



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 543

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_391-102](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_391-102)

Абилев М.Б.\* , Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: m.abilev@mail.ru

## Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией

1,1-Диметилгидразин (1,1-ДМГ), используемый в качестве компонента ракетного топлива, является весьма реакционноспособным и неустойчивым соединением, что значительно затрудняет его точное и экспрессное определение в объектах окружающей среды. Целью данной работы было разработать методику экспрессного определения 1,1-диметилгидразина в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции с предварительной дериватизацией. В качестве реагента для дериватизации был выбран ацетон, продукт реакции 1,1-ДМГ, с которым 1,1-диметилгидразон ацетона (ДМГА) имеет приемлемые гидрофобность и летучесть. Установлено, что экстракционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксана обеспечивает наиболее эффективную и селективную экстракцию диметилгидразона ацетона из образцов воды после дериватизации при времени экстракции 2 мин. Оптимальная концентрация ацетона в процессе дериватизации составила 30 мг/мл. Показано, что для полного завершения реакции 1,1-ДМГ с ацетоном требуется 10 мин. Добавление сильных и слабых кислот и щелочей привело к снижению отклика ДМГА, что может быть вызвано как деструкцией 1,1-диметилгидразина, так и снижением скорости реакции дериватизации. Добавка соли позволила увеличить отклик диметилгидразона ацетона, однако сделала невозможным количественное определение 1,1-диметилгидразина из-за увеличения давления паров ацетона в газовой фазе над образцом и усиления конкуренции. Калибровочный график зависимости отклика ДМГА от концентрации 1,1-ДМГ при оптимизированных параметрах линейный в диапазоне концентраций 0,1-100 мг/л и может быть использован для количественного определения 1,1-диметилгидразина в воде. Предел обнаружения 1,1-диметилгидразина составил 0,02 мг/л. Показатель воспроизводимости методики во всем диапазоне концентраций не превышает 7%, а показатель точности – 15%. Разработанная методика очень проста, недорога, точна, автоматизируема и может быть рекомендована для внедрения в лабораториях, осуществляющих экологический мониторинг в районах падения ракет-носителей.

**Ключевые слова:** 1,1-диметилгидразин; ацетон; диметилгидразон ацетона; дериватизация; твердофазная микроэкстракция; газовая хроматография; масс-спектрометрия; вода; анализ.

Abilev M.B. \*, Kenessov B.N., Batyrbekova S.Ye.

al-Farabi Kazakh National University,  
Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Republic of Kazakhstan

**Gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine  
in water samples by solid-phase microextraction with derivatization**

1,1-Dimethylhydrazine (1,1-DMH) used as a rocket fuel component is highly reactive and unstable compound. It greatly complicates its accurate and express determination in environmental samples. Goal of this work was to develop a method for its express determination in water samples based on solid-phase microextraction with preliminary derivatization. Acetone was selected as reagent for derivatization because during its reaction with 1,1-DMH, volatile and hydrophobic acetone dimethylhydrazone (ADMH) was formed. It was established that fiber based on 100-micron polydimethylsiloxane provides the most efficient extraction of ADMH from water at extraction time 2 min. Optimal concentration of acetone was 30 mg/mL. The minimum time for reaction of 1,1-DMH with acetone is 10 minutes. Addition of acids and alkali reduced ADMH response that may be caused by degradation of 1,1-DMH and reduction of derivatization rate. Addition of salt allowed to increase the response of ADMH however made impossible the quantitative determination of 1,1-DMH. Dependence of ADMH response on the concentration of 1,1-DMH at optimized parameters is linear in the concentrations range of 0.1-100 mg/L and can be used for quantitative determination of 1,1-DMH in water. Detection limit of the developed method is 0.02 mg/L. Reproducibility index of the method in the whole range of concentrations did not exceed 7%, accuracy index – 15%. Developed method is simple, inexpensive, accurate, automated and can be recommended for implementation in laboratories conducting environmental monitoring in areas of rocket-carriers fall.

**Keywords:** 1,1-dimethylhydrazine; acetone; acetone dimethylhydrazone; derivatization; solid phase microextraction; gas chromatography; mass spectrometry; water; analysis.

Абилев М.Б. \*, Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Зерттеу және талдаудың физика-химиялық әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

**Дериватизациялаумен бірлескен қатты фазалы микроэкстракция әдісімен  
су үлгілерінде 1,1-диметилгидразинді газды хроматографиялық анықтау**

Зымыран жанармайының компоненті ретінде қолданылатын 1,1-диметилгидразин реакциялық қабілеті жоғары және тұрақсыз қосынды болғандықтан, оны қоршаған орта объектілерінде анықтау процесі қиындалған. Берілген жұмыстың мақсаты – қатты фазалы микроэкстракция әдісіне негізделген алдын-ала дериватизацияланған 1,1-диметилгидразинді су үлгілерінен анықтаудың жедел әдістемесін шығару. 1,1-Диметилгидразин мен ацетонның реакциясы өнімі - ацетон диметилгидразонының гидрофобтық және ұшқыштығы ацетонды дериватизациялау реагенті ретінде таңдауға негіз болды. Экстракция уақыты 2 минут болғанда, су сынамаларынан ацетон диметилгидразонын ең тиімді экстракциясын 100 мкм полиметилсилоксан жабындысы қамтамасыз ететіндігі анықталды. Дериватизациялау процесі кезінде ацетонның оңтайлы концентрациясы 30 мг/мл құрайды. 1,1-Диметилгидразиннің ацетонмен реакциясын 10 минут уақытта өткізу тиімді. Әлсіз және күшті қышқылдар мен негіздерді қосу ацетон диметилгидразонының белгісінің төмендеуіне әкелді. Бұл 1,1-диметилгидразин деструкциясымен және дериватизациялау жылдамдығының төмендеуімен түсіндіріледі. Тұзды қосу ацетон диметилгидразонының анықтауын жоғарлатады, бірақ сынама үстіндегі ацетонның бу қысымының жоғарлауына байланысты, 1,1-диметилгидразинді сандық анықтауды шектейді. Оңтайлы параметрлердегі алынған ацетон диметилгидразонының шың ауданының 1,1-диметилгидразин концентрациясына тәуелділігінің градуирлік графигі 0,1-100 мг/л концентрациялар аралығында сызықты болып, суда 1,1-диметилгидразинді сандық анықтауға мүмкіндік береді. Шығарылған әдістеме бойынша 1,1-диметилгидразинді анықтау шегі 0,02 мг/л құрды. Әдістеменің барлық концентрациялар аймағында қайталану көрсеткіші 7 %-дан аспады, ал нақтылық көрсеткіші – 15%. Шығарылған әдістеме өте қарапайым, арзан, нақты, автоматтандырылған және зымыран тасымалдаушылар құлаған орындарда экологиялық мониторингті өткізумен айналысатын зертханаларда енгізуге

ұсынылуы мүмкін.

**Түйін сөздер:** 1,1-диметилгидразин; ацетон; ацетон диметилгидразоны; дериватизация; қатты фазалы микроэкстракция; газды хроматография; масс-спектрометрия; су; талдау.

### Введение

1,1-Диметилгидразин (1,1-ДМГ), используемый в качестве ракетного топлива в ракетносителях среднего и тяжелого классов, представляет высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека, поскольку является весьма токсичным реакционноспособным соединением, образующим еще более токсичные продукты трансформации [1-2]. Для обеспечения экологической безопасности ракетно-космической деятельности требуется проведение постоянного экологического мониторинга на базе высокочувствительных методов анализа [3].

Методики определения 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды основаны на газовой [4-5], высокоэффективной жидкостной [6-7] и ионной хроматографии [8-11] с масс-спектрометрическим, пламенно-ионизационным, азотно-фосфорным, спектрофотометрическим и кондуктометрическим детекторами. Определение 1,1-ДМГ методами газовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии требует дериватизации, так как аналит не обладает достаточной химической стойкостью, гидрофобностью и не обеспечивает приемлемую интенсивность сигнала.

Использование ионной хроматографии с амперометрическим либо масс-спектрометрическим детектированием позволяет исключить стадию дериватизации и определять 1,1-диметилгидразин напрямую, сократив при этом общее время анализа [12]. Однако амперометрическое детектирование не позволяет обеспечить стабильность сигнала базовой линии аналитов, а также обеспечить необходимую селективность обнаружения 1,1-диметилгидразина [12]. Несмотря на очевидные преимущества метода, применение жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием на данный момент весьма ограничено дороговизной и сложностью оборудования. Газовые хроматографы с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) менее дороги и более просты в использовании, поэтому значительно более распространены в экологических лабораториях.

В настоящее время наиболее перспективным методом подготовки проб при анализе

объектов окружающей среды методом газовой хроматографии является метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) [13]. Главными достоинствами данного метода являются простота, автоматизируемость, невысокая стоимость, а также отсутствие необходимости использования токсичных органических растворителей. Метод сочетает в себе стадии экстракции, концентрирования и очистки. В работах [14-15] показана высокая эффективность метода твердофазной микроэкстракции для определения продуктов трансформации 1,1-ДМГ в образцах почвы и воды. Однако, прямое определение 1,1-ДМГ методом ТФМЭ затруднено ввиду его низкой устойчивости [14].

Использование метода ТФМЭ в качестве метода пробоподготовки при определении 1,1-диметилгидразина возможно только при введении стадии дериватизации. В качестве реагентов для дериватизации 1,1-ДМГ применяют ароматические альдегиды [6-7], ацетон [16], алкилизотиоцианаты [17], глиоксаль [18], 2,3-нафтилдикарбоксиальдегид [19] и другие аналогичные соединения. Реакция 1,1-диметилгидразина с альдегидами ведет к образованию соответствующих гидразонов, в то время как в результате реакции с алкилизотиоцианатами образуются алкилтиосемикарбазиды.

Такие физико-химические характеристики, как гидрофобность, полярность, растворимость в воде, а также стоимость дериватизационного реагента, определяют выбор того или иного реагента для дериватизации. Оптимальный реагент для дериватизации при ТФМЭ должен образовывать летучий и гидрофобный продукт. Также обязательно, чтобы продукт дериватизации был более гидрофобным, чем реагент. В противном случае экстракция продукта дериватизации будет практически невозможна из-за насыщения покрытия более гидрофобным реагентом, как правило, добавляемым в избытке.

В случае твердофазной микроэкстракции наиболее подходящим продуктом дериватизации, по сравнению с другими, является диметилгидразон ацетона (ДМГА). В отличие от других реагентов (таблица 1), продукт реакции ацетона и 1,1-диметилгидразина

обладает значительно меньшей полярностью, чем 1,1-диметилгидразин и ацетон, что позволяет селективно экстрагировать его сорбционным волокном. Меньшая растворимость в воде и большее значение константы Генри способствует более быстрому переходу диметилгидразона ацетона из водной фазы в га-

зовую. Также немаловажным фактором является то, что физические свойства диметилгидразона ацетона очень близки к свойствам диметилгидразона формальдегида, для которого разработана методика высокочувствительного количественного определения на основе ТФМЭ-ГХ-МС [20].

**Таблица 1** – Физико-химические характеристики продуктов дериватизации 1,1-диметилгидразина

№	Соединение (реагент/продукт реакции)	T <sub>к</sub> , °С	Log K <sub>ow</sub>	Константа Генри, атм·м <sup>3</sup> /моль	Растворимость в воде, мг/л
1	Ацетон	44,8	-0,24	3,50x10 <sup>-5</sup>	220000
	Диметилгидразонацетона	99,7	1,56	7,80x10 <sup>-5</sup>	5466
2	Этилизоцианат	131,5	1,47	4,13x10 <sup>-3</sup>	7022
	1,1-Диметил-4-этилтиосемикарбазид	226,7	-0,44	9,27x10 <sup>-9</sup>	92700
3	п-Нитробензальдегид	270,4	1,56	5,30x10 <sup>-8</sup>	1422
	1,1-Диметилгидразон п-нитробензальдегида	299,7	1,43	1,42x10 <sup>-8</sup>	1152
4	Салициловыйальдегид	239,4	1,81	1,76x10 <sup>-6</sup>	10700
	1,1-Диметилгидразон гидроксibenзальдегида	271,8	2,14	3,74x10 <sup>-10</sup>	3435

Целью данной работы было разработать методику экспрессного определения 1,1-диметилгидразина в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции с предварительной дериватизацией.

### Эксперимент

#### Материалы и реагенты:

1,1-Диметилгидразин (98%, Sigma-Aldrich, Германия), ацетон (хч, Лабхимпром, Казахстан), соляная кислота (чда, Реахим, Россия), гидроксид калия (чда, Реактив, Россия), уксусная кислота (ледяная, хч, Россия), дистиллированная вода.

Стандартный раствор 1,1-диметилгидразина в воде с концентрацией 1,00 мг/мл готовили, внося 64 мкл (50 мг) 1,1-диметилгидразина в мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую 10 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивали, доводили объем до метки дистиллированной водой, плотно закрывали пластиковой пробкой и хранили в холодильнике при 2-5 °С.

Дериватизацию проводили в предварительно кондиционированных виалах объемом 20 мл с магнитными крышками и прокладками из тефлона/силикона (СТСAnalytics, Швейцария), вводя избыток ацетона в стандартный раствор

1,1-диметилгидразина, с последующим перемешиванием на магнитной мешалке ПЭ-6100 (Россия) в течение выбранного времени. Далее в газовую фазу над образцом при помощи ручного держателя волокна (Supelco, США) вводили выбранное экстракционное покрытие. Затем покрытие обнажали и выдерживали в течение выбранного времени экстракции.

После завершения экстракции покрытие убрали в защитную иглу, извлекали из виалы и вводили в устройство для ввода пробы газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США) при температуре 220 °С без деления потока. Разделение проводили на колонке DB-WAXetr (Agilent, США) длиной 60 м, внутренним диаметром 250 мкм и толщиной пленки 0,5 мкм, при постоянном потоке гелия марки «А» (Оренбург, Россия) 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40 °С (выдержка 10 мин) до 100 °С (выдержка 5 мин) при скорости нагрева 10 °С/мин. Детектирование проводили в режиме мониторинга выбранного иона (SIM) с массовым числом m/z 100 (молекулярный ион диметилгидразона ацетона). Температуры интерфейса, источника ионов и квадруполя МСД составляли 240, 230 и 150 °С, соответственно.

В ходе разработки методики были оптимизи-

рованы следующие параметры ТФМЭ:

- состав экстракционного покрытия;
- концентрация дериватизационного реагента;
- время дериватизации;
- время экстракции;
- добавка кислот и щелочей;
- добавление соли.

#### **Выбор оптимального экстракционного покрытия**

Для определения влияния состава экстракционного покрытия образец 1,1-ДМГ концентрацией 100 мг/л и объемом 5,00 мл помещали в три предварительно кондиционированные виалы, после чего вносили 50 мкл ацетона, герметично закрывали крышками, содержимое перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин и экстрагировали при комнатной температуре в течение 1 мин при помощи трех различных покрытий: 100 мкм полидиметилсилоксан (ПДМС), 85 мкм Карбоксен/ПДМС (Кар/ПДМС) и ПДМС/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) (Supelco, США).

#### **Оптимизация концентрации ацетона**

Для проведения эксперимента в восемь виал вносили 5,00 мл раствора 1,1-ДМГ с концентрацией 100 мг/л. Далее в каждую виалу вносили 3,2-633 мкл ацетона, что соответствует его концентрации 0,5-100 мг/мл. Затем все виалы герметично закрывали, содержимое перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин и экстрагировали при комнатной температуре в течение 1 мин при помощи покрытия 100 мкм ПДМС.

#### **Оптимизация времени реакции**

В пять виал вносили по 5,00 мл раствора 1,1-ДМГ концентрацией 100 мг/л. Затем в первую виалу вносили 190 мкл ацетона, виалу герметично закрывали крышкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 мин при комнатной температуре с последующей экстракцией 100 мкм ПДМС в течение 1 мин. Далее процедуру повторяли при временах перемешивания 5, 10, 30 и 60 мин.

#### **Изучение влияния добавок кислот и щелочей**

В четыре виалы вносили по 5,00 мл раство-

ра 1,1-ДМГ концентрацией 100 мг/л и 190 мкл ацетона. Затем в первую виалу вносили 10 мкл 1М соляной кислоты, во вторую – 10 мкл 1М уксусной кислоты, а в третью – 10 мкл 1М КОН. В четвертую виалу добавок не вносили (контрольный образец). Полученные образцы перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин при комнатной температуре, после чего экстрагировали 100 мкм ПДМС в течение 1 мин.

#### **Оптимизация добавки соли**

В шесть виал вносили 5,00 мл раствора 1,1-ДМГ концентрацией 100 мг/л и 190 мкл ацетона. Виалы герметично закрывали крышками и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин при комнатной температуре. Перед проведением экстракции в виалы вносили различное количество NaCl: 0,15; 0,35; 0,75; 1,25 и 1,75 г. Содержимое виалы встряхивали до полного растворения соли и экстрагировали 100 мкм ПДМС в течение 1 мин.

#### **Оптимизация времени экстракции**

В 12 виал вносили по 5,00 мл раствора 1,1-ДМГ концентрацией 100 мг/л и 190 мкл ацетона. Содержимое виал перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин, после чего содержимое первых шести виал экстрагировали 100 мкм ПДМС в течение 30; 60; 120; 180; 300 и 600 секунд. В оставшиеся шесть виал вносили по 1,75 г NaCl, после чего содержимое экстрагировали в течение 30; 60; 120; 180; 300 и 600 секунд.

#### **Расчет предела обнаружения и погрешности**

Предел обнаружения 1,1-ДМГ по разработанной методике определяли по результатам анализа калибровочного раствора с минимальной концентрацией 1,1-ДМГ (0,1 мг/л) с использованием отношения сигнал:шум, которое составило 25:1. Для данной методики приемлемое соотношение сигнал:шум составляет 5:1, что соответствует пределу обнаружения 0,02 мг/л.

Определение показателей воспроизводимости и точности разработанной методики проводили согласно стандартному методу [21], используя образцы для оценивания. Образцы для оценивания готовили непосредственно перед анализами, растворяя чистый 1,1-ДМГ в дистиллированной воде. Погрешность концентраций образцов для оценивания рассчитывали,

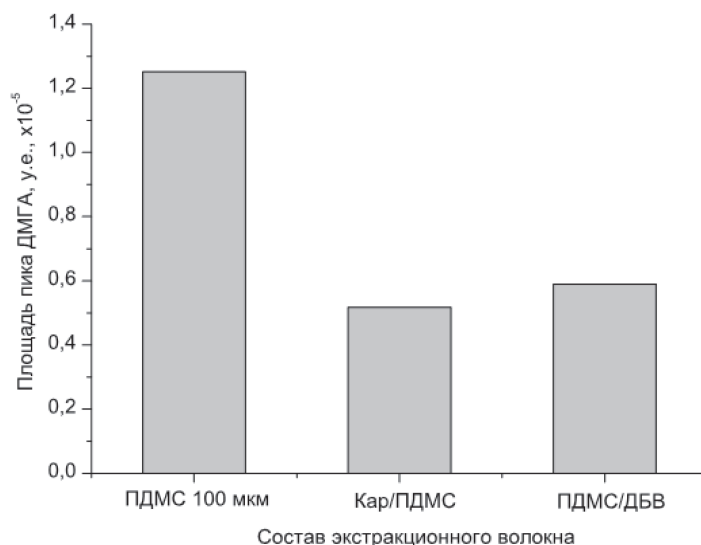
используя чистоту 1,1-ДМГ, погрешности всей использованной мерной посуды и весов. Концентрации образцов для оценивания составляли  $0,472 \pm 0,011$ ;  $4,72 \pm 0,11$  и  $51,5 \pm 1,2$  мг/л.

### Результаты и обсуждение

*Выбор оптимального экстракционного покрытия*

Согласно полученным данным (рисунок 1), покрытие 100 мкм ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции ДМГА. Это

можно объяснить меньшим сродством покрытия на основе ПДМС к ацетону за счет более высокой гидрофобности данного волокна. Покрытия адсорбционного типа (Кар/ПДМС и ПДМС/ДВБ) быстро насыщаются ацетоном, концентрации которого в образце и газовой фазе над ним очень велики, что препятствует экстракции продукта дериватизации. Волокно из 100 мкм ПДМС является наименее селективным по отношению к ацетону, что является необходимым критерием при выборе оптимального волокна.



Время реакции 15 мин, время экстракции 1 мин, температура 25 °С

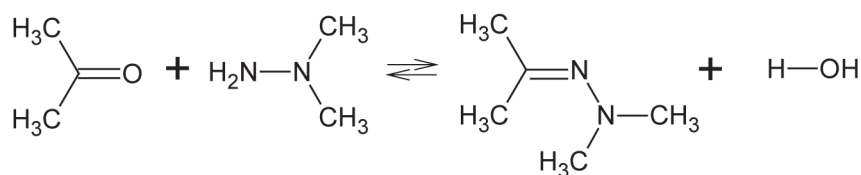
**Рисунок 1** – Влияние состава экстракционного покрытия на отклик ДМГА

Таким образом, по результатам данного эксперимента установлено, что покрытие 100 мкм ПДМС является наиболее эффективным для твердофазной микроэкстракции ДМГА.

### *Оптимизация концентрации ацетона*

Для достижения наибольшей чувствительности, прецизионности и точности методики реакция дериватизации должна протекать наиболее полно. Реакция взаимодействия 1,1-диметилгидразина с ацетоном обратимая (рисунок 2). Ее

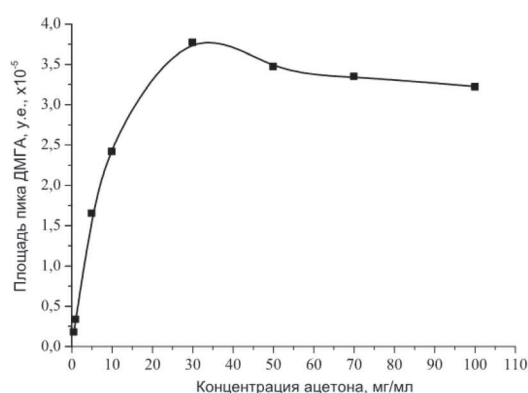
необходимо проводить в воде, которая является одним из продуктов реакции. Это может привести к увеличению скорости обратной реакции и уменьшить выход целевого продукта. Сместить равновесие вправо возможно увеличением концентрации ацетона. Однако увеличение концентрации ацетона приводит к уменьшению полярности раствора, может увеличить растворимость продукта реакции и снизить эффективность ТФМЭ.



**Рисунок 2** – Реакция 1,1-диметилгидразина с ацетоном

Целью данного эксперимента было установить влияние концентрации ацетона на отклик ДМГА.

Согласно полученным данным (рисунок 3), площадь пика ДМГА возрастает с увеличением концентрации ацетона, проходя через максимум при 30 мг/мл с последующим снижением. Уменьшение отклика ДМГА можно объяснить как увеличением растворимости ДМГА, так и насыщением покрытия ацетоном. На основании результатов эксперимента был сделан вывод, что оптимальная концентрация ацетона при определении 1,1-ДМГ в воде методом ТФМЭ составляет 30 мг/мл, что соответствует добавке 190 мкл ацетона к 5 мл образца воды.



Время реакции 15 мин, покрытие 100 мкм ПДМС, время экстракции 1 мин, температура 25 °С

**Рисунок 3** – Зависимость отклика ДМГА от концентрации ацетона в растворе

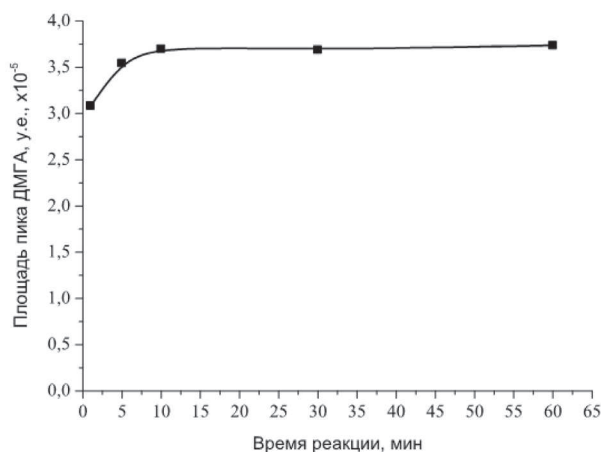
#### Оптимизация времени реакции

Одним из важных параметров реакции дериватизации является время достижения равновесия. С увеличением времени реакции, как правило, выход продукта возрастает. Однако при высокой реакционной способности продукта дериватизации возможно протекание последовательных реакций, приводящих к уменьшению концентрации дериватизата. Для надежности разрабатываемой методики концентрация продукта дериватизации должна быть стабильной после достижения равновесия.

Целью данного этапа работы было определить влияние времени реакции дериватизации на отклик ДМГА.

Согласно полученным данным (рисунок 4), отклик диметилгидразона ацетона при концентрации ацетона 30 мг/мл практически не зависит от продолжительности реакции в изученном временном интервале. Небольшой подъем

отклика наблюдается в промежутке 1-10 мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакция дериватизации протекает весьма быстро, а образующийся продукт обладает достаточной стойкостью. Для достижения максимально точных результатов минимальное время реакции должно составлять 10 мин.



Концентрация ацетона 30 мг/мл, сорбционное волокно ПДМС 100 мкм, время экстракции 1 мин, температура 25 °С

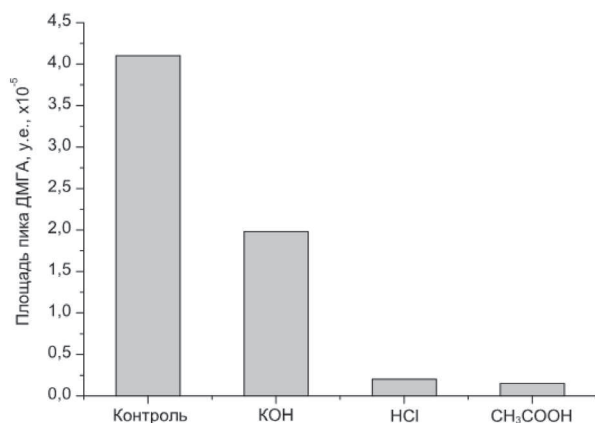
**Рисунок 4** – Зависимость отклика диметилгидразона ацетона от времени реакции 1,1-диметилгидразина и ацетона

#### Изучение влияния добавок кислот и щелочей

Значение pH является одним из определяющих параметров при проведении многих реакций как неорганических, так и органических соединений. При этом реагенты, используемые в качестве регулятора значения pH, не должны вступать в реакцию с определяемым веществом во избежание искажения результатов анализа. Согласно уравнению реакции взаимодействия 1,1-ДМГ с ацетоном, концентрация ионов водорода не должна оказывать прямого влияния на реакцию. Однако 1,1-ДМГ обладает основными свойствами, а его форма в растворе зависит от pH среды. В кислой среде он находится в протонированной ионной форме, а в щелочной – в молекулярной. Как следует из уравнения реакции, именно молекулярная форма 1,1-ДМГ реагирует с ацетоном, однако точный механизм данной реакции все еще не установлен. Целью данного эксперимента было установить влияние добавок кислот и щелочей на отклик ДМГА.

Согласно полученным результатам (рисунок 5), добавление всех изученных реагентов привело к резкому снижению отклика ДМГА. Добавление КОН привело к уменьшению отклика ДМГА почти в два раза по сравнению с контрольным образцом. Добавление соляной и уксусной кислот привело к еще большему снижению отклика ДМГА.

Снижение отклика ДМГА может быть вызвано химической деструкцией 1,1-ДМГ в ходе протекания конкурирующих реакций, а также замедлением реакции его взаимодействия с ацетоном, вызванным протонированием 1,1-ДМГ и переходом его в ионную форму.



Концентрация ацетона 30 мг/мл, время реакции 10 мин, покрытие 100 мкм ПДМС, время экстракции 1 мин, температура 25 °С

**Рисунок 5** – Влияние добавки кислот и щелочей на отклик ДМГА

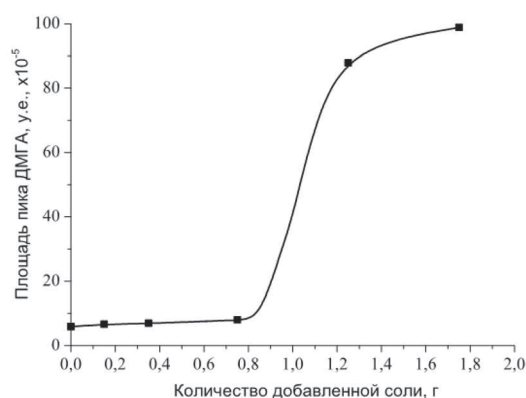
Таким образом, добавление сильных и слабых кислот и щелочей приводит к снижению отклика ДМГА, что может быть вызвано как деструкцией 1,1-ДМГ, так и снижением скорости реакции дериватизации. Добавление кислот и оснований при проведении дериватизации 1,1-диметилгидразина ацетоном является нежелательным.

#### Оптимизация добавки соли

Как известно, добавление сильного электролита к образцу воды позволяет существенно увеличить эффективность ТФМЭ. Наибольшего эффекта возможно добиться для полярных веществ, образующих с водой сильные водородные связи. В качестве добавляемой соли, как правило, используют хлорид натрия.

Согласно полученным данным (рисунок 6), добавление 1,2-1,75 г NaCl привело к почти пятнадцатикратному увеличению отклика ДМГА по сравнению с контрольным образцом. При добавлении соли в количестве 0,75 г и меньше увеличение отклика находилось в пределах погрешности метода.

Таким образом, по результатам данного эксперимента был сделан вывод о том, что для увеличения эффективности ТФМЭ к образцу после дериватизации необходимо добавлять 1,75 г NaCl, что соответствует растворимости данной соли.



Концентрация ацетона 30 мг/мл, время реакции 10 мин, сорбционное покрытие 100 мкм ПДМС, время экстракции 1 мин, температура 25 °С; соль NaCl

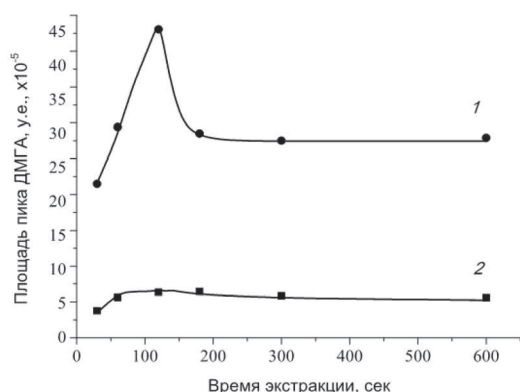
**Рисунок 6** – Влияние добавки соли на отклик ДМГА

#### Оптимизация времени экстракции

Согласно полученным результатам (рисунок 7), увеличение времени экстракции из образцов без добавки соли привело к увеличению отклика ДМГА в первые 120 с, после чего наблюдалось незначительное снижение отклика аналита (в пределах погрешности).

Увеличение времени экстракции из образцов с добавкой соли привело к увеличению отклика ДМГА в первые 120 с, после чего наблюдалось снижение отклика ДМГА и выход на плато при времени экстракции 180 с. Снижение отклика ДМГА можно объяснить усилением конкуренции за место в покрытии с ацетоном, концентрация которого в газовой фазе после добавления соли также резко увеличилась. Небольшое снижение отклика ДМГА при увеличении времени экстракции >180 с в образцах без добавки соли также может быть вызвано конкуренцией ДМГА и ацетона.





Концентрация ацетона 30 мг/мл, время реакции 10 мин, сорбционное покрытие 100 мкм ПДМС, температура 25 °С;  
1 – с добавлением NaCl; 2 – без добавления NaCl

**Рисунок 7** – Результаты эксперимента определению оптимального времени экстракции

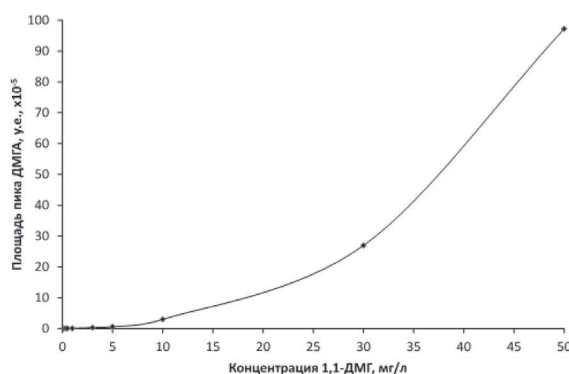
Таким образом, оптимальное время экстракции ДМГА по результатам эксперимента составило 2 мин. Однако необходимо учитывать, что конкуренция ДМГА и ацетона за место в экстракционном покрытии может негативно сказаться на точности и прецизионности методики.

Получение градуировочных графиков зависимости отклика диметилгидразона ацетона от концентрации 1,1-диметилгидразина

Для количественного определения 1,1-ДМГ методом ТФМЭ-ГХ-МС был выбран наиболее простой метод внешнего стандарта. Данный метод требует получения линейных калибровочных зависимостей площади пика от концентрации аналита.

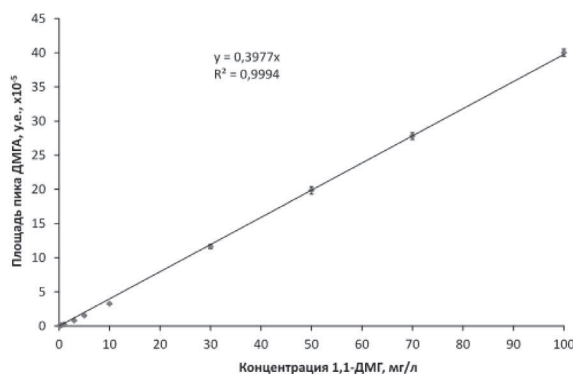
Согласно полученным данным (рисунок 8), при добавке соли в анализируемые калибровочные образцы линейность калибровки не наблюдалась. Согласно полученной зависимости, с уменьшением концентрации ДМГА снижалась эффективность его экстракции. Это может быть вызвано усилением конкуренции за место в покрытии между ацетоном и продуктом дериватизации ДМГА, однако точная причина данного явления неизвестна.

Калибровочная зависимость площади пика ДМГА от концентрации 1,1-ДМГ без добавления соли (рисунок 9) обладает отличной линейностью (таблица 3 2) и может быть использована для количественного определения 1,1-ДМГ.



Концентрация ацетона 30 мг/мл, время реакции 10 мин, добавка NaCl 1,75 г, покрытие 100 мкм ПДМС, время экстракции 2 мин, температура 25 °С

**Рисунок 8** – Зависимость отклика ДМГА от концентрации 1,1-ДМГ (с добавлением NaCl)



Концентрация ацетона 30 мг/мл, время реакции 10 мин, покрытие 100 мкм ПДМС, время экстракции 2 мин, температура 25 °С

**Рисунок 9** – Зависимости отклика ДМГА от концентрации 1,1-ДМГ (без добавления NaCl)

### Расчет предела обнаружения и погрешности

Предел обнаружения 1,1-ДМГ по разработанной методике определяли по результатам анализа калибровочного раствора с минимальной концентрацией 1,1-ДМГ (0,1 мг/л) с использованием отношения сигнал:шум, которое составило 25:1. Для данной методики приемлемое соотношение сигнал:шум составляет 5:1, что соответствует пределу обнаружения 0,02 мг/л.

**Таблица 2** – Характеристики калибровочной зависимости площади пика ДМГА от концентрации 1,1-диметилгидразина в образце воды

Параметр	Значение
Коэффициент аппроксимации $R^2$	0,9994
Тангенс угла наклона, л/мг	0,3977±0,0024
Диапазон концентраций, мг/л	0,1-100
Число параллельных измерений	3

Определение показателей воспроизводимости и точности разработанной методики проводили согласно стандартному методу [21], используя образцы для оценивания. Образцы для оценивания готовили непосредственно перед анализами, растворяя чистый 1,1-ДМГ в дистиллированной воде. Погрешность концентраций образцов для оценивания рассчитывали, используя чистоту 1,1-ДМГ, погрешности всей

использованной мерной посуды и весов. Концентрации образцов для оценивания составляли 0,472±0,011; 4,72±0,11 и 51,5±1,2 мг/л.

Согласно полученным данным (таблица 3), показатель воспроизводимости методики во всем диапазоне концентраций не превышает 7%, а показатель точности – 15%, что является отличным показателем при определении малоустойчивого 1,1-ДМГ.

**Таблица 3** – Показатели воспроизводимости и точности разработанной методики анализа

Поддиапазон концентраций, мг/л	C (ОО), мг/л	Показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО, $\sigma_R$ (%)	Показатель точности методики анализа, $\Delta$ (%)
0,10-1,00	0,472	0,032 (6,9)	0,068 (14,4)
1,00-10,0	4,720	0,123 (2,6)	0,286 (6,1)
10,0-100	51,5	1,520 (2,9)	3,4 (6,6)

#### Апробация и автоматизация методики

Методика была успешно апробирована на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5975C (Agilent, США), оснащенном автосамплером HT280T (НТА, Италия), расположенном в Институте судебной экспертизы по г. Алматы. В полностью автоматическом режиме получена линейная калибровочная зависимость с коэффициентом аппроксимации 0,9995. Единственной стадией, которая не была автоматизирована, является добавление ацетона. Однако автоматизация данной стадии также возможна с использованием современных автосамплеров типа Gerstel MPS Dual Head (Германия).

#### Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено следующее:

- 1) экстракционное покрытие 100 мкм ПДМС обеспечивает наиболее эффективную экстракцию ДМГА из образцов воды после дериватизации;
- 2) увеличение концентрации ацетона в диапазоне 0,5-30 мг/мл приводит к увеличению от-

клика ДМГА. Оптимальная концентрация ацетона составляет 30 мг/мл;

3) оптимальное время реакции 1,1-диметилгидразина с ацетоном составляет 10 мин;

4) добавление сильных и слабых кислот и щелочей приводит к снижению отклика ДМГА, что может быть вызвано как деструкцией 1,1-ДМГ, так и снижением скорости реакции дериватизации;

5) оптимальное время экстракции диметилгидразона ацетона составляет 2 мин;

6) добавка соли позволяет увеличить отклик диметилгидразона ацетона, однако делает невозможным количественное определение 1,1-диметилгидразина из-за увеличения давления паров ацетона в газовой фазе над образцом;

7) градуировочный график зависимости отклика диметилгидразона ацетона от концентрации 1,1-диметилгидразина при оптимизированных параметрах линейный в диапазоне концентраций 0,1-100 мг/л и может быть использован для количественного определения 1,1-диметилгидразина в воде;

8) предел обнаружения 1,1-ДМГ согласно разработанной методике составляет 0,02 мг/л, что соответствует соотношению сигнал:шум 5:1 для пика диметилгидразона ацетона;

9) показатель воспроизводимости методики во всем диапазоне концентраций не превышает 7%, а показатель точности – 15%.

Разработанная методика является очень простой, недорогой, точной, автоматизируемой и может быть рекомендована для внедрения в лабораториях, осуществляющих экологический мониторинг в районах падения ракет-носителей.

### Благодарности

*Работа выполнена в рамках проекта «Разработка методических основ контроля органических экотоксикантов в Республике Казахстан с применением методов зеленой аналитической химии» и Ph.D. проекта Абилева М.Б. при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан. Авторы благодарят лабораторию химических и биологических исследований Института судебной экспертизы по г. Алматы за помощь с организацией эксперимента по апробации и автоматизации разработанной методики.*

### Литература

- 1 Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. – 1994. – №9. – С.110-120.
- 2 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Ye. – A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // Environmental Health Insights. – 2008. – No.1. – P.11-20.
- 3 Кенесов Б.Н. Система аналитического контроля объектов окружающей среды на местах проливов гидразиновых ракетных топлив // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – №3. – С.403-406.
- 4 Самсонов Д.П., Борновалова Г.В., Первунина Р.И., Жирюхина Н.П. Хромато-масс-спектрометрическое определение N,N-диметилгидразина в почве // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т.53, №2. – С.191-194.
- 5 Савчук С.А., Бродский Е.С., Формановский А.А., Руденко Б.А. Определение 1,1-диметилгидразина в почве методом капиллярной газовой хроматографии с селективным детектированием // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т.53, №7. – С.759-763.
- 6 Denisov A.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine by reversed-phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection as a derivative with 4-nitrobenzaldehyde // Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – Vol.-59. – P.452-456.
- 7 Кенесов Б.Н., Калугина С.М., Алимжанова М.Б., Байматова Н.Х., Батырбекова С.Е. Разработка методик определения 1,1-диметилгидразина в воде, почве и растениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2007. – №5(49). – С.73-77.
- 8 Diekmann J., Biefel C., Rustemeier K. Analysis of cigarette mainstream smoke for 1,1-dimethylhydrazine and vinyl acetate by gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Chromatographic Science. – 2002. – Vol.40, Is.9 P. 509-514.
- 9 An Z., Li P., Zhang X., Liu L. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC-MS/MS // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. – 2014. – Vol.37, Is.9. – P.1212-1225.
- 10 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 // International Journal of Environmental Analytical Chemistry – 2005. – Vol. 85, Is. 14. – P. 1089-1100. DOI: 10.1080/03067310500191454
- 11 Kosyakov D.S., Ul'yanovskii 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 // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2014. Vol.94. – P.1254-1263.
- 12 Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: // Talanta. – 2012. – Vol.102. – P. 93-100.
- 13 Pawliszyn J. Solid phase microextraction: Theory and practice. – Wiley-VCH, Inc., New York, NY, 1997. – 247 p. ISBN 0471190349
- 14 Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Vol.674. – P.32-39.
- 15 Kenesov 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 // Science of the Total Environment. – 2012. – Vol. 427-428. – P. 78-85.
- 16 Предварительный патент № 10232 РК. Способ определения 1,1-диметилгидразина / Ергожин Е.Е., Соломин В.А., Ляпунов В.В. – Оpub. 14.01.2000; Бюл. №1.
- 17 Paramonov S.A., Ul'yanov A.V., Buryak A.K. Isothiocyanates as derivatization reagents in the determination of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography coupled with mass spectrometry // Russian Chemical Bulletin. – 2010. – Vol.59, Is.3. – P.528-532.
- 18 Smirnov R.S., Smolenkov A.D., Bolotnik T.A., Shpigun O.A. Precolumnderivatization with glyoxal as a new approach to the highly sensitive HPLC-UV determination of unsymmetrical dimethylhydrazine // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol 68,

Is.9. – P.837-844.

19 Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Smirnov R.S., Chernobrovkin M.G., Shpigun O.A. A sensitive chromatographic determination of hydrazines by naphthalene-2,3-dialdehyde derivatization // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol.93, Is.12. – P.1286-1295.

20 Kenessov B.N., Sailaukhanuly Y., Koziel J., Carlsen L., Nauryzbayev M. GC-MS and GC-NPD determination of formaldehyde dimethylhydrazone in water using SPME // *Chromatographia*. 2011. – Vol.73. – P.123-128.

21 РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Введен 01.09.2012. – Стандартиформ, М., 2012. – 125 с.

#### References

- 1 Kassimov NS, Grebenyuk VB, Koroleva TV, Proskuryakov YV (1994) *Pochvovedeniye* 9:110-120. (In Russian).
- 2 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY (2008) *Environmental Health Insights* 1:11-20.
- 3 Kenessov BN (2010) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 3:403-406. (In Russian)
- 4 Samsonov DP, Bornovalova GV, Pervunina RI, Zhiryukhina NP (1998) *J Anal Chem+* 53:169-172. (In Russian).
- 5 Savchuk SA, Brodskiy YS, Formanovskiy AA, Rudenko BA (1998) *J Anal Chem+* 53:668-671. (In Russian).
- 6 Denisov AA, Smolenkov AD, Shpigun OA (2004) *J Anal Chem+* 59:452-456.
- 7 Kenessov BN, Kalugina SM, Alimzhanova MB, Baimatova N, Batyrbekova SY (2007) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 5:73-77. (In Russian).
- 8 Diekmann J, Biefel C, Rustemeier K (2002) *J Chromatogr Sci.* 40:509-514.
- 9 An Z, Li P, Zhang X, Liu L (2014) *J Liq Chromatogr R T.* 37:1212-1225.
- 10 Smolenkov AD, Krechetov PP, Pirogov AV, Koroleva TV, Bendryshev AA, Shpigun OA, Martynova MM (2005) *Int J Environ An Ch* 85:1089-1100.
- 11 Kosyakov DS, Ulyanovskii NV, Bogolitsyn KG, Shpigun OA (2014) *Int J Environ An Ch* 94:1254-1263.
- 12 Smolenkov AD, Shpigun OA (2012) *Talanta* 102:93-100.
- 13 Pawliszyn J. (1997) *Solid phase microextraction: Theory and practice*. Wiley-VCH, Inc., USA. ISBN 0471190349
- 14 Kenessov BN, Koziel JA, Grotenhuis T, Carlsen L (2010) *Chim Acta.* 674:32-39.
- 15 Kenessov B, Alimzhanova M, Sailaukhanuly Y, Baimatova N, Abilev M, Batyrbekova S, Carlsen L, Tulegenov A, Nauryzbayev M (2012) *Sci Total Environ* 427-428:78-85.
- 16 YergozhinYeYe, Solomin VA, Lyapunov VV, Tsukerman VG (2000) A method for determination of 1,1-dimethylhydrazine [Metodopredeleniya 1,1-dimetilgidrazina]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan No. 10232 [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan Nomer 10232]. (In Russian)
- 17 Paramonov SA, Ulyanov AV, Buryak AK (2010) *Russ Chem B+* 59:528-532.
- 18 Smirnov RS, Smolenkov AD, Bolotnik TA, Shpigun OA (2013) *J Anal Chem+* 68:837-844.
- 19 Smolenkov AD, Chernobrovkina AV, Smirnov RS, Chernobrovkin MG, Shpigun OA (2013) *Int, J Environ An Ch* 93:1286-1295.
- 20 Kenessov BN, Sailaukhanuly Y, Koziel J, Carlsen L, Nauryzbayev M (2011) *Chromatographia* 73:123-128.
- 21 РМГ 61-2010. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation [GSI. Pokazatelitochnosti, pravilnosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody i otsenki]. Moscow, Russia, 2012. (In Russian)