

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС ПОСЛЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ ФЕНИЛГЛИОКСАЛЕМ



Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

А.Д. Смоленков
(Alexander Smolenkov),
Р.С. Смирнов (Roman Smirnov),
С.В. Осипенко (Sergey Osipenko)

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



Представлен новый подход к экспрессному и достоверному определению 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в природных водах методом ВЭЖХМС/МС с предварительной дериватизацией фенилглиоксалем. Он характеризуется высокой чувствительностью и позволяет определять НДМГ от 0.03 мкг/л.

Введение

1,1-диметилгидразин (**НДМГ**) является высокотоксичным соединением и относится к первому классу опасности. В настоящее время нормативы содержания НДМГ в природных водах составляют, соответственно, для вод водоемов рыбохозяйственного и культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения 0.5 (ПДК) и 0.06 (ОДУ) мкг/л. Жесткие требования к контролю содержания НДМГ в природных объектах и тенденция к увеличению числа запусков тяжелых ракет-носителей, основным компонентом топлива которых является НДМГ, вызывают необходимость создания достаточно чувствительных и экспрессных методов его определения в природных объектах. Наиболее чувствительной на данный момент методикой определения НДМГ является подход к определению НДМГ методом ОФ-ВЭЖХ с предварительной дериватизацией глиоксалем и спектрофотометрическим детектированием [1, 2]. Однако, для определения НДМГ на уровне ОДУ этим методом требуется предварительное сорбционное концентрирование пробы, которое усложняет пробоподготовку, увеличивает время анализа и снижает воспроизводимость определения.

Наиболее перспективным путем повышения чувствительности определения НДМГ является замена спектрофотометрического детектирования на высокочувствительное tandemное масс-спектрометрическое детектирование в сочетании с выбором фенилглиоксала (**ФГ**) в качестве дериватизирующего реагента. Образующееся производное обладает достаточной в условиях ОФ-ВЭЖХ гидрофобностью, хорошо ионизируется в источнике электрораспылительной ионизации и дает информативный спектр дочерних ионов. Это позволяет определять НДМГ на уровне 0.03-1 мкг/л без предварительного сорбционного концентрирования, значительно сокращая время анализа.



Экспериментальная часть

Оборудование

Описание	Номер по каталогу
1290 Infinity Binary Pump	G4220A
1290 Infinity Autosampler	G4226A
1290 Infinity Thermostat	G1330B
1290 Infinity Thermostatted Column Compartment	G1316C
1290 Infinity Diode Array Detector	G4212A
1290 Large Volume Injection Kit	G4216-68711

Условия хроматографирования

Параметр	Значение
Колонка	Agilent ZORBAX SB C18, 4.6 × 150 mm, 3.5 µm (p/n 846975-906)
Подвижная фаза	A: 20 mM NH ₄ COOCH ₃ (pH 5.4), B: Ацетонитрил
Программа градиента	Изократическое 35 %B;
Скорость потока подвижной фазы	1 mL/min
Температура колонки	30 °C
Объем вводимой пробы	100 µL
Регистрируемые ионы	m/z 177/105, 177/77 для производного НДМГ, m/z 195/138 для кофеина (внутренний стандарт)
Источник ионов	Agilent Jet Stream ESI в режиме регистрации положительно заряженных ионов
Напряжение на входе в масс-анализатор	80 В
Энергия соударения	10 эВ для MRM-перехода m/z 177/105, 34 эВ для MRM-перехода m/z 177/77
Температура газа-распылителя	350 °C
Температура обдувочного газа	400 °C
Скорость потока газа-распылителя	11 л/мин
Скорость потока обдувочного газа	12 л/мин

Пробоподготовка

Для апробации подхода использовали образцы природной воды из скважины и образцы воды, отобранной на территории республики Алтай в районах падения вторых ступеней РН «Союз», не содержащие экотоксикантов.

Реактивы

Использованы следующие реактивы 1,1-диметилгидразин (98%, Sigma Aldrich, США), фенилглиоксаль моногидрат (99%, Sigma Aldrich, США), уксусная кислота, (99%, Panreac, Испания), ацетат аммония (96%, Panreac, Испания), кофеин (99%, Roth, Германия). Ацетонитрил, квалификации чистоты «gradient grade» был получен из Biosolve Chemie, Нидерланды. Деионизованная вода получена с помощью Milli-Q Integral system, Миллипор, США.

Пробоподготовка

В полипропиленовую пробирку объемом 1.5 мл помещали 1 мл анализируемого образца воды, добавляли 20 мкл 1 М аммонийно-ацетатного буферного раствора с pH 5.0 и 25 мкл 2% раствора фенилглиоксаля в ацетонитриле. Пробу нагревали в течение 10 мин при температуре 70°C, после чего охлаждали до комнатной температуры, добавляли 20 мкл раствора кофеина (внутренний стандарт) с концентрацией 1 мг/л, перемешивали и вводили в хроматограф.

Программное обеспечение

- Agilent MassHunter data acquisition for triple quadrupole mass spectrometer, Version B.07.00
- Agilent MassHunter Qualitative Software, Version B.06.0.633.10 SP1

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены хроматограммы стандартного раствора НДМГ с концентрацией 0.06 мкг/л образца природной озерной воды рыбохозяйственного назначения с добавкой 0.06 мкг/л НДМГ и холостого образца природной воды. Выбор для детектирования режима MRM позволил полностью нивелировать влияние компонентов матрицы, и

значительно увеличить соотношение сигнал/шум, это сделало возможным определять НДМГ на уровне ОДУ в водах. Высокая селективность детектирования позволила сократить время анализа. А широкий линейный диапазон определяемых концентраций позволяет определять НДМГ как на уровне ПДК, так и на уровне ОДУ.

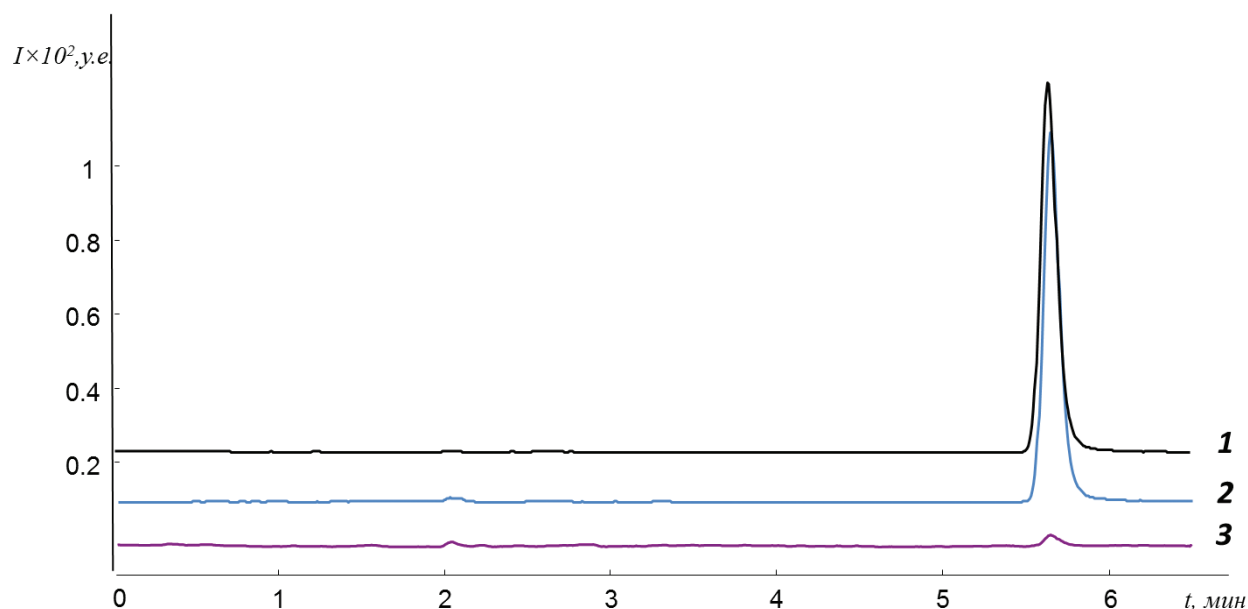


Рисунок 1. Наложение хроматограмм раствора сравнения с концентрацией НДМГ 0.06 мкг/л (1), образца природной воды с добавкой 0.06 мкг/л НДМГ (2) и образца природной воды без добавки НДМГ (3) после дериватизации ФГ. $t_{\text{реакции}} = 10$ мин, $T = 70^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.0$, $c(\text{ФГ}) = 0.05\%$. Колонка ZORBAX SBC18 (150×4.6 мм, размер частиц 3.5 мкм). Подвижная фаза: 20 мМ аммонийно-ацетатный буфер с $\text{pH} = 5.4$ + ацетонитрил (35%). $V_{\text{ввод. пробы}} = 100$ мкл. Режим детектирования – MRM, переход m/z 177.1 $\rightarrow$ 105.0.

Метрологические характеристики методики представлены в таблице 1.

Предел обнаружения, нг/л	Нижняя граница определяемых концентраций, нг/л	Линейный диапазон, нг/л	$s_r, \%$
5	30	30-1000	24

Таблица 1. Метрологические характеристики определения НДМГ методом ВЭЖХ-МС/МС с предварительной дериватизацией $V_{\text{ввод. пробы}} = 100$ мкл. ($n=3$, $P=0.95$).

Проверку правильности проводили методом «введено-найдено» для образца водопроводной и двух образцов природной воды, результаты представлены в таблице.

2. Как видно из представленных данных, результаты определения НДМГ в водах удовлетворительно сходятся в пределах доверительного интервала.

Введено НДМГ, мкг/л	Найдено НДМГ, нг/л					
	Водопроводная вода	$s_r, \%$	Вода из скважины	$s_r, \%$	Вода с территории республики Алтай	$s_r, \%$
60	50 ± 8	16.7	70 ± 10	14.0	70 ± 13	18.6
500	400 ± 60	15.0	490 ± 70	14.3	610 ± 140	22.9

Таблица 2. Результаты определения НДМГ в водах методом «введено-найдено» с предварительной дериватизацией ФГ ($n=3$, $P=0.95$).

Заключение

Представлена высокочувствительная методика достоверного и экспрессного определения НДМГ в водах на уровне ПДК (0.5 мкг/л) и ОДУ (0.06 мкг/л) методом ОФ-ВЭЖХ-МС-МС с предварительной дериватизацией фенилглиоксалем. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

Список литературы

1. Р.С. Смирнов, А.Д. Смоленков, Т.А. Болотник, О.А. Шпигун. Применение глиоксаля и глиоксиловой 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. 2014
Published in USA, October 1, 2014
5991-5266RURU

