

УДК 543.544.53

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1- ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ИОН-ПАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.А. Пономаренко, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: [ponomserg@list.ru](mailto:ponomserg@list.ru))

Изучено влияние природы ион-парного реагента (ИПР) на примере использования октилсульфоната, октилсульфата и додецилсульфата натрия на разделение несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и продуктов его разложения на сорбенте “*Synergi Hydro RP*” методом ион-парной ВЭЖХ. Показано, что использование октилсульфата натрия в качестве ИПР является предпочтительным. Предложен подход для одновременного определения гидразина, метилгидразина, НДМГ, N-нитрозодиметиламина и тетраметил-2-тетразена с пределами обнаружения в водных матрицах 0,3; 0,7; 0,8; 7 и 1,2 мкг/л соответственно при объеме вводимой пробы 100 мкл.

**Ключевые слова:** 1,1-диметилгидразин, продукты разложения, ион-парная хроматография.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), широко применяющийся в качестве ракетного топлива, является экотоксикантом первого класса опасности. Кроме того, при разложении НДМГ образуются высокотоксичные соединения: гидразин, метилгидразин, N-нитрозодиметиламин (НДМА) и тетраметил-2-тетразен (ТМТ). Для этих соединений установлены гигиенические нормативы, поэтому проблема определения этих соединений весьма актуальна [1, 2].

Гидразины представляют собой сильнополярные ионогенные соединения, следовательно, их прямое определение невозможно методами как газовой хроматографии, так и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Метод ионообменной ВЭЖХ позволяет определять гидразины и ТМТ в их протонированной форме, однако неионогенный характер НДМА не позволяет использовать этот метод. Методом ион-парной ВЭЖХ можно одновременно определять соединения как ионогенного, так и неионогенного характера, причем напрямую, что представляется перспективным для решения поставленной задачи.

Данная работа посвящена разработке подхода для одновременного определения НДМГ и продуктов его разложения (гидразин, метилгидразин, НДМА, ТМТ) методом ион-парной хроматографии.

### Экспериментальная часть

**Оборудование.** Работу выполняли на хроматографической установке, состоящей из ВЭЖХ-насоса “*Стайер серия II*” (“*Аквилон*”, Россия), крана-доза-

тора “*Knauer*” (“*Knauer*”, Германия), спектрофотометрического детектора “*SPD-10 Ai*” (“*Shimadzu*”, Япония) и амперометрического детектора “*Цвет-Яуза*” (“*Химвтоматика*”, Россия). Для регистрации хроматограмм использовали персональный компьютер. Обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения “*Мультихром 2.6.4*” (“*Амперсенд*”, Россия). Измерение pH растворов проводили на pH-метре РВ-11 (“*Sartorius*”, Германия). Для определения концентрации ион-парного реагента (ИПР) использовали ионный хроматограф с кондуктометрическим детектором “*Стайер*” (“*Аквилон*”, Россия).

**Растворы и реагенты.** В работе использовали следующие реактивы: гидразин сернокислый, метилгидразин, 1,1- диметилгидразин и нитрозодиметиламин (содержание основного компонента > 98 %, “*Aldrich*”, Германия), ацетат аммония, уксусная и серная кислоты (> 98 %, “*Fluka*”, Швейцария), октилсульфонат натрия (> 98 %, “*Биохиммак СТ*”, Россия), октилсульфат натрия (> 99 %, “*Acros*”, Германия), додецилсульфат натрия (> 99 %, “*Panreac*”, Испания) и  $\text{CH}_3\text{CN}$  (для ВЭЖХ, “*Panreac*”, Испания).

Тетраметил-2-тетразен синтезирован по методике [3]. Растворы компонентов с концентрацией 1 г/л готовили по навеске в мерных колбах, используя в качестве фона для гидразинов, НДМА и ТМТ следующие растворы соответственно: 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дистиллированная вода и ацетонитрил. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением ис-

ходных дистиллированной водой и использовали в день приготовления.

Подвижные фазы готовили в день использования, добавляя в мерные колбы необходимое количество  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ацетонитрила, соответствующую навеску ИПР и доводя до метки дистиллированной водой при интенсивном перемешивании. Перед использованием подвижную фазу дегазировали в ультразвуковой ванне в течение 5 минут для обеспечения нормальной работы насоса и снижения колебания фонового сигнала.

В качестве неподвижной фазы использовали октадецилсиликагель марки "Synergi Hydro RP" (10 мкм, "Phenomenex", США). Стальные колонки для ВЭЖХ (4,0×150 мм) заполняли сорбентом суспензионным способом.

**Методика изучения сорбции ИПР в статическом режиме.** Для изучения сорбции ИПР к 0,2 г сорбента приливали 0,3 мл ацетонитрила и добавляли 2,7 мл водного раствора ИПР. Суспензию перемешивали на механической мешалке в течение суток.

## Результаты и обсуждение

### Выбор ион-парного реагента

**Сорбция ИПР на поверхности силикагеля.** Изучение сорбции ИПР является одним из способов, позволяющих оценить сродство ИПР к исследуемому сорбенту и его пригодность для последующего разделения выбранной смеси компонентов. На рис. 1 представлены изотермы сорбции октилсульфата, октилсульфоната и додецилсульфата натрия (далее- ДДСН) на сорбенте "Synergi Hydro RP".

Найдено, что сорбция ИПР происходит согласно уравнению изотермы Лэнгмюра; коэффициенты корреляции в координатах  $1/A - 1/c_{\text{ИПР}}$  составляют  $>0,996$ .

Из хода кривых для октилсульфата и октилсульфоната натрия следует, что природа ионогенной группы

не оказывает значительного влияния на взаимодействие ИПР с поверхностью силикагеля, а основным фактором, определяющим сорбцию ИПР, является его гидрофобность. В связи с этим предпочтительность выбора октилсульфата или октилсульфоната натрия будет определяться взаимодействием сорбатов с ионогенными группами этих ИПР, а перспектива использования ДДСН в качестве альтернативы октилсульфату натрия связана с его более сильной сорбцией.

**Влияние природы ИПР на хроматографическое разделение.** Хроматографическое разделение компонентов существенно зависит от природы как ионогенной группы ИПР, так и от его гидрофобности. Влияние природы ионогенной группы ИПР на удерживание и разделение гидразинов и ТМТ показано на рис. 2. Использование октилсульфата в качестве ИПР по сравнению с октилсульфонатом позволяет обеспечить большее удерживание и селективность разделения всех ионогенных компонентов. Степень удерживания НДМА определяется долей поверхности сорбента, свободной от ИПР, и элюирующей силой подвижной фазы и поэтому практически не зависит от природы ИПР.

ДДСН представляет собой значительно более гидрофобный и сильносорбирующийся ИПР по сравнению с октилсульфатом натрия, поэтому сравнение хроматограмм компонентов при одинаковых концентрациях этих реагентов не является корректным. В частности, использование 0,05 мМ октилсульфата натрия вместо 0,05 мМ ДДСН при практически идентичных условиях не в состоянии обеспечить даже видимое удерживание и разделение компонентов. Однако увеличение концентрации октилсульфата натрия до 5 мМ приводит к практически такому же разделению компонентов, что и в случае ДДСН (рис. 3).

Таким образом, ДДСН, являясь более дешевым и сильно сорбирующимся реагентом по сравнению с

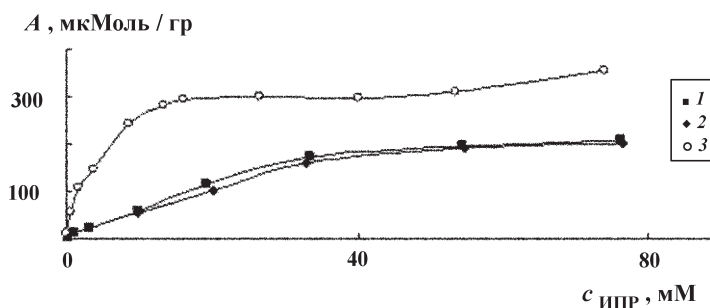


Рис. 1. Изотермы сорбции различных ИПР на сорбенте "Synergi Hydro RP". Компоненты: 1 – октилсульфат натрия, 2 – октилсульфонат натрия, 3 – додецилсульфат натрия

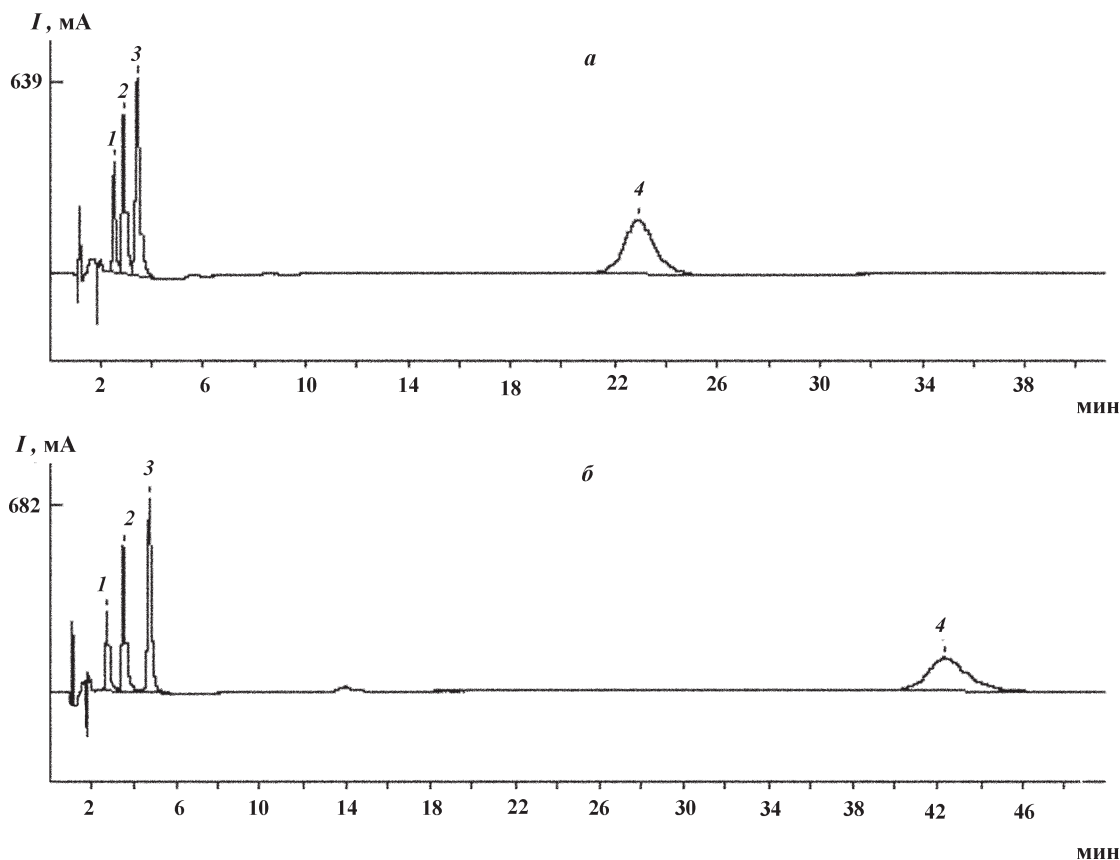


Рис. 2. Хроматограммы смеси компонентов. Условия: 2% ацетонитрила, 150 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,5), 3 мМ октилсульфоната натрия (а) или октилсульфата натрия (б) ( $v = 1$  мл/мин,  $E = +1,2$  В).  
Компоненты: гидразин (1), метилгидразин (2), НДМГ (3) и ТМГ (4)

октилсульфатом натрия, позволяет обеспечить практически такие же условия разделения, при этом концентрация ДДСН в подвижной фазе в 100 раз ниже.

**Кинетика уравнивания сорбента.** В то же время следует отметить, что ДДСН крайне медленно сорбируется на октадецилсиликагеле по сравнению с более короткоцепочечными ИПР. Так, для уравнивания колонки подвижной фазой, содержащей в качестве ИПР октилсульфонат или октилсульфат натрия, требуется пропустить около 90 мл элюента, однако при использовании ДДСН необходимый объем составляет уже около 2 000 мл (рис. 4).

В связи с этим в исследовательских работах, связанных с частым изменением состава подвижной фазы, ДДСН в качестве ИПР использовать не рекомендуется.

### Выбор критерия оптимизации

Гидразины являются сильнополярными соединениями и в режиме ион-парной ВЭЖХ их пики характеризуются размытым задним фронтом с коэффициентом асимметрии 1,5–2,0, поэтому  $R_s$ -критерий оценки

разрешения пиков не вполне адекватен. Одним из критериев, позволяющих учесть нестандартную форму пиков при их разделении, является критерий Кайзера, в качестве оценочного параметра использующий отношение высоты долины между пиками к их средней высоте ( $b$ ) [4, 5]:

$$b = 2h_{\text{дол}} / (h_1 + h_2),$$

где  $h_{\text{дол}}$  – высота седловины между пиками, а  $h_1$  и  $h_2$  – высота пиков.

Параметр  $b$  изменяется от 1 (при отсутствии седловины и отсутствии практического разделения пиков) до 0 (при полном разделении пиков), а промежуточным значениям  $b$  соответствует неполное разделение пиков.

Для нахождения области значений параметра  $b$ , при которых перекрытие пиков компонентов является незначительным, провели серийное определение индивидуальных компонентов (гидразин, метилгидразин и НДМГ) и их смеси при некоторых значениях параметра  $b$ . Полученные результаты сравнили между собой по воспроизводимости серий (критерий Фи-

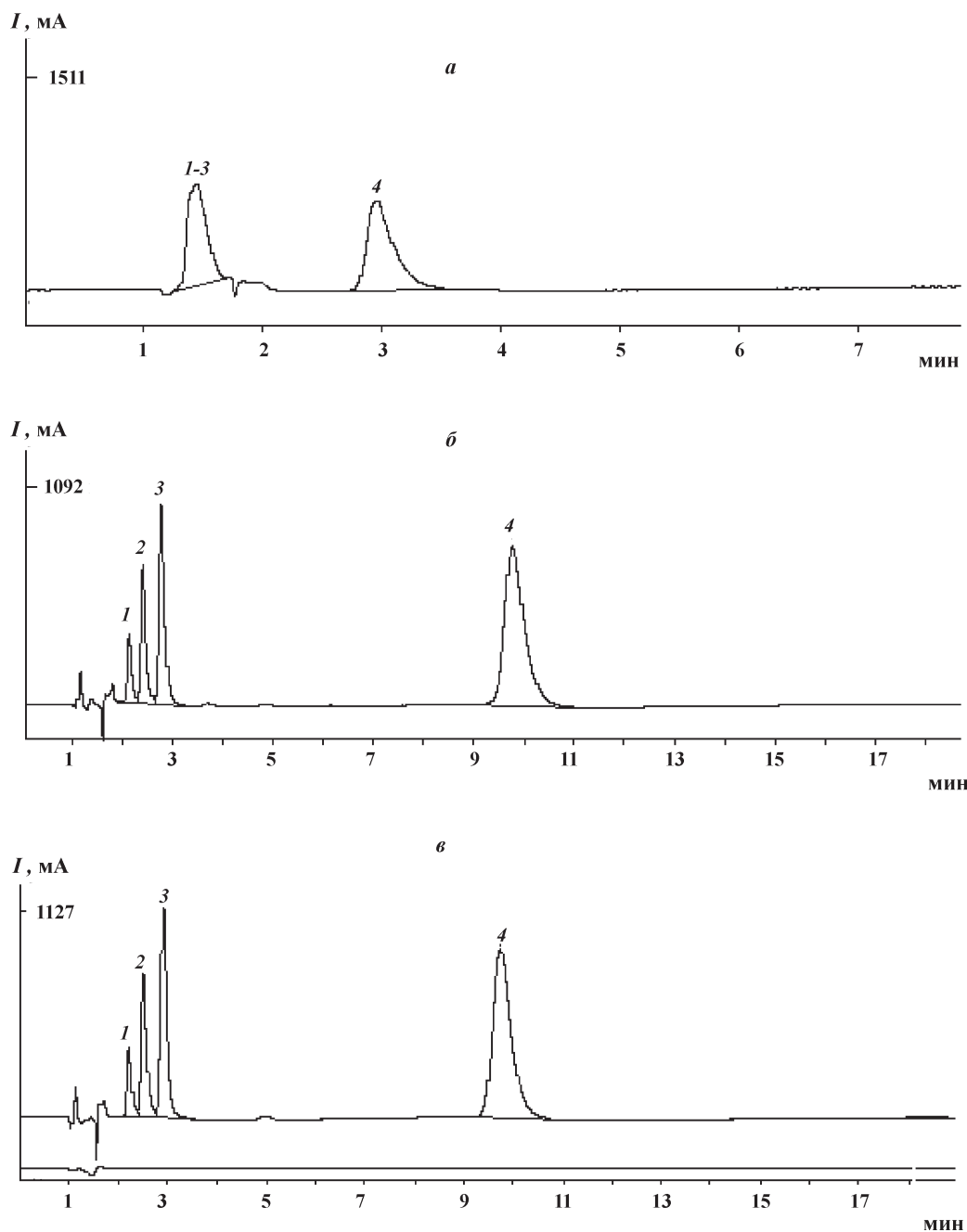


Рис. 3. Хроматограммы смеси компонентов с применением октилсульфата натрия и ДДСН ( $E = +1,2$  В). Условия: *a* – 8,5% ацетонитрила, 0,05 мМ октилсульфата натрия, 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4); *б* – 8,5% ацетонитрила, 5 мМ октилсульфата натрия, 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4); *в* – 10% ацетонитрила, 0,05 мМ ДДСН, 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4) Компоненты: 1 – гидразин (0,2 мг/л), 2 – метилгидразин (0,9 мг/л), 3 – НДМГ (0,8 мг/л), 4 – ТМТ (1,0 мг/л)

шера *F*) и по их средним (модифицированный тест Стьюдента  $\xi$ ). Данные приведены в табл. 1.

Как можно увидеть, воспроизводимости серий данных для всех компонентов отличаются незначительно, что позволяет использовать оба подхода для определения содержания компонентов. Однако при значениях параметра  $b \geq 0,08$  различие в средних становится существенным и не позволяет достаточно точно определять концентрации компонентов в смеси.

#### Условия хроматографического разделения

Состав подвижной фазы является одним из наиболее важных параметров, влияющих на удерживание и разделение компонентов. Для сокращения времени анализа (определяется временем удерживания ТМТ) при сохранении разделения гидразинов целесообразно исследовать влияние состава подвижной фазы (содержание ацетонитрила, ион-парного реагента, аммонийно-ацетатного буферного раствора и рН среды) на

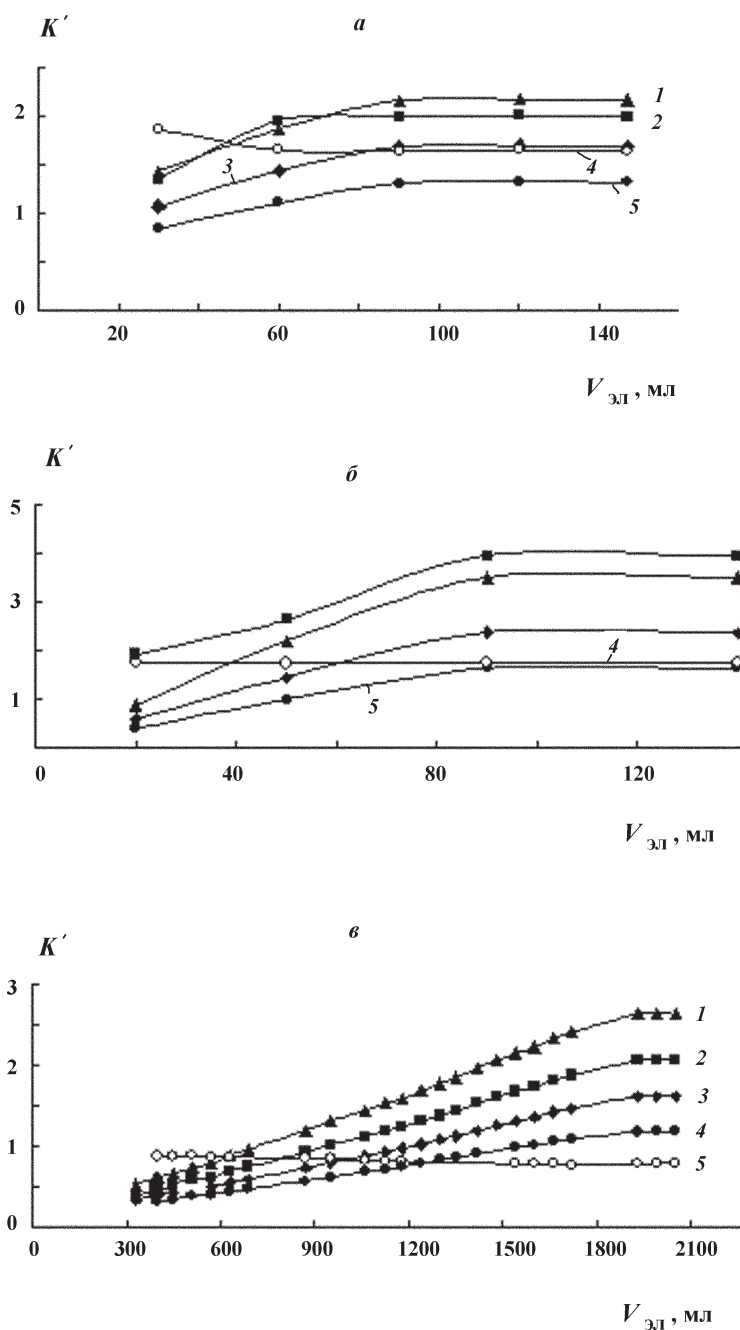


Рис. 4. Кинетика уравнивания колонки с применением различных ИПР на сорбенте "Synergi Hydro RP". Условия: а – 2% ацетонитрила, 3 мМ октилсульфоната натрия, 150 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4); б – 2% ацетонитрила, 3 мМ октилсульфата натрия, 150 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4); в – 10 % ацетонитрила, 0,16 мМ ДДСН, 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4)

разделение компонентов и подобрать ее оптимальный состав. В качестве дополнительных требований с целью отделения пиков исследуемых компонентов от системных ставилась также задача сохранения коэффициентов емкости в диапазоне 1–5.

Хроматограммы компонентов, представленные на рис. 2, а, б, не позволяют однозначно выбрать ИПР,

поскольку применение октилсульфата натрия позволяет более качественно разделить компоненты, однако за более длительное время. С практической точки зрения первостепенными параметрами для выбора условий разделения компонентов являются скорее не их удерживание, а степень разделения и экспрессность анализа (табл. 2). Из данных табл. 2 можно

Т а б л и ц а 1

Сравнение воспроизводимостей серий  $F$  и их средних значений  $\xi$  (в скобках) при определении площадей и высот пиков\* индивидуальных компонентов и их смесей при различных  $b$ . Критические значения параметров для  $F$  (0,95; 4, 4) и  $\xi$  (0,95; 8) составляют 9,31 и 2,446 соответственно

Параметр		Гидразин	Метилгидразин	НДМГ
$b \leq 0,03$ ( $R_s \geq 2,07$ )	высота	2,78 (0,54)	2,72 (0,49)	1,76 (1,04)
	площадь	2,84 (0,44)	4,98 (1,61)	3,21 (1,36)
$b \leq 0,05$ ( $R_s \geq 1,72$ )	высота	2,39 (0,79)	2,33 (0,65)	1,72 (1,74)
	площадь	3,27 (0,70)	1,93 (1,98)	3,14 (1,76)
$b \leq 0,08$ ( $R_s \geq 1,52$ )	высота	2,58 (0,90)	1,91 (1,39)	1,56 (2,15)
	площадь	2,30 (1,21)	3,00 (2,92)	4,80 (3,03)

\* Высоты пиков относятся как 1:2:2.

Т а б л и ц а 2

#### Хроматографические характеристики разделения компонентов

ИПР	Условия	$k'$ (гидр)	$\alpha$ (МГ/гидр)	$\alpha$ (НДМГ/МГ)	$k'$ (ТМТ)	$b$
Октилсульфонат натрия	2% ацетонитрила, 3 мМ ИПР, 150 мМ буфера	1,31	1,28	1,29	20,0	0,048
Октилсульфат натрия	2% ацетонитрила, 3 мМ ИПР, 150 мМ буфера	1,63	1,45	1,48	39,4	0,011
	8,5% ацетонитрила, 5 мМ ИПР, 200 мМ буфера (рН 4,4)	1,00	1,25	1,28	8,22	0,047
ДДСН	10% ацетонитрила, 0,05 мМ ИПР, 200 мМ буфера (рН 4,4)	1,11	1,25	1,27	8,24	0,045

сделать вывод, что применение октилсульфата натрия в качестве ИПР более предпочтительно, поскольку оно позволяет при том же разделении компонентов более экспрессно их определять.

Таким образом, для определения НДМГ и продуктов его разложения предложены условия: сорбент – “*Synergi Hydro RP*”, 8,5 % ацетонитрила, 5 мМ октилсульфата натрия, 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 4,4).

#### Выбор условий детектирования

Гидразины и ТМТ содержат в своем составе электроактивные группы, поэтому для регистрации этих соединений возможно использовать электрохимическое детектирование. С точки зрения чувстви-

тельности определения компонентов оптимальное значение потенциала электрохимического детектора определяется балансом двух противоположных процессов. С одной стороны, при увеличении потенциала растет аналитический сигнал в соответствии с Нернстовской кривой. С другой стороны, возрастание потенциала приводит к существенному увеличению шумового сигнала из-за окисления компонентов подвижной фазы. В свою очередь НДМА не содержит электроактивных групп, поэтому для его детектирования следует дополнительно использовать другой тип детектирования, например спектрофотометрическое. Графики зависимостей соотношения  $S/N$  для компонентов от условий детектирования показаны на рис. 5.

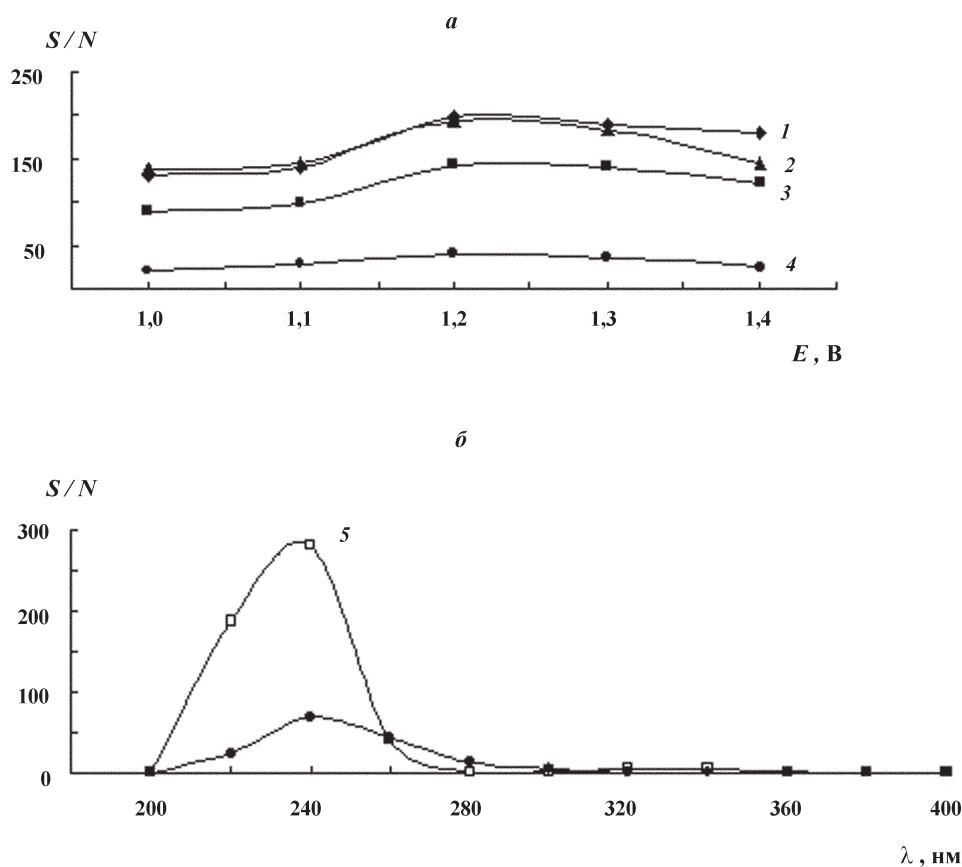


Рис. 5. Зависимость соотношения (сигнал/шум) от потенциала амперометрического детектора (а) и от длины волны спектрофотометрического детектора (б). Условия: 1 мкмоль/л для гидразина, метилгидразина, НДМГ, НДМА и ТМТ, 3% ацетонитрила, 2 мМ октилсульфоната натрия, 100 мМ буферного раствора, рН 5,4. Компоненты: 1 – гидразин, 2 – метилгидразин, 3 – НДМГ, 4 – НДМА, 5 – ТМТ

Таблица 3

Метрологические характеристики определения компонентов\*

Амперометрический детектор, E = 1,2 В					
Компонент	предел обнаружения, (S/N = 3), мкг/л	диапазон линейности, мкг/л	коэффициент корреляции	уравнение $\lg h = a \cdot \lg c + b$	
				a	b
Гидразин	0,3	8–1 000	0,9977	0,92±0,02	2,42±0,03
Метилгидразин	0,7	2,7–900	0,9976	0,96±0,02	2,84±0,04
1,1-Диметилгидразин	0,8	7,2–800	0,9941	1,08±0,04	3,12±0,07
Тетраметил-2-тетразен	1,2	9–1 000	0,9964	1,05±0,03	2,88±0,05
Спектрофотометрический детектор, 240 нм					
НДМА	7	30–1 000	0,9986	1,07±0,02	0,79±0,03
Тетраметил-2-тетразен	20	90–1 000	0,9986	1,10±0,03	0,24±0,03

\*Объем петли 100 мкл.

Как можно увидеть, оптимальными параметрами детектирования являются потенциал электрохимического детектора и длина волны спектрофотометрического детектора +1,2 В и 240 нм соответственно.

### *Метрологические характеристики*

Полученные метрологические характеристики приведены в табл. 3. Зависимости линейны в диапазоне концентраций 30–800 мкг/л. Пределы обнаружения, рассчитанные по критерию  $S/N = 3$ , где  $S$  – уровень соответствующего сигнала, а  $N$  – уровень

шума, позволяют определять компоненты на уровне ПДК.

### *Определение компонентов при анализе реальных образцов*

Предложенный подход был апробирован при определении кинетики разложения ТМТ в дистиллированной воде. Данные были обработаны методом наименьших квадратов. Найдено, что кинетика разложения ТМТ описывается уравнением 1-го порядка по компоненту, время его полуразложения составляет 110 ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адушкин В. В. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М., 2000.
2. Кушинева В. С., Горшкова Р. Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. М., 1999.
3. McBride W.R., Kruse H.W. // J. Am. Chem. Soc. 1957. **79**. P. 572.
4. Скунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии /Пер. с англ. М., 1989.
5. Christophe A. B. // Chromatographia. 1971. **4**. P. 455.

Поступила в редакцию 26.06.08

## DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE AND PRODUCTS OF ITS DECOMPOSITION BY ION-PAIR CHROMATOGRAPHY

S.A. Ponomarenko, A.D. Smolenkov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The influence of ion-pair reagent (IPR) nature (sodium octylsulfate, octylsulfonate and sodium dodecylsulfate) on separation of asymmetric dimethylhydrazine (ADMH) and products of its decomposition using the column Synergi Hydro RP has been investigated. It is shown that the application of sodium octylsulfate as IPR is preferable. The approach for simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, UDMH, N-nitrosodimethylamine and tetramethyl-2-tetrazene with limits of detection in water samples 0.3, 0.7, 0.8, 7, and 1.2 ppb, resp. (sample volume 100  $\mu$ l) has been proposed.

**Key words:** 1,1-dimethylhydrazine, decomposition products, ion-pair chromatography.

**Сведения об авторах:** Пономаренко Сергей Александрович – аспирант химического факультета МГУ (ponomserg@list.ru); Смоленков Александр Дмитриевич – доцент химического факультета МГУ, ст. науч. сотр., канд. хим. наук (939-46-87); Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).