

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ В КАЧЕСТВЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА В ВОДЕ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОЛИВОВ ГИДРАЗИНОВОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Кенесов Б.Н.

Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахского национального университета им. аль-Фараби

В работе описан метод определения N-нитрозодиметиламина в воде, загрязненной в результате проливов 1,1-диметилгидразина, основанный на твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией/ масс-спектрометрией. Предел обнаружения составил 1 мкг/л, погрешность определения не превышала 20%. Метод обладает высокой чувствительностью и селективностью при достаточной простоте, низкой стоимости анализа и полной автоматизации.

Введение

Нитрозодиметиламин (НДМА), вещество первого класса опасности, известный канцероген, является одним из наиболее токсичных и опасных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина [1-2]. При проведении мониторинговых исследований в районах падения с 2001 по 2008 годы НДМА обнаруживали только в почвах, обработанных химическими окислителями для детоксикации пролившегося 1,1-ДМГ [3]. Концентрации в подобных почвах были на уровне 0,1-10 мг/кг. В образцах питьевых и природных вод НДМА обнаружен не был, хотя эксперименты по изучению процессов трансформации 1,1-ДМГ в воде, а также системе почва-вода показали, что образование НДМА характерно для всех изученных образцов и зависит главным образом от присутствия катионов переходных металлов, особенно меди (II) [4].

Причиной того, что НДМА не был обнаружен в анализируемых образцах, является низкая чувствительность используемых в то время методик его определения, позволяющих детектировать его концентрации на уровне 0,1 мг/л и 0,1 мг/кг в воде и почве, соответственно. При этом норматив ПДК для НДМА в РФ и Казахстане составляет 0,01 мг/л в хозяйственно-бытовой воде и не установлен для питьевой воды. Стоит отметить, что наиболее жесткая норма ПДК установлена в США для питьевой воды и составляет 2 нг/л.

Метод, предлагаемый Агентством по охране окружающей среды США (US EPA) [5], позволяет определять НДМА в питьевой воде в концентрациях 1 нг/л, однако является очень дорогим и сложным в аппаратном оформлении, а также включает в себя многостадийную пробоподготовку на основе твердофазной экстракции, что существенно затрудняет его использование в лабораториях РК.

Поэтому в данный момент актуальной задачей для исследователей РК является разработка простого, чувствительного и надежного метода определения НДМА в водных, а также почвенных образцах.

В последнее время предложены методы определения НДМА в водных образцах с использованием в качестве пробоподготовки нового и быстро развивающегося метода твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) [6], который отличается своей простотой и надежностью, а также чрезвычайно высокой эффективностью по отношению к летучим органическим соединениям [7]. Использование ТФМЭ в сочетании с газовой хроматографией позволило достичь пределов обнаружения на уровне 30 нг/л для НДМА

при использовании масс-спектрометрического детектирования в режиме химической ионизации [6].

К сожалению, использование режима химической ионизации требует существенных затрат на модификацию оборудования, а также непосредственно на проведение анализов.

Целью данной работы было разработать метод определения НДМА в образцах воды, а также водных экстрактах из почв методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием при ионизации электронным ударом с использованием в качестве пробоподготовки твердофазной микроэкстракции.

Экспериментальная часть

Оборудование

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N, оснащенный автосамплером CTC Combi-PAL с возможностью автоматизации парофазной экстракции и ТФМЭ, система автоматического кондиционирования сорбционного волокна ТФМЭ.

Материалы

Сорбционное волокно 65 μm PDMS/DVB (Supelco, Bellefonte, CA, USA), NaCl (Россия), виалы объемом 20 мл (Agilent), магнитные крышки с прокладками из политетрафторэтилена и силикона (Agilent), N-нитрозодиметиламин (ЦФХМА, >99%), вода бидистиллированная.

Методика хроматографирования

Разделение осуществляли на капиллярной колонке HP-INNOWAX (Agilent, Santa Clara, USA) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Температуру термостата колонки варьировали нагревом от 40°C (выдержка 10 минут) со скоростью 5°C/мин до 100°C с последующим нагревом со скоростью 10°C/мин до 240°C. Температура интерфейса МСД составляла 240°C.

Методика масс-спектрометрического детектирования

Масс-спектрометрический детектор является уникальным детектором, гибкость настройки которого, а также большой объем информации, регистрируемый им, в подавляющем большинстве случаев позволяет добиться желаемых результатов.

Режим детектирования оказывает существенное влияние на селективность, чувствительность и количество получаемых данных. Так, режим полного ионного тока позволяет получить наибольшее количество данных о присутствующих в пробе веществах и идентифицировать их, а режим мониторинга выбранных ионов (СИМ) позволяет достичь наибольшую селективность и чувствительность определения.

Так как разрабатываемый метод включает определение только одного компонента, а его идентификацию можно провести по времени удерживания, то для определения НДМА был выбран режим СИМ, а в качестве детектируемого иона – молекулярный ион НДМА с массовым числом 74. При детектировании иона с m/z 74 шум не превышал 5 единиц.

Методика ТФМЭ

ТФМЭ проводили с использованием автосамплера в полностью автоматическом режиме. Во всех экспериментах объем пробы составлял 8 мл, а температура инкубации 30°C. Нагрев пробы не использовали для минимизации протекания химических реакций. Оптимальные время экстракции и степень насыщения водного образца хлоридом натрия определены экспериментально. Для десорбции НДМА из сорбционного волокна использовали температуру испарителя 200°C, время десорбции составляло 10 минут.

Как показали предыдущие исследования [6], использование в качестве сорбционного волокна на основе карбоксена (КАР)/полидиметилсилоксана (ПДМС) позволяет достичь более высокой степени извлечения НДМА как из газовой, так и из жидкой фазы, однако требует более высоких температур (250-310°C) для полной десорбции анализируемых веществ в испарителе хроматографа. Как показали предварительные эксперименты, использование таких температур десорбции при анализе продуктов трансформации НДМГ

может приводить к деструкции наиболее реакционноспособных веществ, что приводит к искажению получаемых данных. Поэтому нами было предложено использовать волокно на основе ПДМС/дивинилбензола(ДВБ), рабочий диапазон температур которого начинается с 200°C, при этом его селективность выше других имеющихся сорбционных волокон (кроме КАР/ПДМС).

Результаты и обсуждение

Влияние солевого эффекта

Как известно, на степень извлечения органических веществ из воды существенное влияние оказывает ионная сила раствора, которую можно регулировать, растворяя определенное количество сильного электролита, чаще всего соли сильной кислоты и сильного основания. Такое явление называется солевым эффектом.

Для изучения влияния солевого эффекта на степень извлечения НДМА из воды методом ТФМЭ растворы НДМА с концентрациями 0,1 и 1 мг/л были проанализированы в зависимости от насыщенности раствора, которую варьировали от 0 до 100% с шагом 25%. 100%-ная насыщенность раствора NaCl соответствует 2,8 г соли, растворенные в 8 мл образца.

Результаты эксперимента показаны на рисунке 1. Как и ожидалось, увеличение концентрации соли в растворе приводит к увеличению степени извлечения НДМА методом ТФМЭ, что вызвано увеличением его концентрации в газовой фазе при увеличении ионной силы раствора. При концентрации НДМА 1 мг/л зависимость является практически линейной, в случае на порядок меньшей его концентрации наблюдается значительный рост сигнала НДМА при увеличении насыщенности раствора от 75 до 100%.

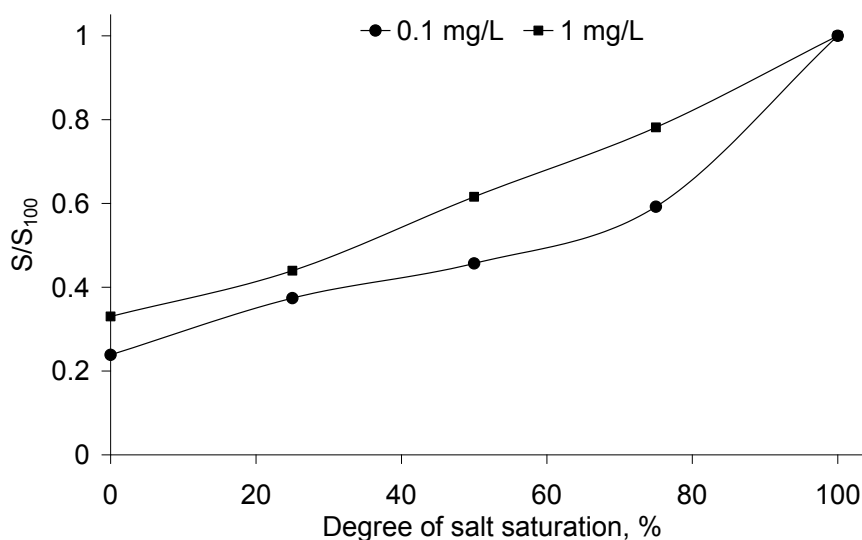


Рисунок 1 – Зависимость отклика НДМА от насыщенности раствора NaCl

Время экстракции

Распределение веществ между фазами в процессе ТФМЭ – равновесный процесс, однако иногда равновесие в системе может достигаться в течение очень длительного времени, длительность которого зависит от множества параметров. Поэтому очень часто, особенно для полярных веществ, аналитики предпочитают использовать неравновесную экстракцию, строго контролируя время экстракции.

Для установления оптимального времени экстракции была получена зависимость площади пика НДМА от времени его извлечения (рисунок 2), из которой следует, что наибольший рост отклика НДМА наблюдается в первые 10 минут, после чего процесс существенно замедляется. Таким образом, 10 минут является оптимальным временем

экстракции НДМА из водных растворов, обеспечивая хорошую чувствительность при относительно низких временных затратах.

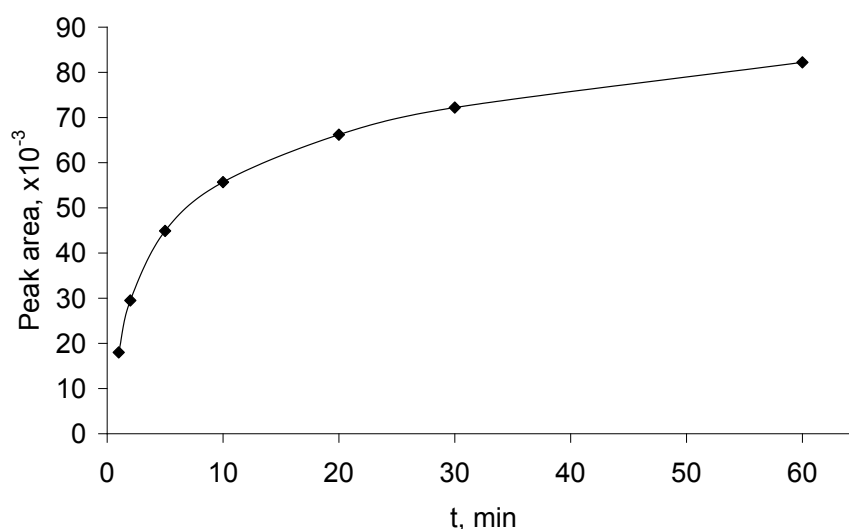
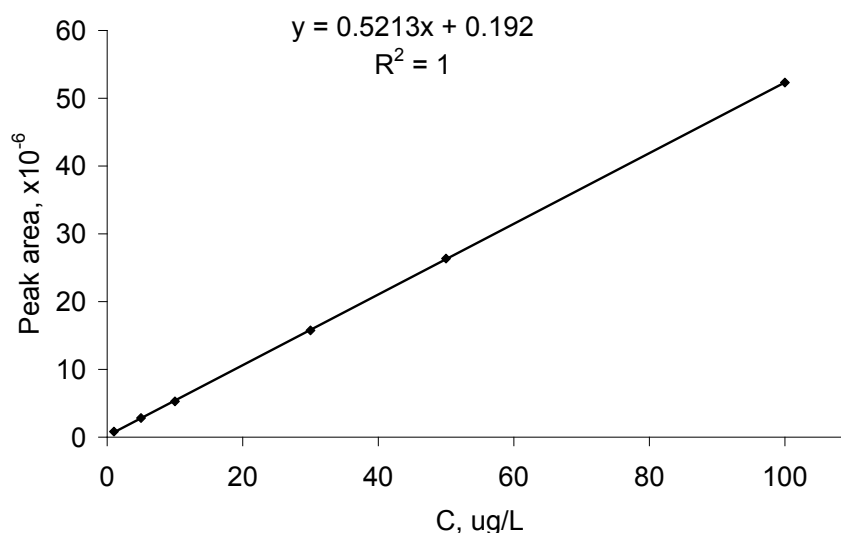


Рисунок 2 – Зависимость отклика НДМА от времени его экстракции

Градуировочная зависимость

Для количественного определения НДМА в водных образцах было предложено использовать метод внешнего стандарта, который является наиболее простым из имеющихся методов и наиболее часто используется в сочетании с ТФМЭ при определении органических загрязнителей в воде.

Для построения градуировочной зависимости были приготовлены растворы НДМА с концентрациями 1-100 мкг/л, каждый раствор в 3-х параллелях, после чего все образцы были проанализированы методом ТФМЭ. Полученная градуировочная зависимость представлена на рисунке 3.



Параметры ТФМЭ: объем пробы 8 мл; масса растворенного NaCl 2,8 г; температура 30°C; волокно 65 мкм ПДМС/ДВБ; время экстракции 10 минут; периодическое перемешивание 250 об/мин

Рисунок 3 – Зависимость площади пика НДМА от его концентрации в растворе, полученная методом ТФМЭ

Как показано на рисунке 3, зависимость является линейной в исследуемом интервале концентраций с коэффициентом аппроксимации 1. Среднеквадратичное отклонение

параллельных определений для образца с концентрацией 1 мкг/л составило 8%, а расхождение определенной концентрации с фактически приготовленной - 20%, что является хорошим показателем для столь низкой концентрации анализируемого вещества. Соотношение сигнал:шум для образца с минимальной концентрацией составило 15:1 (при допустимом значении 3:1), что свидетельствует о том, что предел обнаружения для предложенного метода находится ниже 1 мкг/л (рисунок 4).

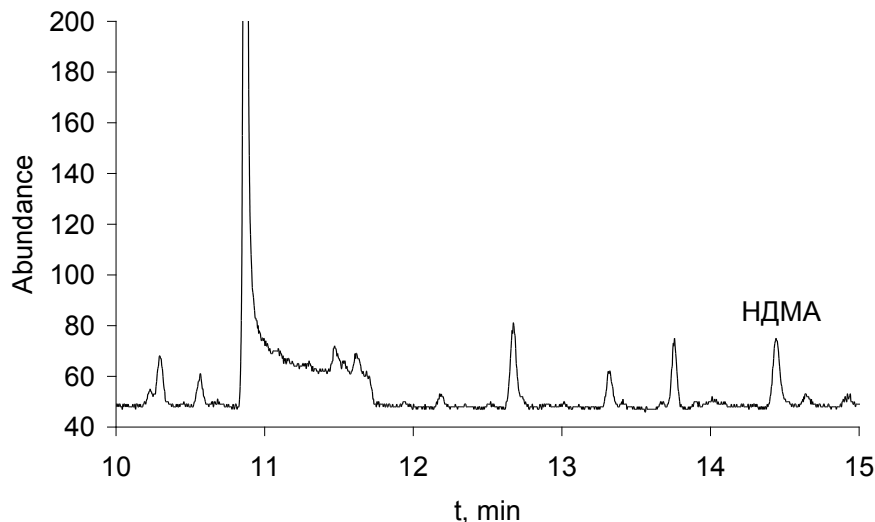


Рисунок 4 – Фрагмент хроматограммы градуировочного образца НДМА (C=1 мкг/л)

Заключение

Таким образом, на основании проведенного анализа литературы, а также проведенных экспериментов разработан новый метод определения N-нитрозодиметиламина в образцах воды, загрязненной в результате проливов гидразиновых ракетных топлив, основанный на применении в качестве пробоподготовки твердофазной микроэкстракции.

Впервые в ходе разработки метода определения НДМА учтена низкая устойчивость 1,1-ДМГ, а также некоторых продуктов его трансформации при повышенных температурах. Для разработанного метода температура экстракции была снижена до 30°C, а температуру десорбции удалось понизить до 200°C за счет применения сорбционного волокна на основе полидиметилсилоксана/дивинилбензола.

Метод позволяет детектировать НДМА в концентрациях от 1 мкг/л, при этом погрешность определения не превышает 20%.

Стоит отметить, что метод полностью автоматизирован и для него не требуется дополнительного времени на пробоподготовку, которая для последующей пробы выполняется по ходу анализа предыдущей, что очень важно при проведении серийных анализов. Время анализа одной пробы при анализе серии проб составило 40 минут, а одиночной пробы – 1 час.

Метод успешно показал себя при проведении анализов как водных образцов, так и водных вытяжек из почвы, загрязненных 1,1-диметилгидразином. Как показали полученные хроматограммы, селективность и чувствительность разработанного метода полностью соответствует заявленным характеристикам, и он может быть рекомендован к использованию при проведении мониторинговых исследований в районах падения, подверженных проливам ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина.

Литература

1 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Ye. A QSAR/QSTR study on the human health impact by the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2009. - Vol. 27. - P. 415-423.

2 Mitch W.A., Sharp J.A., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvarez-Cohen L., Sedlak D.L. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A Review // Environmental Engineering Science. - 2003. – Vol. 20, N.5. - P.389-404.

3 «Создание системы физико-химической диагностики содержания компонентов ракетного топлива и продуктов их превращения в объектах окружающей среды. Изучение физико-химических основ поведения компонентов жидкого ракетного топлива в различных объектах окружающей среды с моделированием процессов их трансформации и распространения» по Государственной программе «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан» на 2005-2007 годы: Отчет о НИР / ДГП ЦФХМА; рук. - Наурызбаев М.К. – Алматы, 2006. – 171 с. - № ГР 0105РК00166. – Инв. № 0206РК01079.

4 Lunn G., Sansone E.B. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine with air and hydrogen peroxide // Chemosphere. – 1994. – Vol. 29(7). - P.1577-1590.

5 US EPA Method 521. Determination of nitrosoamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS). Version 1.0. – Cincinnati, Ohio, USA, 2004. - 47 p.

6 Grebel J.E., Young C.C., Suffet I.H. Solid phase microextraction of N-nitrosamines // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1117. – P.11-18.

7 Zhang Zh., Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction // Analytical Chemistry. – 1993. – Vol.65(14). – P.1843-1852.

ГИДРАЗИНДІ ЗЫМЫРАН ОТЫНЫНЫҢ ТӨГІЛУІ НӘТИЖЕСІНДЕ ЛАСТАНҒАН СУДА N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНДІ АНЫҚТАУ ҮШІН ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯНЫ СЫНАМА ДАЙЫНДАУДА ҚОЛДАНУ

Кенесов Б.Н.

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университетінің
Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы

Жұмыста 1,1-диметилгидразиннің төгілуі нәтижесінде ластанған судағы N-нитрозодиметиламинді масс-спектрлі газды хроматографиямен байланысқан қатты фазалы микроэкстракцияға негізделген анықтау әдісі келтірілген. Анықтау шегі 1 мкг/л құрады, анықтау қателігі 20 % аспады. Әдіс қарапайымдылығына, анализдің бағасының арзандығына және толық автоматталғандығына қарамастан жоғары сезімталдыққа және талғампаздыққа ие.

THE USE OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION AS SAMPLE PREPARATION TECHNIQUE FOR DETERMINATION OF N-NITROSODIMETHYLAMINE IN WATER POLLUTED BY HYDRAZINE-BASED ROCKET FUEL

Kenessov B.N.

A paper describes a method for determination of N-nitrosodimethylamine in water, polluted by spills of 1,1-dimethylhydrazine, based on solid phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry. A method detection limit was determined to be 1 ug/kg, relative error was below 20%. A method is very sensitive and selective as well as quite simple, relatively cheap and fully automated.