Перспектив-

- ная методика гигиенической оценки загрязненности воздушной среды модулей международной космической станции производными гидразина // *Авиакосмическая и экологическая медицина*. 2009. Т. 43. № 2. С. 53–57.
20. **Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К.** Изотиоцианаты как дериватирующие реагенты в определении 1,1-диметилгидразина методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // *Известия АН. Серия химическая*. 2010. № 3. С. 517–521.
 21. **Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К.** Анализ 1,1-диметилгидразина в виде производных с изотиоцианатами методом офф-лайн ВЭЖХ – МАЛДИ-МС // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 440–449.
 22. **Буряк А.К., Пыцкий И.С., Сердюк Т.М., Ульянов А.В.** Сочетание термодесорбции и иницированной матрицей/поверхностью лазерной десорбции/ионизации при масс-спектрометрическом исследовании поверхности конструкционных материалов. // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2. № 3. С. 354–360.
 23. **Пыцкий И.С., Буряк А.К.** Масс-спектрометрическое исследование химии поверхности сплавов Ад-0 и АМг-6 методом лазерной десорбции/ионизации // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 1. С. 100–105.
 24. **Пыцкий И.С., Буряк А.К.** Применение масс-спектрометрии с матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для исследования поверхностей АМг-6 и Ад-0 // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 6. С. 630–635.
 25. **Гулидов Г.Я., Реш Г.Ф., Курбаков А.А., Прохоров Н.С., Манин А.И., Элькин Л.Н., Буряк А.К., Ульянов А.В., Чирков А.М.** Методы прогнозирования коррозионной стойкости конструкционных материалов баков МБР при продлении сроков эксплуатации и хранении с остатками компонентов топлива. Сб. Памяти Б.В.Гидаспова, научные чтения, 16 апреля 2008, Санкт-Петербург. РНЦ ПХ. 2008. С. 92–98.
 26. **Ефремов Г.А., Глазунов М.П., Чирков А.М., Буряк А.К., Реш Г.Ф., Чижов С.И., Шарапов В.С.** Способ опорожнения топливных гептильных баков. Патент № 2141434, 20 ноября 1999 г.
 27. **Островская В.М., Маньшев Д.А., Буряк А.К.** Контроль нейтрализации технических средств после работы с 1,1-диметилгидразином // *Заводская лаборатория, диагностика материалов*. 2001. Т. 67. № 9. С. 15.
 28. **Буряк А.К., Глазунов М.П., Кирпичников В.Н., Маньшев Д.А., Чирков А.М.** Взаимодействие гептила с грунтами. Миграция и трансформация гептила при аварийных проливах // *Двойные технологии*. 2000. № 3. С. 61.
 29. **Маньшев Д.А., Попов О.В., Островская В.М., Давидовский Н.В., Прокопенко О.А., Буряк А.К., Ульянов А.В., Голуб С.Л., Луговская И.Г., Ануфриева С.И.** Способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин. Патент №RU 2253520 C1, 10.06.2005.
 30. **Буряк А.К., Капустин М.А., Киселев А.П., Картавый Ю.Ф., Маликова Р.Р., Черкасов Ю.В., Сушин А.Г., Шиянов С.А., Ульянов А.В.** Способ удаления компонентов ракетного топлива с металлических поверхностей и металлоконструкций. Патент RU 2260073 C2, 10.09.2005.
 31. **Буряк А.К., Капустин М.А., Киселев А.П., Картавый Ю.Ф., Маликова Р.Р., Черкасов Ю.В., Сушин А.Г., Шиянов С.А.** Способ нейтрализации металлических поверхностей, почв и водных растворов, загрязненных токсичными веществами. Патент RU 2275260 C2, 27.04.2006
 32. **Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.** Адсорбционные свойства тиосодержащего шунгита // *Коллоидный журнал*. 2018. Т. 80. № 5. С. 591–600.
 33. **Полунин К.Е., Гончарова И.С., Ульянов А.В., Полунина И.А., Буряк А.К.** Масс-спектрометрия с "мягкой ионизацией" при исследовании десорбции биоактивных соединений с поверхности шунгита // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 2. С. 198–205.
 34. **Trushlyakov V., Kudentsov V., Matyushin D., Buryak A.** Thermodynamic model of the evaporation process of liquid residues of the propellant components in the orbital stage of the launch vehicle // *Acta Astronautica*. 2017. DOI: org/10.1016/j.actaastro.2017.11.019
 35. **Буряк А.К., Сердюк Т.М.** Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. №4. С. 366–392.
 36. **Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Карнаева А.Е., Буряк А.К.** Масс-спектрометрия ПАЛДИ для обнаружения низкомолекулярных и олигомерных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности конструкционных материалов // *Химическая физика*. 2017. Т. 36. № 8. С. 64–67.
 37. **Iartsev S.D., Pytskii I.S., Belova A.S., Buryak A.K.** Mass Spectrometry Detection of Nitrobenzoic Acids and Their Salts on the Surface of Construction Materials // *Journal of Analytical Chemistry*. 2018. V. 73. № 1. P. 58–62. Original Russian Text: *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2018. V. 73. No. 1. P. 46–51.