

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ N- И N,N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНОВ ПОСЛЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ ГЛИОКСАЛЕМ.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА (НДМГ) В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ-ДМД

Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

Р.С. Смионов (Roman Smirnov),
Т.А. Болотник (Tsimafei Balotnik),
А.Д. Смоленков (Alexander Smolenkov)

Московский государственный
университет имени М.В.
Ломоносова, Химический
факультет.



Представлены методики высокочувствительного одновременного определения N- и N,N-алкилзамещенных гидразинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием (ОФ ВЭЖХ-ДМД) в виде производных с глиоксалем после предколоночной дериватизации. Использование широкодоступного глиоксала в качестве дериватирующего реагента упрощает пробоподготовку водных образцов по сравнению с традиционно используемыми для дериватизации гидразинов ароматическими соединениями и позволяет существенно повысить чувствительность определения, а также снизить мешающее влияние матричных компонентов, в том числе и других аминокислот.

Введение

Гидразин и алкилгидразины являются высокотоксичными веществами и по санитарно-токсикологическому критерию относятся к первому классу опасности, а их содержание в окружающей среде и других объектах строго нормировано. В то же время, указанные гидразины с каждым годом находят все большее применение: в энергетике и металлургии в качестве ингибиторов коррозии и для восстановления ионов металлов, в ракетно-космической отрасли — как энергоэффективные топлива, в современной химической промышленности — для синтеза полимеров, пластмасс и красителей, медицинских препаратов, а также регуляторов роста растений, пестицидов, гербицидов и прочих азотсодержащих соединений. Особое внимание аналитиков и экологов привлекает к себе 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ), использующийся в качестве компонента жидких ракетных топлив в российских ракетах-носителях тяжелого класса («Протон»), а также в некоторых межконтинентальных баллистических ракетах и их конверсионных вариантах для гражданских нужд («Днепр», «Рокот» и др.).

В настоящее время нормативы содержания НДМГ в природных водах составляют, соответственно, для вод водоемов рыбохозяйственного и



культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения 0.0005 (ПДК) и 0.00006 (ОДУ) мг/л. Добиться уверенного определения НДМГ на столь низких уровнях концентраций при использовании широкодоступных хроматографических систем со спектрофотометрическим детектором позволяет предколоночная дериватизация с глиоксалем [1, 2]. Кроме того, данный реагент позволяет проводить одновременное определение алкилгидразинов при их совместном присутствии в пробе. Производные гидразинов с глиоксалем характеризуются высокими значениями молярных коэффициентов поглощения, хорошей стабильностью в растворе, низкой гидрофобностью, что позволяет сделать анализ экспрессным и экономичным. Достигнутые пределы обнаружения алкилгидразинов в варианте без предварительного концентрирования составляют 0.25-0.5 мкг/л, что позволяет проводить определение НДМГ от ПДК в водах водоемов рыбохозяйственного назначения, а также удовлетворяет требованиям, предъявляемым при анализе алкилгидразинов в других объектах (вытяжки и отгоны из почв, фармпрепараты, чистые вещества и т.д.). В сочетании с сорбционным концентрированием на неполярных сорбентах, достигнутый предел обнаружения НДМГ в виде производного с глиоксалем составляет 5 нг/л.

Экспериментальная часть

Оборудование

Наименование	Модель
1200 Binary/Quaternary Pump	G1312A/G1311A
1200 Degasser	G1322A
1200 Automatic Liquid Sampler (with FC/ALS Thermostat)	G1329A (with G1330B)
1200 Thermostatted Column Compartment	G1316B
1200 Diode Array Detector (with standard flow cell)	G1315B (with G1315-60022)

Условия хроматографирования

Параметр	Условия
Колонка	ZORBAX SB-C18 5 µm 4.6 x 150 mm
Элюент	95/5 20 mM NaH ₂ PO ₄ / ACN, pH 3.5
Программа градиентного элюирования	A - 20 mM NaH ₂ PO ₄ (pH 3.5), B - ACN: 0-1.5 мин – 99.5 % A, 0.5 % B; 1.5-3 мин – подъем от 0.5 до 2 % B; 3-5 мин – 2 % B; 5-20 мин – подъем от 2 до 60 % B; 20-21 мин – 40 % A, 60 % B; 21.01-30 мин – 99.5 % A, 0.5 % B.
Способ элюирования	Изократическое или градиентное
Скорость потока элюента	1 мл/мин
Температура колонки	30 °C
Объем вводимой пробы	100 мкл
Промывка иглы	2 сек, ацетонитрилом/вода = 50/50
Длина волны детектирования	290 и 305 нм (снятие каждого второго спектра поглощения в области 190-400 нм с шагом 2 нм)
Размер щели	4 нм
Скорость сбора данных	80 Hz
Тип ячейки	Стандартная - 13 мкл

Пробоподготовка

В стандартную стеклянную виалу объемом 2 мл ручным дозатором переносят 1 мл образца воды (или стандартного раствора гидразинов), добавляют 20 мкл 1М фосфатного буферного раствора с pH 3.5 (на основе NaH_2PO_4 и фосфорной кислоты), затем 10 мкл 40 %-го (масс.) водного раствора глиоксаля, закрывают крышкой и перемешивают. Реакция дериватизации протекает при комнатной температуре (25 °C) в течение 20 мин. По окончании реакции виалу с готовым образцом переносят в планшет автосэмплера и анализируют.

Для высокочувствительного определения НДМГ дериватизации подвергают 50 мл водного образца с сохранением описанных выше соотношений реагентов (т.е. на 50 мл пробы добавляют 1 мл фосфатного буферного раствора и 0.5 мл 40 %-го (масс.) водного раствора глиоксаля). По окончании реакции производное НДМГ с глиоксалем концентрируют из 25 мл конечной пробы на предварительно подготовленном картридже для твердофазной экстракции (объем 3-6 мл, масса сорбента 500 мг) с сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола (например, Agilent SampliQ PS-DVB или аналогичный), используя для данной процедуры медицинский шприц объемом 50 мл (с переходником под картридж) или специализированный вакуумный манифолд (например, Agilent Vac Elut Manifold). Остаток водной фазы с картриджа удаляют путем пропускания 100 мл воздуха, сорбат элюируют 2 мл ацетона в предварительно взвешенную круглодонную колбу (шлиф 14/23) объемом 10 мл и упаривают до постоянной массы на роторном испарителе (40 °C, 75 мм рт. ст.). Жидкий остаток доводят деионизованной водой до массы 0.5 г. Конечный раствор переносят в виалу на 2 мл и анализируют.

Реактивы

Использованы следующие реактивы: вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; вода деионизованная (из системы водоподготовки Milli-Q, Millipore, США); кислота ортофосфорная концентрированная, квалификации «х.ч.»; натрия дигидрофосфат дигидрат, квалификации «х.ч.»; ацетон, квалификации «х.ч.»; ацетонитрил, квалификации «чистый для хроматографии»; гидразин, метилгидразин, 2-гидроксиэтилгидразин, 1,1-диметилгидразин, 1-метил-1-этилгидразин, бутилгидразин, трет-бутилгидразин, все квалификации «х.ч.»; глиоксаля 40 %-ый (масс.) водный раствор, квалификации «х.ч.».

Приготовление подвижной фазы

Приготовление 20 mM раствора дигидрофосфата натрия с pH 3.5. В градуированный полипропиленовый или стеклянный химический стакан вместимостью 1000 см³, установленный на магнитную мешалку, помещают тefлоновый магнитный якорь, наливают 950 см³ деионизованной воды и при перемешивании вносят точную навеску 3.12 г дигидрофосфата натрия дигидрата ($M = 156.01$ г/моль). После полного растворения соли в стакан помещают электрод pH-метра и доводят pH полученного раствора до значения 3.5 ± 0.1 ед. pH путем добавления нескольких капель концентрированной ортофосфорной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки деионизованной водой и перемешивают. Конечный раствор хранят не более 3 дней.

Программное обеспечение

Agilent ChemStation Rev. B. 02-01-SR2[260]

Результаты и их обсуждение

На рис. 1А и 1В, соответственно, представлены хроматограммы, полученные при анализе стандартного раствора метилгидразина (МГ), 2-гидроксиэтилгидразина (ГЭГ) и НДМГ, а также образца природной озерной воды рыбохозяйственного назначения с добавкой НДМГ. Из представленных хроматограмм видно, что избыток реагента

и компоненты матрицы пробы не оказывают мешающего влияния на определение целевых аналитов при хорошем разрешении пиков последних. Кроме того, полное время хроматографического анализа составляет не более 10 мин, а низкая гидрофобность производных гидразинов с глиоксалем позволяет существенно снизить расход ацетонитрила.

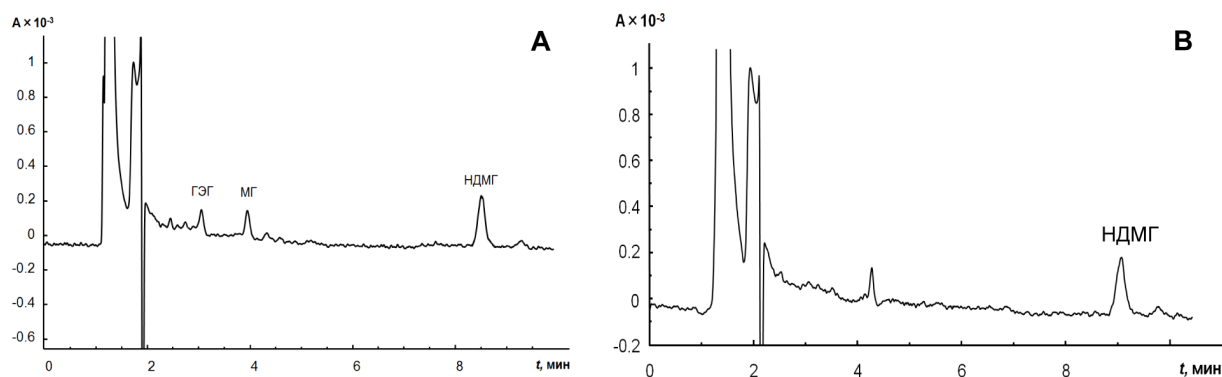


Рисунок 1. Хроматограммы стандартного раствора МГ, ГЭГ и НДМГ (А) с концентрациями 0.5 мкг/л и озерной воды (В) с добавкой НДМГ 0.5 мкг/л. Дериватизация глиоксалем (конечная концентрация реагента в растворе 0.4 % масс.) при 25 °С в течение 20 мин. Среда: 20 мМ NaH_2PO_4 , pH 3.5. Колонка ZORBAX SB-C18 (150×4.6 мм, 5 мкм). Подвижная фаза: 95 % 20 мМ NaH_2PO_4 (pH 3.5), 5 % об. ацетонитрила (элюирование изократическое). Детектирование спектрофотометрическое при 305 нм. Объем вводимой пробы 100 мкл.

Некоторые метрологические характеристики представленной методики определения приведены в таблице 1.

Компонент	Длина волны, нм	r^2	Линейный диапазон, мг/л	s_r
2-гидроксиэтилгидразин	290	0.999	0.0010–10	0.17
метилгидразин	290	0.999	0.0010–10	0.15
1,1-диметилгидразин (НДМГ)	305	0.999	0.0005–10	0.10

Таблица 1.

Сорбционное концентрирование продукта реакции дериватизации НДМГ глиоксалем — моно-1,1-диметилгидразона глиоксала из водного образца на картридже с сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола позволяет повысить чувствительность определения НДМГ до 50 раз. На рис. 2А и 2В, соответственно, представлены хроматограммы природной скважинной воды, а также водной вытяжки из чернозема с добавками НДМГ. Из рис. 2В видно, что

высококчувствительному определению НДМГ в рамках предложенного подхода не мешают даже матричные компоненты такого сложного объекта анализа как почва.

Линейный диапазон определяемых концентраций НДМГ в варианте с сорбционным концентрированием составляет 0.000010-0.02 мг/л (0.01-20 мкг/л) при относительном стандартном отклонении (sr) в области нижней границы определяемых содержаний не более 0.18.

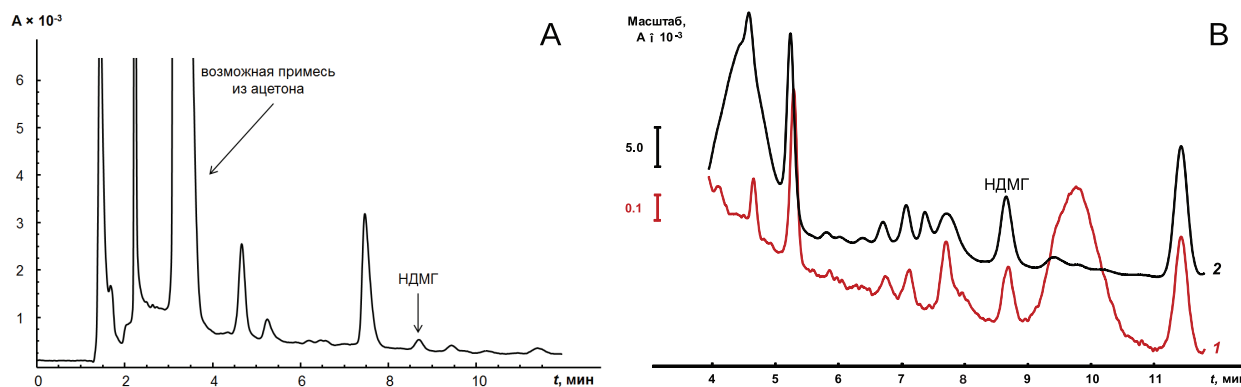


Рисунок 2. Хроматограммы скважинной воды (А) с добавкой НДМГ 0.01 мкг/л и водной вытяжки из чернозема (В) с добавкой НДМГ 0.5 мкг/л до (1) и после (2) сорбционного концентрирования. Дериватизация глиоксалем (конечная концентрация реагента в растворе 0.4 % масс.) при 25 °С в течение 20 мин. Среда: 20 мМ NaH_2PO_4 , pH 3.5. Колонка ZORBAX SB-C18 (150×4.6 мм, 5 мкм). Подвижная фаза: 95 % 20 мМ NaH_2PO_4 (pH 3.5), 5 % об. ацетонитрила (элюирование изократическое). Детектирование спектрофотометрическое при 305 нм. Объем вводимой пробы 100 мкл.

Использование градиентного элюирования и разделяющей колонки большей длины (250 мм) позволяет проводить одновременное определения гидразина и еще 6 алкилгидразинов в виде производных с глиоксалем. На рис. 3 представлена хроматограмма природной озерной воды с добавками гидразина (Ги), метилгидразина (МГ),

2-гидроксиэтилгидразина (ГЭГ), 1,1-диметилгидразина (НДМГ), 1-метил-1-этилгидразина (МЭГ), бутилгидразина (БуГ), трет-бутилгидразина (т-БуГ) на уровне 10 мкг/л. Полное время хроматографического анализа (с учетом переуравновешивания колонки) составляет не более 30 мин.

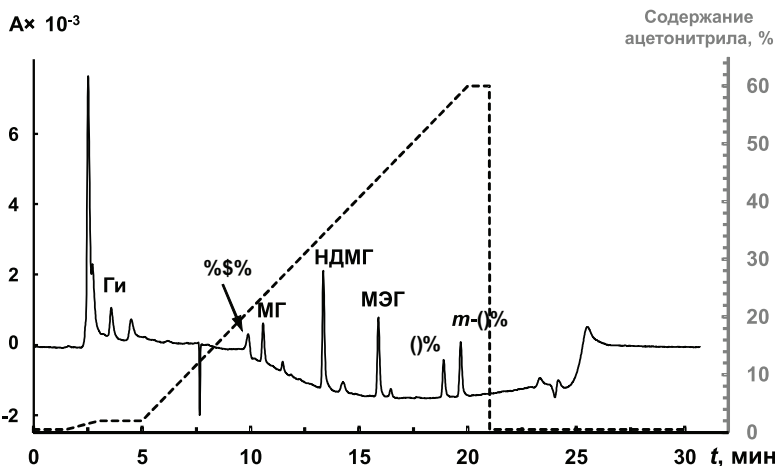


Рисунок 3. Хроматограмма озерной воды с добавками гидразина (Ги), метилгидразина (МГ), 2-гидроксиэтилгидразина (ГЭГ), 1,1-диметилгидразина (НДМГ), 1-метил-1-этилгидразина (МЭГ), бутилгидразина (БуГ), трет-бутилгидразина (т-БуГ) 10 мкг/л. Дериватизация глиоксалем (конечная концентрация реагента в растворе 0.4 % масс.) при 25 °С в течение 20 мин. Среда: 20 мМ NaH_2PO_4 , pH 3.5. Колонка ZORBAX SB-C18 (250×4.6 мм, 5 мкм). Подвижная фаза: 95 % 20 мМ NaH_2PO_4 (pH 3.5), 5 % об. ацетонитрила (элюирование градиентное). Детектирование спектрофотометрическое при 305 нм. Объем вводимой пробы 100 мкл.

Некоторые метрологические характеристики представленной методики определения приведены в таблице 2.

Компонент	Длина волны, нм	r^2	Линейный диапазон, мг/л	s_r
Гидразин (Ги)	290	0.999	0.002–1.0	0.17
2-гидроксиэтилгидразин (ГЭГ)	295	0.999	0.003–1.0	0.21
Метилгидразин (МГ)	290	0.999	0.002–1.0	0.19
1,1-диметилгидразин (НДМГ)	305	0.999	0.001–1.0	0.13
1-метил-1-этилгидразин (МЭГ)	305	0.999	0.001–1.0	0.12
Бутилгидразин (БуГ)	295	0.999	0.0015–1.0	0.16
Трет-бутилгидразин (т-БуГ)	305	0.999	0.001–1.0	0.15

Таблица 2.

Заключение

Предложены высокочувствительные и селективные методики одновременного реакционно-хроматографического определения алкилгидразинов и НДМГ в частности в водных объектах методом ОФ ВЭЖХ-ДМД с предколоночной дериватизацией глиоксалем. Использование сорбционного концентрирования производного НДМГ с глиоксалем позволяет существенно увеличить чувствительность определения данного соединения, что, в свою очередь, позволяет проводить уверенное определение НДМГ на уровнях и ниже установленных гигиенических нормативов его содержания в природных водах.

Список литературы

1. Р.С. Смирнов, А.Д. Смоленков, Т.А. Болотник, О.А. Шпигун. Применение глиоксаля и глиоксильной кислоты для определения N- и N,N-замещенных алкилгидразинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. **2013**. Т. 54. № 1. С. 22–28.
2. Р.С. Смирнов, А.Д. Смоленков, Т.А. Болотник, О.А. Шпигун. Предколоночная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению несимметричного диметилгидразина. // Журн. аналит. химии. **2013**. Т. 68. № 9. С. 923-930.

Контакты: Agilent MAPs:
maps_agilent@agilent.com

Дополнительная информация:
<http://www.your-analytical-solution.com>

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2013
Published in USA, November 25, 2013
5991-3684RURU

