

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА (НДМГ) МЕТОДОМ ГХ-МС/МС ПОСЛЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ С 4-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ.

Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

А.Д. Смоленков, Р.С. Смирнов,
Мончжу Чжан

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



Выбраны условия определения НДМГ с предварительной дериватизацией 4-нитробензальдегида методом ГХ-МС/МС, включая условия фрагментации и детектирования, с использованием в качестве внутреннего стандарта 4,4'-дибромбифенила. Показаны метрологические характеристики определения НДМГ методом ГХ-МС/МС с предварительным концентрированием методом ЖЖЭ и с использованием режима ввода больших проб, высокая чувствительность методов позволяет определять НДМГ на уровне ОДУ (0.06 мкг/л). Правильность и воспроизводимость результатов подтверждена методом "введено-найдено". Проверена применимость данного подхода для определения НДМГ в природных объектах, высокая точность и чувствительность определения позволяет определять НДМГ в том числе и в объектах окружающей среды.

Введение

Гидразин и его производные с каждым годом находят все более широкое применение в различных отраслях хозяйственной деятельности человека. В частности, несимметричный диметилгидразин (НДМГ) — производное гидразина, применяется в качестве горючего компонента жидких ракетных топлив наряду с метилгидразином [1]. НДМГ является опасным для здоровья человека и окружающей среды соединением и по санитарно-токсикологическому критерию вредности относится к 1-ому классу опасности. В связи с этим государственные стандарты устанавливают следующие нормативы ПДК по гидразинам: в атмосферном воздухе ПДК НДМГ составляет 0.001 мг/м³, в почве 0.1 мг/кг, в водоемах рыбохозяйственного назначения — 0.5 мкг/л. Ориентировочно допустимый уровень (ОДУ) НДМГ в воде хозяйственно-бытового и культурно питьевого использования — 0.06 мкг/л. Низкие значения гигиенических нормативов и тенденция к их ужесточению требуют создания чувствительных и селективных методик определения гидразинов в объектах окружающей среды. В литературе не найдено методик определения НДМГ методом tandemной газовой хромато-масс-спектрометрии. Метод ГХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией (ЭИ) обладает рядом существенных достоинств, главными из которых являются высокая чувствительность, селективность, достоверность и широкий круг определяемых веществ.



Экспериментальная часть

Оборудование

Наименование	Модель, кат.номер
GC system 7890A	G3440A
GC sampler 80	G6501B
GC/MS Triple Quad 7000	G7001B

Условия хроматографирования

Параметр	Значение
Колонка	НР-5 MS
Газ-носитель	Гелий
Скорость потока газа	1 мл/мин
Деление потока газа-носителя	Без деления потока
Температура инжектора	270 °С
Температура интерфейса	290 °С
Градиент температуры	50 °С(2мин)=>25 °С/мин=>150 °С=>10 °С/мин=>250 °С(2мин)
Источник ионизации	ЭИ
Температура источника ионизации	250 °С
Временные сегменты ММП-переходов	с 12.30 мин: m/z 193 → m/z 131, 104 с 13 мин: m/z 312 → m/z 152, 151
Колонка	НР-5 MS
Газ-носитель	Гелий
Скорость потока газа	1 мл/мин
Деление потока газа-носителя	Без деления потока

Образцы

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, 4-НБА, 2-НБА, 3-НБА, 2,4-диНБА (все «Sigma-Aldrich», США, не ниже ч.д.а.), ацетонитрил (для градиентной ВЭЖХ), гексан, ацетон, гидроксид натрия, гидрофосфат натрия двухводный, дигидрофосфат натрия двухводный, ацетат аммония, дигидрофосфат аммония, сульфат натрия, серную кислоту, фосфорную кислоту (85% водный раствор), уксусную кислоту (все «Panreac», Испания, х.ч.), метабисульфит натрия («МС&В», США, х.ч.). 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 50 мкл

1 М аммонийно-ацетатного буферного раствора с рН 5.4 и 50 мкл 0.6% раствора 4-НБА в ацетонитриле. Пробу нагревали в течение 20 мин при температуре 75°С, после чего охлаждали до комнатной температуры, добавляли 1 мл гексана и перемешивали на шейкере в течение 5 мин. Для удаления избытка реагента добавили 10% раствор метабисульфита натрия и перемешивали на шейкере в течение 10 мин. В качестве внутреннего стандарта использовали 4,4'-дибромбифенил (4,4'-ДББФ) с концентрацией 2.5 мкг/л.

Для ЖЖЭ дериватизации подвергали 50 мл пробы в колбе на 250.0 мл с сохранением соотношения всех реагентов и других условий проведения реакции. Для перевода производного НДМГ в органическую фазу к водному раствору добавляли 10 мл гексана и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 мин, затем добавляли 50 мл 10% раствора метабисульфита натрия и перемешивали в течение 10 мин. Органический слой упаривали на роторном испарителе (при T = 50 °С и P = 225 мм рт. ст.) до объема 1 мл. После этого раствор высушили над безводным сульфатом натрия, затем проводили хроматографическое определение методом ГХ-МС/МС.

Программное обеспечение

- Agilent MassHunter Workstation Software - Data Acquisition for 7000 Series Triple Quad GC/MS
- Agilent MassHunter Workstation Software Qualitative Analysis, Version B.06.00 Build 6.0.633.0
- Agilent MassHunter Workstation Software Quantitative Analysis, Version B.05.02 Build 5.2.365.0
- The NIST Mass Spectral Search Program, Version 2.0

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены хроматограммы стандартного раствора НДМГ с концентрацией 0.06 мкг/л образца водопроводной воды с добавкой 0.06 мкг/л НДМГ и холостого образца природной воды. Из представленной хроматограммы видно, что при анализе природных вод отсутствуют посторонние пики компонентов матрицы, что позволяет проводить анализ без дополнительной пробоочистки. 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.

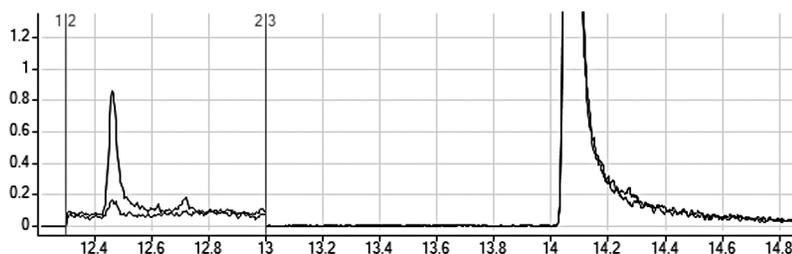


Рисунок 1. Наложение хроматограмм образца водопроводной воды с добавкой НДМГ 0.06 мкг/л (1), и без (2) после проведения реакции дериватизации с 4-НБА. Колонка HP-5MS. Газ носитель: гелий. Градиент температуры инжектора 60°C => 600 °C/мин => 325 °C. Отдувка растворителя: 100 мл/мин до 0.06 мин. Продувка: 60 мл/мин с 2.56 мин. Температура детектора 290 °C. Градиент температуры колонки: 50 °C => 25 °C/мин => 150 °C => 10 °C/мин => 250 °C Детектирование в режиме ММР, переход m/z 193 → 131,104. Объем вводимой пробы 10 мкл. (Пик справа – внутренний стандарт).

Реагент	c_{\min} , нг/л	$c_{\text{н}}$, нг/л	ЛДОК, нг/л	s_r , %
4-НБА	25	50	50-5000	17

Таблица 1. Метрологические характеристики определения НДМГ методом ГХ-МС/МС с предварительной дериватизацией 4-НБА $V_{\text{ввод. пробы}} = 10$ мкл. ($n=3$, $P=0.95$).

Реагент	c_{\min} , нг/л	$c_{\text{н}}$, нг/л	Уравнение градуировочной зависимости*	ЛДОК, нг/л	s_r , %
4-НБА	20	40	$S/S_{\text{см}} = (2.33 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \cdot c_i$ $(1.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-2} (r=0.999)$	40-1000	25

Таблица 2. Характеристики хроматографического определения производного 4-НБА с НДМГ с предварительным концентрированием методом ГХ-МС/МС ($P=0.95$, $n=3$).

Проверку правильности проводили методом «введено-найдено» для образца водопроводной и природной воды, результаты представлены в таблице. 3. Как видно

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

	Введено НДМГ, мкг/л	Найдено НДМГ, мкг/л	
		Водопроводная вода	Природная вода
Режим ввода больших объемов проб	0.06	0.053±0.023	0.058±0.012
	0.5	0.46±0.07	0.52±0.05
ЖЖЭ	0.06	0.049±0.013	0.042±0.015

Таблица 3. Результаты определения НДМГ в водопроводной воде и природной воде, обобранной на территории Республики Алтай методом «введено-найдено» с предварительной дериватизацией 4-НБА ($n=3$, $P=0.95$).

Подход для определения НДМГ на ОДУ с предварительной дериватизацией с 4-НБА с объемом вводимой пробы 10 мкл характеризуется более высокой точностью, чем вариант с использованием ЖЖЭ в природных объектах. Кроме того, подход с ЖЖЭ значительно увеличивает время пробоподготовки. В связи с этим, метод ГХ-МС/МС с программируемой температурой испарителя является наиболее перспективным для определения ультранизких количеств НДМГ в природных объектах.

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 ГХ-МС/МС с предварительной дериватизацией 4-нитробензальдегидом. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

Список литературы

1. Сотников Е.Е., Московкин А.С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде. // Журн. аналит. химии. **2006**. Т. 61. № 2. С. 139–142.
2. William E., Davis II, Yongtao L. Analysis of hydrazine in drinking water by isotope dilution gas chromatography/tandem mass spectrometry with derivatization and liquid-liquid extraction. // Anal. Chem. **2008**. V. 80. № 14. P. 5449-5453.

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, November 28, 2014
5991-5356RURU

