

УДК 543.544.5:543.51

ПРИМЕНЕНИЕ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ГРАФИТИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ–МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2020 г. Н. В. Ульяновский^а, *, Д. С. Косяков^а, М. С. Попов^а,
И. И. Пиковской^а, О. Ю. Хорошев^а

^аСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием “Арктика”
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: n.ulyanovsky@narfu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 06.10.2019 г.

Предложен подход к одновременному определению пяти продуктов трансформации ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина (1-метил-1Н-1,2,4-триазола, N-нитрозодиметиламина, N,N-диметилформамида, диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида), основанный на сочетании ВЭЖХ на пористом графитизированном углеводе (Нуресcarb) с масс-спектрометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Пределы обнаружения 0.6–7 мкг/л. Установлено, что неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углевода обеспечивает эффективное хроматографическое удерживание и разделение азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина за счет реализации смешанного механизма, включающего как гидрофобные, так и индукционные взаимодействия с аналитами. Показано отсутствие матричных эффектов при анализе природных вод и метанольного экстракта торфяной болотной почвы.

Ключевые слова: Нуресcarb, пористый графитизированный углевод, ВЭЖХ, масс-спектрометрия, 1,1-диметилгидразин, продукты трансформации ракетного топлива.

DOI: 10.31857/S0044450220040155

Экологическое сопровождение ракетно-космической деятельности помимо контроля содержания высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) в объектах окружающей среды неотъемлемо связано с определением широкого круга опасных продуктов, образующихся в ходе его окислительной дегградации. Среди них в первую очередь выделяют алкиламины, N,N-диметилгидразоны формальдегида (ДМГФ) и ацетальдегида (ДМГА), 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, N-нитрозодиметиламин (НДМА), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК), N,N-диметилформамид (ДМФА), 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТ) и некоторые другие соединения [1–3]. Благодаря высокому содержанию ДМГФ, ДМГА, ДМФА, НДМА, ДМГМК и МТ в загрязненных ракетным топливом почвах [4–6], данные соединения могут выступать в качестве своеобразных маркеров [3] загрязнения в течение длительного времени даже при полном отсутствии исходного НДМГ. Разработка экспрессных, селективных и высокочув-

ствительных методов их определения является актуальной задачей.

Для определения продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды наибольшее применение нашли методы газовой хроматографии [7–10] и высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ–МС) [5, 6, 11], обеспечивающие высокую селективность и чувствительность анализа. Метод ВЭЖХ–МС наиболее предпочтителен, так как позволяет одновременно анализировать как экстракты почв, так и различные водные объекты без дополнительных стадий пробоподготовки и дериватизации. Ключевой проблемой для определения продуктов трансформации НДМГ методом ВЭЖХ является достижение оптимального удерживания сильно различающихся по свойствам соединений для обеспечения высокой селективности анализа и снижения помех со стороны матрицы.

Учитывая высокую полярность многих продуктов трансформации НДМГ, применение обра-

шенно-фазовой хроматографии для их определения ограничено. Описаны [12, 13] лишь отдельные примеры определения N-нитрозодиметиламина, который является наиболее опасным соединением из образующихся в ходе деградации НДМГ в окружающей среде, в различных природных объектах с разделением на октадецильных сорбентах. В случае традиционно используемой при определении гидразинов ионной хроматографии (ИХ) с разделением на сульфокатионообменной неподвижной фазе [6, 14] затруднительно определять неионогенные аналиты (НДМА, ДМФА), а также МТ, который не способен протонироваться в значительной степени при значении рН, используемом для разделения подвижной фазы. Похожая ситуация наблюдается при разделении в режиме гидрофильной хроматографии (ННЛС) и ион-парной хроматографии (ИПХ) [11, 15]. В последнем случае, помимо слабого удерживания многих аналитов, существенно снижается чувствительность масс-спектрометрического детектирования за счет применения высоких концентраций буферных растворов и ион-парных реагентов.

Решением проблемы является применение неподвижных фаз со смешанным механизмом удерживания, способных эффективно разделять азотсодержащие продукты трансформации НДМГ, обеспечивая хорошее отделение от матрицы. Наиболее перспективным в этом плане представляется неподвижная фаза на основе пористого графитизированного углерода (ПГУ). Этот сорбент обладает такими преимуществами, как возможность работать со 100%-ными водными подвижными фазами, устойчивость в широких диапазонах рН и температур [16]. Благодаря эффекту “полярного удерживания” [16, 17] ПГУ демонстрирует значительное увеличение коэффициентов удерживания (k) полярных и ионных аналитов по сравнению с октадецильными неподвижными фазами. В работах [18, 19] изучено удерживание азотсодержащих гетероциклических соединений различных классов (1,2,4-триазола, имидазола и др.) на неподвижной фазе Нурегсарб и показана перспективность применения ПГУ для хроматографического разделения указанных аналитов. При этом установлено, что гидрофобность и дисперсионные взаимодействия, хотя и оказывают влияние на разделение, не определяют порядок элюирования. Удерживание исследуемых соединений определялось преимущественно взаимодействием полярных групп аналитов с поверхностью ПГУ с образованием на ней индуцированных зарядов. Помимо ограниченного круга азотсодержащих гетероциклических соединений, имеются сведения о применении неподвижной фазы на основе ПГУ для хроматографического определения нитрозаминов (в частности, НДМА) [20].

Цель настоящего исследования – оценка возможности применения неподвижной фазы на ос-

нове ПГУ для определения важнейших продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ–МС. В качестве аналитов выбраны пять соединений, для которых характерно слабое удерживание как в обращенно-фазовом, так и в ионообменном режимах хроматографии: МТ, НДМА, ДМФА, диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол (98%, Fluorochem, Великобритания), N,N-диметилформамид (ГСО, раствор с концентрацией 1 г/л, Экоаналитика, Россия), ДМФА (99.8%, Lab-Scan, Польша) использовали для приготовления градуировочных и рабочих растворов. Для синтеза ДМГФ и ДМГА использовали формальдегид (37%-ный водный раствор), ацетальдегид (≥99.5%), 1,1-диметилгидразин (99%), хлорид кальция (≥96.0%) и гидроксид натрия (≥98%) (Sigma-Aldrich, Германия). Для приготовления буферных растворов, растворов аналитов и подвижной фазы использовали ацетонитрил (0 сорт, Криохром, Россия), метанол (HPLC grade, J.T.Baker, США), формиат аммония (10 М раствор, Sigma-Aldrich, Швейцария), муравьиную кислоту (98%, Sigma-Aldrich, Германия), а также ультрачистую воду с удельным сопротивлением 18.2 МΩ см, полученную с применением системы Milli-Q (Millipore, Франция).

Диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида синтезировали по известным методикам [21], при этом выход целевых продуктов составил 72 и 79%, соответственно. Подтверждали структуру и проверяли чистоту препаратов методами ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии.

Структурные формулы исследуемых продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина представлены на схеме 1.

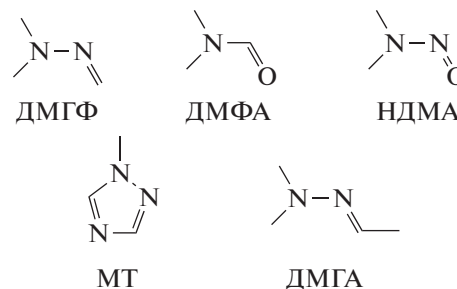


Схема 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

Приготовление растворов. Исходные растворы исследуемых соединений (1000 мг/л), за исключением НДМА, готовили по точной навеске и хранили в холодильнике при 4°C не более недели. Рабочие растворы аналитов с концентрациями 0.001–10 мг/л получали путем последовательных

разбавлений исходного раствора водой. Рабочие растворы готовили непосредственно перед анализом и хранили при 4°C в течение не более 24 ч.

Объекты исследования и подготовка проб. В качестве реальных природных объектов для апробации разработанных подходов выбрали три образца природных вод: воды из р. Северная Двина (I), грунтовой воды из скважины в Архангельской области (II), незагрязненной поверхностной воды торфяного болота, отобранной в районе падения отработанных частей ракет-носителей в 2014 г. в Архангельской области (III) и образец загрязненной ракетным топливом торфяной болотной почвы (IV), отобранной в 2014 г. в Архангельской области в месте падения первой ступени ракеты-носителя Циклон-3. Влажность образца почвы составляла 86%, величина рН водной вытяжки 3.7, рН солевой вытяжки 2.8, зольность 2.6%. Валовое содержание НДМГ, определенное методом ИХ с амперометрическим детектированием после отгонки с паром из щелочной среды [14], составило 158 ± 26 мг/кг абсолютно сухого образца.

В день отбора после доставки в лабораторию образец почвы тщательно перемешивали, замораживали в герметичных полиэтиленовых контейнерах и сохраняли при -18°C без доступа воздуха. Непосредственно перед проведением анализа содержимое контейнера размораживали и снова перемешивали до однородности. Экстракцию почвы по Сокслету проводили с использованием автоматической системы экстракции В-811 (ВУСНИ, Швейцария) [5]. Образец почвы массой 10 г помещали в патрон из фильтровальной бумаги и экстрагировали метанолом в течение 7 ч. Полученный экстракт (170 мл) упаривали в токе азота (99.99%) до объема 1 мл, разбавляли в 10 раз водой для предотвращения размывания хроматографических пиков при вводе образца в растворитель с высокой элюирующей силой, фильтровали через нейлоновый фильтр с размером пор 0.22 мкм и 1 мл фильтрата помещали в автоматический дозатор для последующего анализа. Поскольку при пробоподготовке из 10 г почвы получали 10 мл анализируемого раствора, содержание аналитов в почвах (мг/кг) соответствовало их концентрации в анализируемых растворах (мг/л).

Хромато-масс-спектрометрический анализ. Хроматографическое разделение проводили с использованием системы для ВЭЖХ LC-30 Nexera, состоящей из двух насосов LC-30AD, дегазатора DGU-20A5R, автоматического дозатора SIL-30AC и термостата колонок СТО-20А (Shimadzu, Япония). Для детектирования в режиме мониторинга выделенных ионов (МВИ) использовали одноквадрупольный масс-спектрометрический детектор LCMS-2020 (Shimadzu, Япония). Детектирование в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР) проводили с использованием трехквадрупольного

тандемного масс-спектрометрического детектора LCMS-8040 (Shimadzu, Япония). Для управления приборами, сбора и обработки данных использовали программное обеспечение LabSolutions LCMS (Shimadzu, Япония). Разделение аналитов проводили на колонке 150×3 мм (размер частиц 3 мкм) с пористым графитизированным углеродным сорбентом Hypercarb (Thermo, США) в изократическом режиме. Хроматографическую колонку термостатировали при 40°C. Расход подвижной фазы составлял 0.3 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл.

Ввиду высокого содержания воды в подвижной фазе при разделении аналитов на ПГУ затруднено распыление элюента в режиме ионизации электрораспылением, поэтому масс-спектрометрический анализ проводили в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) при положительной полярности, которая способствует лучшей ионизации аналитов в данных условиях. Использовали одинаковые параметры ионного источника для обоих масс-спектрометрических детекторов, обеспечивающие максимальную интенсивность ионов аналитов в масс-спектрах, установленные в результате предварительных экспериментов: поток распыляющего и осушающего газов (N_2 1.5 и 10 л/мин соответственно, температура источника, нагревательного блока и линии десольватации 450, 250 и 200°C соответственно. Напряжение на игле коронного разряда 4.5 кВ. Параметры масс-спектрометрического детектирования представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматографическое удерживание и разделение аналитов на неподвижной фазе на основе пористого графитизированного углерода. Учитывая смешанный механизм удерживания на ПГУ, важнейшими факторами, определяющими взаимодействия аналитов с неподвижной фазой, являются природа и содержание органического растворителя в подвижной фазе, температура, рН и ионная сила среды.

Элюирование чистой водой обеспечивает близкое к оптимальному удерживание всех исследуемых аналитов — величины k для них лежат в диапазоне от 2 до 6. Добавление в подвижную фазу органического растворителя (ацетонитрила или метанола) приводит к значительному снижению факторов удерживания (рис. 1), при этом наибольшее влияние состав подвижной фазы оказывает на поведение МТ, характеризующегося наибольшей величиной k в водной среде. Примечательно, что при использовании в качестве органического растворителя ацетонитрила наблюдается инверсия времен удерживания для пар МТ–ДМГА (3% CH_3CN) и МТ–ДМГФ (8% CH_3CN), в то время как в случае водно-метанольного элюента по-

Таблица 1. Параметры детектирования исследуемых аналитов

Аналит	Молекулярная масса, Да	Ион-предшественник*, m/z	Ион-продукт, m/z	Энергия соударений, эВ	Время накопления, с
ДМФА	73	74	46	18	0.2
			42**	26	
НДМА	74	75	43	19	0.2
			58**	17	
ДМГФ	72	73	44	13	0.2
			45**	16	
ДМГА	86	87	44	14	0.2
			45**	15	
МТ	83	84	57	22	0.2
			42**	21	

* Использовали для детектирования в режиме МВИ. ** Ионный переход, используемый в качестве подтверждающего.

рядок выхода аналитов остается неизменным независимо от состава подвижной фазы. Это означает дифференцированное изменение вкладов различных типов взаимодействий в удерживание МТ и гидразонов (или смену преобладающего механизма удерживания) при добавлении даже небольших количеств ацетонитрила в подвижную фазу. Так, причиной наблюдаемого явления может служить конкуренция МТ с высокоосновными молекулами ацетонитрила или комплексами ацетонитрил–вода [22] при реализации удерживания за счет взаимодействий неподеленных электронных пар сорбата с поверхностью ПГУ, важность которых отмечалась ранее [23, 24]. В случае полярных молекул гидразонов, обладающих способной к протонированию аминогруппой, во вза-

имодействиях с ПГУ ведущую роль должны играть индукционные эффекты.

Добавление в подвижную фазу органических растворителей, несмотря на нежелательное снижение величин k аналитов, благоприятно сказывается как на ширине и форме хроматографических пиков, так и на чувствительности масс-спектрометрического детектирования. Компромиссное использование для элюирования 5%-ного водного раствора метанола позволяет повысить интенсивность сигнала в 2–3 раза при сохранении хорошего разрешения пиков МТ и ДМГА и приемлемых величинах факторов удерживания всех аналитов (1.5–4). В то же время добиться полного разделения НДМА и ДМФА не удалось в изучаемом диапазоне составов элюента.

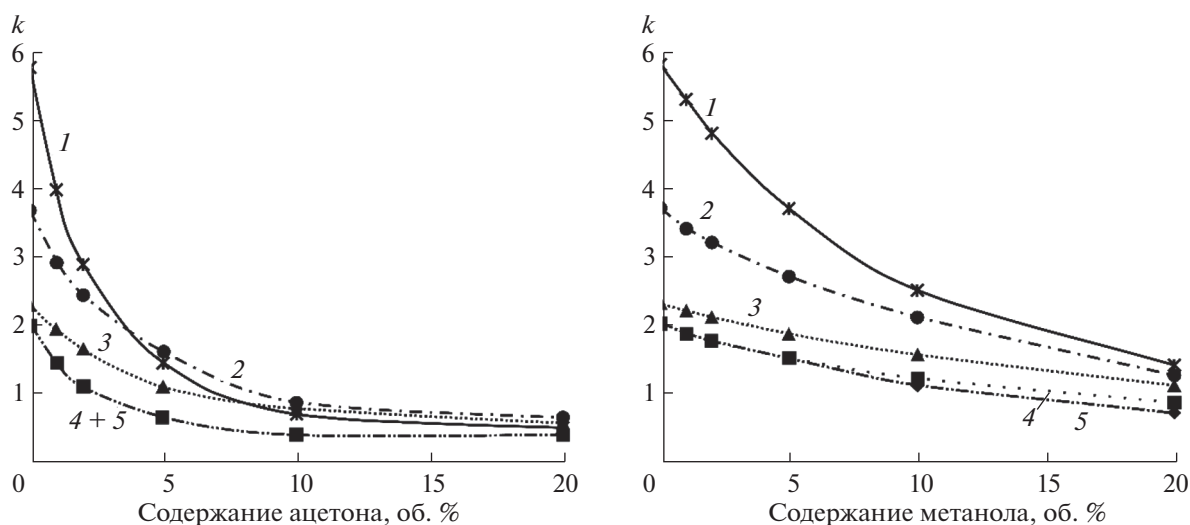


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания (k) от типа органического модификатора и его содержания в подвижной фазе. 1 – МТ, 2 – ДМГА, 3 – ДМГФ, 4 – НДМА, 5 – ДМФА. Расход подвижной фазы 0.3 мл/мин, pH 6.5.

Варьирование величины рН элюента в диапазоне от 1.8 до 6.5 выявило нестабильность диметилгидразонов при $\text{pH} < 5$ — наблюдали ухудшение воспроизводимости площадей хроматографических пиков и их существенное уменьшение при снижении рН. Данное наблюдение согласуется с литературными данными [25]. Для МТ, НДМА и ДМФА величины k снижаются при повышении кислотности элюента (рис. 2), что может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, происходит протонирование МТ, для сопряженной кислоты (протонированной формы) которого величины $\text{p}K_a$ лежат в диапазоне 3–3.5 [26]. Это способствует уменьшению гидрофобных взаимодействий между неподвижной фазой и аналитами и приводит к значительному снижению времен удерживания. Во-вторых, для создания низких величин рН (2–3) требуется добавка существенного количества муравьиной кислоты, что приводит к увеличению доли органического компонента в подвижной фазе и соответствующему изменению ее элюирующей силы (по аналогии с рассмотренным выше действием небольших добавок ацетонитрила и метанола). Этим фактором можно объяснить снижение k для ДМФА и НДМА, которые не протонируются в указанном диапазоне рН. Наилучшие результаты с учетом необходимости обеспечения стабильности диметилгидразонов достигаются в диапазоне рН 6–6.5, что приводит к необходимости контроля этой величины, особенно при анализе экстрактов торфяных болотных почв, имеющих кислую реакцию среды.

Для создания достаточной буферной емкости подвижной фазы при заданном уровне рН использовали добавки формиата аммония, при этом концентрацию соли варьировали в диапазоне 0–50 мМ. Установлено, что факторы удерживания аналитов практически не зависят от концентрации формиата аммония во всем исследуемом диапазоне, что в свою очередь свидетельствует о незначительной роли межмолекулярных взаимодействий между аналитами в подвижной фазе и пористым графитизированным углеродным сорбентом. Повышение концентрации буферной соли более 20 мМ вызывает существенное подавление ионизации аналитов в источнике ионов масс-спектрометра.

Варьирование температуры хроматографической колонки в диапазоне 30–50°C не привело к заметным изменениям удерживания аналитов, что свидетельствует о небольших значениях теплот адсорбции аналитов на неподвижной фазе. По-видимому, существенное изменение удерживания и селективности может быть достигнуто лишь в условиях субкритического состояния подвижной фазы, в первую очередь, путем снижения полярности растворителя.

Суммируя полученные данные по влиянию состава подвижной фазы, величины рН и ионной

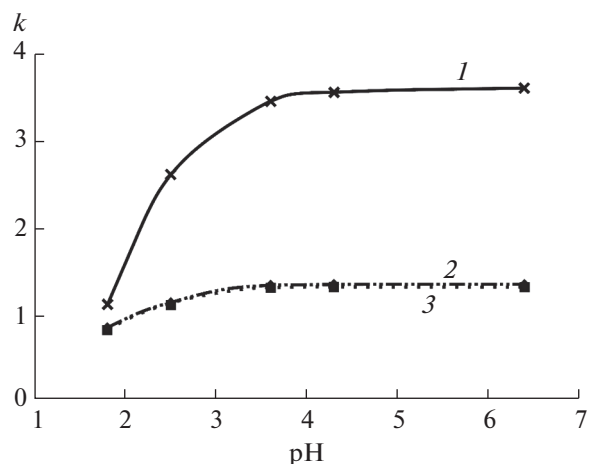


Рис. 2. Зависимость факторов удерживания МТ (1), НДМА (2) и ДМФА (3) от рН подвижной фазы. Подвижная фаза: вода–метанол (95 : 5, по объему), расход 0.3 мл/мин.

силы, можно предположить, что основной вклад в удерживание исследуемых продуктов трансформации НДМГ вносят гидрофобные и индукционные (образование наведенных диполей на поверхности графита) взаимодействия с неподвижной фазой, вклады которых определяются составом подвижной фазы, рН и природой аналитов. Благодаря такому смешанному механизму, азотсодержащие соединения хорошо удерживаются на неподвижной фазе на основе ПГУ, который можно рассматривать в качестве альтернативы применявшимся ранее для определения продуктов трансформации НДМГ образно-фазовым и ионообменным сорбентам, а также полярным неподвижным фазам в режиме НІІС.

В качестве оптимальной подвижной фазы для разделения выбранных аналитов можно рекомендовать 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6.4), содержащий 5 об.% метанола. Пример хроматограммы модельной смеси аналитов в оптимальных условиях представлен на рис. 3.

Метрологические характеристики. Анализ модельных растворов аналитов в режимах МВИ и МЗР показал, что градуировочные зависимости линейны в широком диапазоне концентраций, охватывающем не менее трех порядков (табл. 2), с коэффициентами корреляции более 0.99 для каждого компонента. На основе критериев отношения сигнал/шум, равных 3 и 10, рассчитаны пределы обнаружения (c_{\min}) и нижние границы определяемых концентраций (c_n) соответственно. Полученные значения подтверждены путем анализа модельного раствора с концентрациями аналитов, близкими к c_n . Минимальные пределы обнаружения при детектировании в режиме МВИ достигнуты для МТ (1.5 мкг/л), максимальные — для ДМГФ

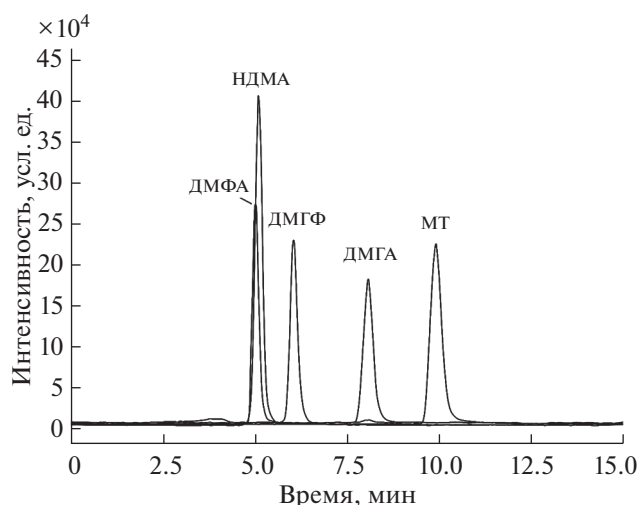


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси исследуемых аналитов с концентрацией 1 мг/л каждого компонента в режиме мониторинга выделенных ионов. Подвижная фаза: 10 мМ водный раствор формиата аммония (рН 6.4), содержащий 5 об. % метанола, расход 0.3 мл/мин.

и ДМГА (13 и 10 мкг/л соответственно). Диметилформамид и нитрозодиметиламин характеризуются величинами c_{\min} на уровне нескольких единиц мкг/л. Переход к детектированию в режиме МЗР позволил повысить чувствительность в 2–5 раз в зависимости от аналита (табл. 2).

Достигнутые пределы обнаружения для ДМФА, НДМА и МТ в 2–11 раз ниже полученных нами ранее методом ИХ–МС/МС [6], и в 2–5 раз ниже по сравнению с методом НІІС–МС/МС [11]. Такое различие можно объяснить более подходящими для масс-спектрометрического детектирования условиями хроматографического разделения (высокая эффективность, низкая ионная сила подвижной фазы, отделение пиков аналитов от мертвого объема и др.), а также использованием ХИАД.

Еще более значительное повышение чувствительности наблюдается при сравнении разработанной методики с результатами, полученными с применением методов ИХ–МС и ИПХ–МС [5, 15]. В последнем случае выигрыш в чувствительности при разделении на неподвижной фазе Hupercarb составляет до 2 порядков.

Разработанный подход значительно уступает по чувствительности (особенно для ДМГФ – в 25 раз) лишь методам, основанным на применении газовой хроматографии – тандемной хромато-масс-спектрометрии [27] (ГХ–МС/МС). Более того, чувствительность метода ГХ–МС/МС можно дополнительно повысить за счет концентрирования продуктов трансформации НДМГ твердофазной микроэкстракцией [9].

Следует отметить, что разработанный подход по чувствительности удовлетворяет действующим нормативам по содержанию НДМА, предельно-допустимая концентрация которого для водных объектов хозяйственно-бытового назначения установлена на уровне 0.01 мг/л [28], а для почв – 0.01 мг/кг. Достигнутые пределы обнаружения ДМФА и МТ на 2–3 порядка ниже установленных в Республике Казахстан нормативов [29].

Валидация разработанного подхода. Правильность определения МТ, НДМА, ДМФА, ДМГФ и ДМГА оценивали методом введено–найдено на двух уровнях концентрации (в 10 и 100 раз выше величины c_n для режима МВИ). Вследствие связывания аналитов торфяной болотной почвой эксперименты проводили только с образцами природных вод I–III. Правильность определения (табл. 3) оценивали на основе отклонения получаемых результатов от заданных ($n = 3$) как относительное извлечение добавки. Видно, что даже при применении режима МВИ для анализа образцов I и II степень извлечения добавки составила 84–100% в зависимости от соединения и уровня концентрации. При переходе к поверхностной воде болота (образец III), характеризующейся повышенным со-

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанного подхода

Аналит	Режим анализа	Линейный диапазон, мкг/л	R^2	c_{\min} , мкг/л	c_n , мкг/л
ДМФА	МВИ	13–5000	0.9987	3.8	13
	МЗР	3–5000	0.9993	0.80	2.6
НДМА	МВИ	19–5000	0.9998	5.8	19
	МЗР	8–5000	0.9996	2.4	7.9
ДМГФ	МВИ	43–10000	0.9996	13	43
	МЗР	23–10000	0.9985	7.1	23
ДМГА	МВИ	33–10000	0.9994	10	33
	МЗР	17–10000	0.9988	5	17
МТ	МВИ	5–5000	0.9963	1.5	5.0
	МЗР	2–5000	0.9991	0.60	2.0

Таблица 3. Результаты оценки правильности определения аналитов в природных водах методом введено–най-
дено в режиме мониторинга выделенных ионов ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Степень извлечения добавки, %
Образец 1			
НДМА	250	240 ± 30	96 ± 12
	25	23 ± 4	92 ± 16
ДМФА	1010	960 ± 60	95 ± 6
	101	94 ± 8	93 ± 8
ДМГФ	6580	6220 ± 490	95 ± 7
	658	644 ± 53	98 ± 8
ДМГА	2500	2240 ± 330	90 ± 13
	250	210 ± 36	84 ± 14
МТ	55	53 ± 6	96 ± 11
	5.5	5.0 ± 0.7	91 ± 13
Образец 2			
НДМА	250	250 ± 27	100 ± 11
	25	21 ± 4	84 ± 16
ДМФА	1010	921 ± 94	91 ± 9
	101	90 ± 12	89 ± 12
ДМГФ	6580	6460 ± 530	98 ± 8
	658	579 ± 80	88 ± 14
ДМГА	2500	2375 ± 290	95 ± 12
	250	230 ± 26	92 ± 10
МТ	55	54 ± 5	98 ± 9
	5.5	4.9 ± 0.8	89 ± 15
Образец 3			
НДМА	250	260 ± 44	104 ± 18
	25	20 ± 6	80 ± 24
ДМФА	1010	990 ± 110	98 ± 11
	101	92 ± 15	91 ± 15
ДМГФ	6580	626 ± 60	10 ± 1
	658	—	—
ДМГА	2500	—	—
	250	—	—
МТ	55	53 ± 9	96 ± 16
	5.5	4.8 ± 0.8	87 ± 15

держанием растворенного органического вещества, возникают проблемы с определением диметилгидразонов. Например, даже после введения добавки ДМГФ высокой концентрации (6580 мкг/л) удастся определить не более 10% от заданного содержания. При меньших уровнях вносимых концентраций диметилгидразонов данные аналиты обнаружить не удалось. Этот факт может быть обусловлен разложением гидразонов в кислой среде с высвобождением НДМГ и дальнейшими

процессами его связывания и трансформации под действием растворенных гуминовых веществ.

Анализ хроматограмм образцов природных вод I–III с введенными в разных концентрациях аналитами и без них показал отсутствие мешающего влияния со стороны матрицы, что свидетельствует о достаточной селективности метода ВЭЖХ–МС при определении продуктов трансформации НДМГ в поверхностных водах. Для оценки влияния

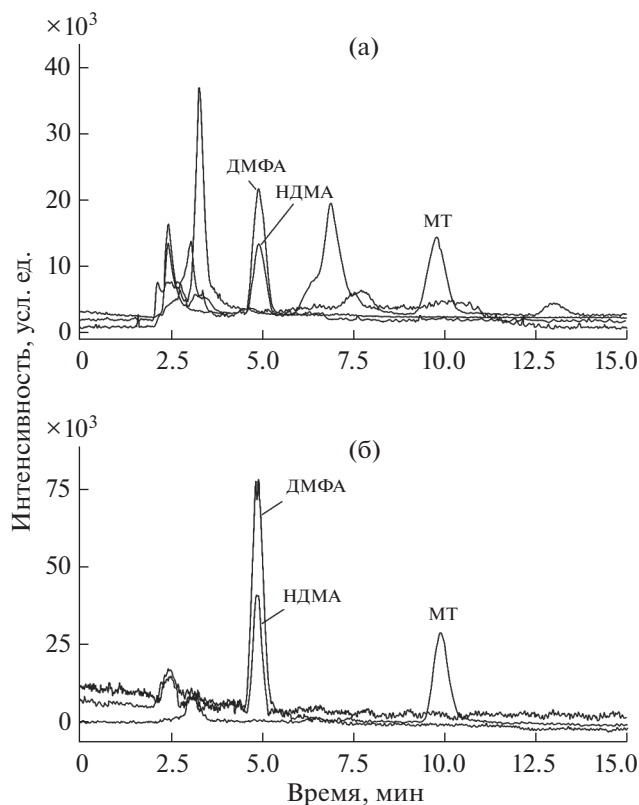


Рис. 4. Хроматограмма экстракта почвы, загрязненной ракетным топливом, в режимах мониторинга выделенных ионов (а) и мониторинга заданных реакций (б). Подвижная фаза: 10 мМ водный раствор формата аммония (рН 6.4), содержащий 5 об. % метанола, расход 0.3 мл/мин.

потенциальных помех со стороны НДМГ на ионизацию аналитов, который может присутствовать в объектах исследования в значительных концентрациях, сравнивали площади пиков аналитов (концентрация каждого соединения в смеси составляла 5 мг/л), полученные в отсутствие НДМГ в пробе и с добавкой его в концентрации 10 мг/л. Значимых различий в площадях пиков не обнаружено (расхождение составило менее 5% для всех аналитов), что свидетельствует об отсутствии мешающего влияния НДМГ.

Эксперименты по оценке внутрилабораторной воспроизводимости (на протяжении 24 ч при $n = 7$) на уровне концентраций 30–60 мкг/л показали, что величина относительного стандартного отклонения не превысила 16% для каждого аналита.

Особое внимание уделено надежности предложенного подхода к хроматографическому разделению продуктов трансформации НДМГ, основанного на применении химически стойкой неподвижной фазы ПГУ. Времена удерживания аналитов хорошо воспроизводятся (отклонение менее 1%) на протяжении сотен вводов проб при-

родных вод с проведением анализа в разные дни с различными партиями подвижной фазы. При работе с сильнозагрязненными природным органическим веществом образцами (болотная вода и экстракты почв) полная регенерация хроматографической колонки и восстановление времен удерживания аналитов достигалась промывкой органическими растворителями и растворами щелочей для полного удаления гуминовых кислот и полифенольных соединений. Это невозможно при использовании неподвижных фаз на основе силикагеля.

Анализ почвы. Исследование образца торфяной болотной почвы, отобранной в месте падения отработанной ступени ракеты-носителя, показало применимость разработанных подходов для решения задач экологического мониторинга объектов окружающей среды, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности. В экстракте обнаружены три из пяти исследуемых аналитов — НДМА, МТ и ДМФА (рис. 4). Как и следовало ожидать исходя из результатов экспериментов по введению диметилгидразонов в поверхностную воду болота, вследствие нестабильности в кислых средах ДМГФ и ДМГА не могут присутствовать в свободном виде в метанольном экстракте торфа. По-видимому, в сильноокислых почвах, богатых органическим веществом, такие соединения могут присутствовать только в связанных формах, разложение которых может приводить к высвобождению гидразонов в почвенный раствор или экстракт. Соответственно определение этих аналитов в торфяных болотных почвах возможно лишь при использовании более жестких методов извлечения в щелочных средах, например, предложенной нами ранее субкритической экстракцией ацетонитрилом в присутствии гидроксида бария [8].

Применение режима МВИ для анализа таких сложных объектов, как экстракты торфяных почв, не обеспечивает достаточной селективности — на полученной хроматограмме (рис. 4а) наблюдаются интенсивные пики изобарных и/или изомерных соединений, особенно в области, близкой к мертвому объему. При тандемном масс-спектрометрическом детектировании матричные эффекты на хроматограмме оказались незначительными (рис. 4б). Тем не менее, применение неподвижной фазы на основе ПГУ позволило практически полностью отделить целевые аналиты от матрицы. Вследствие этого результаты анализа образца IV, полученные в режимах МВИ и МЗР, практически совпали (табл. 4). Такое преимущество ПГУ существенно снижает требования к аппаратному оформлению анализа и, как следствие, стоимость его выполнения.

Концентрации обнаруженных в экстракте аналитов находятся на уровне нескольких единиц мг/кг, при этом основным продуктом транс-

Таблица 4. Результаты (мг/кг а. с. в.) определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной болотной почве ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	МВИ	МЗР
МТ	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2
ДМГФ	—*	—
ДМГА	—	—
НДМА	1.9 ± 0.2	2.0 ± 0.1
ДМФА	4.6 ± 0.6	4.8 ± 0.5

* Не обнаружено.

формации при использовании выбранного способа экстрагирования из почвы является ДМФА (4.6 мг/кг), присутствующий в почве в количествах, в два раза больших по сравнению с МТ и НДМА (табл. 4).

* * *

Хроматографическое разделение азотсодержащих продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива на неподвижной фазе на основе ПГУ является перспективной альтернативной имеющимся подходам, применяемым в экологическом сопровождении ракетно-космической деятельности. Они открывают серьезные перспективы для создания способов нецелевого скрининга и одновременного определения широкого круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, относящихся к различным классам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01112) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1039. (Rodin I.A., Moskvina D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 6. P. 911.)
2. Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // Chemosphere. 2017. V. 174. P. 66.
3. Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Sci. Total Environ. 2012. V. 427–428. P. 78.
4. Bakaikina N.V., Kenessov B.N., Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // Talanta. 2018. V. 184. P. 332.
5. Родин И.А., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 302. (Rodin I.A., Anan'eva I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 13. P. 1405.)
6. Kosyakov D.S., Ulyanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2014. V. 94. № 12. P. 1254.
7. Смирнов П.С., Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 12. С. 1295. (Smirnov P.S., Rodin I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using chromatography/mass spectrometry // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 12. P. 1266.)
8. Kosyakov D.S., Ulyanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2015. V. 95. № 14. P. 1321.
9. Bakaikina N.V., Kenessov B., Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Z.K. Quantification of Transformation Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Water Using SPME and GC-MS // Chromatographia. 2017. V. 80. № 6. P. 931.
10. Zhubatov Z.K., Kenessov B., Bakaikina N.V., Bimaganbetova A.O., Akynbayev N., Bakhytkyzy I. Fast Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC-MS // Chromatographia. 2016. V. 79. № 7–8. P. 491.
11. Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Shavrina I.S., Shpigun O.A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products in soil by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry // Chromatographia. 2018. V. 81. № 6. P. 891.
12. Ripollés C., Pitarch E., Sancho J.V., López F.J., Hernández F. Determination of eight nitrosamines in water at the ng L⁻¹ levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 702. № 1. P. 62.
13. Plumlee M.H., Lo'pez-Mesasa M., Heidberger A., Ishida K.P., Reinhard M. N-nitrosodimethylamine (ND-

- MA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC–MS/MS // *Water Res.* 2008. V. 42. № 1–2. P. 347.
14. Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V., Koroleva T.V., Bendryshev A.A., Shpigun O.A., Martynova M.M. Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2005. V. 85. № 14. P. 1089.
 15. Смоленков А.Д., Родин И.А., Смирнов Р.С., Татаурова О.Г., Шпигун О.А. Применение ионной и ион-парной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2012. Т. 53. № 5. С. 312. (Smolenkov A.D., Rodin I.A., Smirnov R.S., Tataurova O.G., Shpigun O.A. Use of ion and ion-pair chromatography with mass spectrometric detection to determine unsymmetrical dimethylhydrazine and its transformation products // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2012. V. 67. № 5. P. 229.)
 16. West C., Elfakir C., Lafosse M. Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 19. P. 3201.
 17. Knox J.H., Kaur B. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1986. V. 352. P. 3.
 18. Polyakova Y.L., Row K.H. Retention of some five-membered heterocyclic compounds on a porous graphitized carbon, Hypercarb // *Chromatographia.* 2007. V. 65. № 1–2. P. 59.
 19. Polyakova Y.L., Row K.H. HPLC of some polar compounds on a porous graphitized carbon Hypercarb column // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2005. V. 28. № 20. P. 3157.
 20. Ngongang A.D., Duy S.V., Sauv' S. Analysis of nine N-nitrosamines using liquid chromatography-accurate mass high resolution-mass spectrometry on a Q-Exactive instrument // *Anal. Methods.* 2015. V. 7. № 14. P. 5748.
 21. Class J.B., Aston J.G., Oakwood T.S. Trimethylhydrazine and Tetramethylhydrazine // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 12. P. 2937.
 22. Catalán J., Díaz C., García-Blanco F. Characterization of binary solvent mixtures: the water–acetonitrile mixture // *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. № 3. P. 575.
 23. Bapiro T.E., Richards F.M., Jodrell D.I. Understanding the complexity of porous graphitic carbon (PGC) chromatography: modulation of mobile-stationary phase interactions overcomes loss of retention and reduces variability // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. № 12. P. 6190.
 24. Lepont C., Gunatillaka A.D., Poole C.F. Retention characteristics of porous graphitic carbon in reversed-phase liquid chromatography with methanol–water mobile phases // *Analyst.* 2001. V. 126. P. 1318.
 25. Kalia J., Raines R.T. Hydrolytic stability of hydrazones and oximes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7523.
 26. Zhang S. A reliable and efficient first principles–based method for predicting pKa values. 4. Organic bases // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. № 31. P. 2469.
 27. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Покрышкин С.А., Боголицын К.Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // *Масс-спектрометрия.* Т. 11. № 3. С. 155. (Ulyanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Bogolitsyn K.G. Determination of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. № 13. P. 1553.)
 28. ГОСТ Р 52985-2008. Экологическая безопасность ракетно-космической техники. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 2008. 27 с.
 29. Жубатов Ж., Кенесов Б.Н., Товасаров А.Д., Козловский В.А., Батырбекова С.Е. Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур / Под ред. Наурызбаева М.К. Алматы, 2017. 146 с.