

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОЧВАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ В СОЧЕТАНИИ С ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ**

Осуществлена идентификация летучих производных несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в почвах различного типа с использованием метода твердофазной экстракции в сочетании с газовой хроматографией/масс-спектрометрией (ТФМЭ/ГХ/МС). Показана высокая эффективность использования метода ТФМЭ/ГХ/МС для анализа образцов, загрязненных НДМГ.

В результате проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного НДМГ при штатных и аварийных падениях РН «Протон» в Центральном Казахстане объекты окружающей среды испытывают существенные нагрузки [1].

Как показали результаты исследований, НДМГ, попадая в окружающую среду, образует

большое количество производных. В связи с этим процессы трансформации НДМГ в окружающей среде стали объектом пристального внимания исследователей. Из всех используемых методов исследования хромато-масс-спектрометрические методы обеспечивают наибольшую селективность, информативность и достоверность при

идентификации продуктов трансформации НДМГ [2-6].

Также не меньшую роль при исследовании продуктов трансформации НДМГ играет пробоподготовка. Используемые в настоящее время варианты пробоподготовки имели ряд недостатков, из которых можно отметить недостаточную степень концентрирования, а также вероятность протекания химических реакций, что приводило к существенному искажению данных и недостаточной чувствительности метода.

В работе [7] при определении продуктов трансформации НДМГ при пробоподготовке впервые использовали метод парофазной экстракции (ПФЭ) в сочетании с ГХ/МС, который позволил идентифицировать более 15 метаболитов НДМГ в почвах с достаточно высокой чувствительностью.

Однако, несмотря на значительный прогресс в области изучения процессов трансформации НДМГ и образующихся в ходе нее продуктов, чувствительность, избирательность и селективность большинства методов пробоподготовки все еще недостаточна для получения наиболее полной картины по образующимся продуктам.

Среди используемых в настоящее время при определении органических загрязнителей в объектах окружающей среды методов пробоподготовки наибольшую чувствительность способны обеспечить лишь методы продувки и улавливания (Purge and Trap) и ТФМЭ. Оба этих метода позволяют достичь пределов обнаружения на уровне 1 ppt [8], однако наиболее популярным и, как следствие, широко используемым является метод ТФМЭ, что вызвано простотой его аппаратного оформления, гибкостью, универсальностью, экспрессностью и др.

Целью данной работы было детектировать продукты трансформации НДМГ в почвах с использованием метода ТФМЭ/ГХ/МС и оценить возможности его применения для анализа объектов окружающей среды, загрязненных токсичными компонентами ракетного топлива на основе НДМГ.

### Экспериментальная часть

*Реактивы и оборудование.* Несимметричный диметилгидразин 98% (Институт прикладной химии РАН, РФ), гелий марки «А» (Оренбург, РФ), виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрачистыми силиконовыми прокладками, микрошприц 10 мкл (Agilent), микрошприц

10 мкл (Hamilton), газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосамплером CTC Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью проведения твердофазной микроэкстракции и станцией кондиционирования волокон.

*Методика хроматографирования.* Для хроматографирования использовали следующие параметры: температура устройства для ввода пробы 250°C, режим ввода пробы – без деления потока, колонка HP-INNOWAX 30м x 0,25мм, толщина пленки 0,25 мкм, скорость газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин (постоянный поток), температура хроматографирования 40°C – 5 минут, 10°C/мин нагрев до 100°C – 7 минут, температура интерфейса МСД 240°C. Режим детектирования – полный ионный ток в диапазоне массовых чисел  $m/z$  10-170. Идентификацию соединений проводили с использованием библиотек масс-спектров Wiley 7<sup>th</sup> edition и NIST<sup>05</sup> (общее количество спектров – более 550 тыс.). Для интегрирования хроматограмм использовали ChemStation интегратор, вручную настроенный на наибольшую чувствительность.

*Методика твердофазной микроэкстракции.* Экстракцию НДМГ и его производных из почвы проводили в газовой фазе при температуре 50°C, скорости вращения инкубатора – 250 об/мин, времени инкубации 20 минут. Анализируемые вещества десорбировали в испарителе газового хроматографа при температуре 250°C в течение 30 с. Волокно кондиционировали при температуре 250°C в потоке гелия перед процессом экстракции 1 минуту и после стадии десорбции 20 минут. Для анализа использовали сорбционное волокно на основе полидиметилсилоксана/дивинил-бензола толщиной пленки 65 мкм.

### Результаты и их обсуждение

Для эксперимента использовали 2 образца почв, один из которых был искусственно загрязнен в лабораторных условиях (О-1), а второй являлся реальным образцом с места падения РН «Протон» (О-2).

Почвенные образцы массой 5 г помещали в виалы объемом 20 мл, закрывали крышками, в чистый образец вводили 5 мкл НДМГ, выдерживали в течение 7 суток, после чего анализировали методом ТФМЭ/ГХ/МС. Ввиду того, что сор-

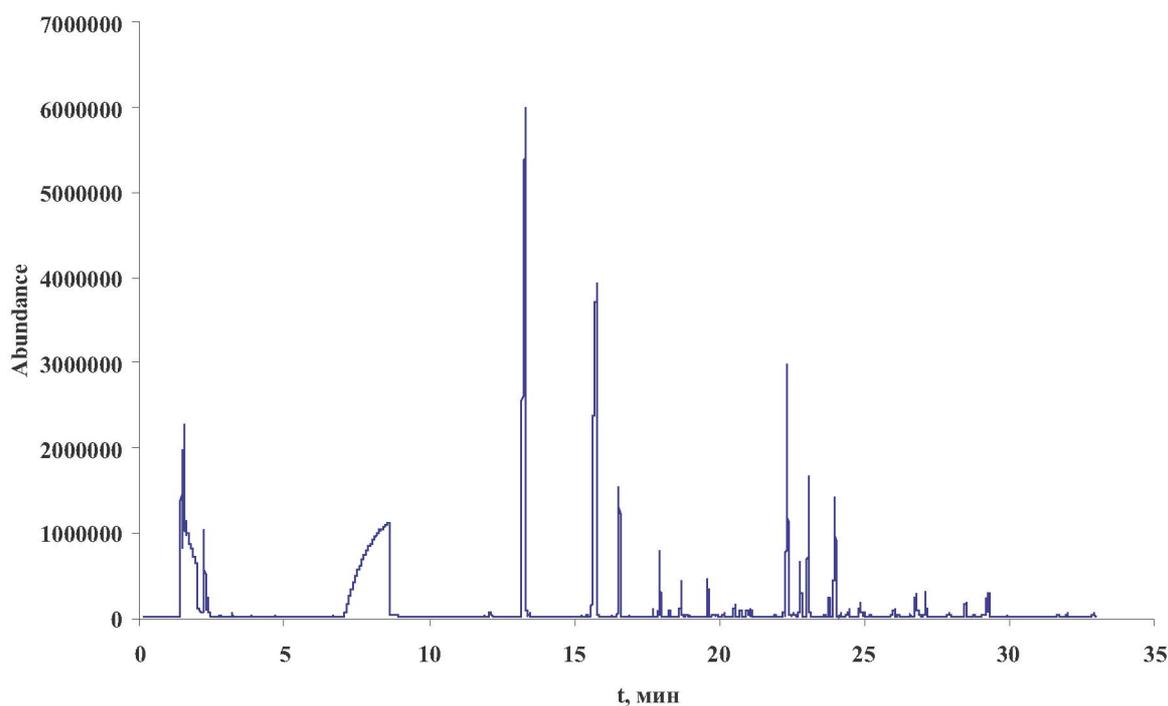


Рис. 1. Хроматограмма образца О-2

бционное волокно, силиконовые прокладки и незагрязненная почва также могут давать определенные пики, которые не относятся к продуктам трансформации НДМГ, был также приготовлен образец незагрязненной почвы и получена его хроматограмма.

В результате эксперимента были зарегистрированы три хромато-граммы. Хроматограмма образца О-2 показана на рис. 1.

Для идентификации производных НДМГ, все полученные масс-спектры были проанализированы с использованием имеющихся библиотек. Результаты анализа образцов О-1 и О-2 представлены в таблицах 1 и 2, соответственно. При анализе хроматограммы образца О-1 был детектирован 21 метаболит НДМГ, из которых были точно идентифицированы 19, а при анализе хроматограммы образца О-2 – 30 метаболитов, из которых идентифицированы 23.

В образце О-1 из идентифицированных соединений наибольшая площадь пика была зафиксирована у пиков диметилгидразона формальдегида ( $10,6 \times 10^6$ ), тетраметилтетразена ( $10,4 \times 10^6$ ) и 1-метил-1Н-пиразола ( $7,66 \times 10^6$ ).

В образце О-2 из идентифицированных соединений наибольшая площадь пика была зафиксирована у пиков диметиламиноацетонитрила

( $373,2 \times 10^6$ ), диметилформаида ( $288,9 \times 10^6$ ) и 1-метил-1Н-1,2,4-триазола ( $111,3 \times 10^6$ ).

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности используемого в данной работе метода, за счет чего были детектированы несколько ранее неизвестных метаболитов НДМГ, таких как диметилцианамид, некоторые пиразолы, метилформаид и др. Дополнительно необходимо провести обработку и расшифровку масс-спектров неидентифицированных соединений, обнаруженных в исследованных образцах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлены ранее неизвестные продукты трансформации НДМГ. Также были обнаружены несколько производных НДМГ, которые не удалось идентифицировать с использованием имеющихся в наличии библиотек масс-спектров.

В работе показано, что метод твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ/МС является очень чувствительным и селективным по отношению к метаболитам НДМГ. При дополнительной оптимизации метода, а именно условий экстракции, для метаболитов НДМГ могут быть достигнуты пределы обнаружения на уровне 0,1 ppb и ниже, недостижимые для других используемых в настоящий момент методов.

Таблица 1- Результаты обработки хроматограммы образца почвы, искусственно загрязненного НДМГ

Соединение	CAS Number	Время удерживания	Площадь пика, млн.
Триметиламин	75-50-3	1,53	0,29 (m/z 58)
Диметиламин	124-40-3	2,51	0,43 (m/z 44)
Метанол	67-56-1	3,16	0,29 (m/z 31)
Тетраметилгидразин	6415-12-9	2,30	0,1 (m/z 88)
Диметилгидразон формальдегида	2035-89-4	3,06	10,6
Диметилгидразон ацетальдегида	7422-90-4	4,285	4,05
1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	6130-87-6	9,19	10,4
Неидентифицированное соединение	-	11,475	23,8
Неидентифицированное соединение	-	12,213	1,79
Диметиламиноацетонитрил	926-64-7	13,165	6,52
1-Метил-1Н-пиразол	930-36-9	13,42	7,66
3-Метилпиридин	108-99-6	14,48	1,27
1,5-Диметил-1Н-пиразол	694-31-5	14,95	4,28
N-Нитрозодиметиламин	62-75-9	15,41	2,74
1,4-Диметилпиразол	1072-68-0	16,246	1,37
1-Метил-2-амино-1Н-имидазол	6646-51-1	19,75	0,43
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	6086-21-1	22,30	1,53
Бензонитрил	100-47-0	22,96	6,61
1-Формил-2,2-диметилгидразин	3298-49-5	23,94	1,68
Этандиаль, бис-диметилгидразон	26757-28-8	27,725	3,56
1-Метил-2-амино-1Н-имидазол	6646-51-1	31,69	2,63

Таблица 2. Результаты обработки хроматограммы образца почвы, загрязненного НДМГ в результате пролива топлива

Соединение	CAS Number	Время удерживания	Площадь пика, млн.
Триметиламин	75-50-3	1,53	9,3 (m/z 58)
Диметиламин	124-40-3	2,51	0,43 (m/z 44)
Тетраметилгидразин	6415-12-9	2,30	1,25 (m/z 88)
Диметилгидразон формальдегида	2035-89-4	3,06	0,17
2,2'-Оксибис-N,N-диметилэтанамин	3033-62-3	6,67	0,74
N,N-Диэтилацетамид	685-91-6	12,066	3,4
Диметиламиноацетонитрил	926-64-7	13,165	373
1-Метил-1Н-пиразол	930-36-9	13,46	1,63
N-Нитрозодиметиламин	62-75-9	15,44	0,94
N,N-Диметилформамид	68-12-2	15,76	289
1,4-Диметилпиразол	1072-68-0	16,288	0,52
Диметилцианамид	1467-79-4	16,5	48,1
N,N-Диметилацетамид	127-19-5	17,7	3,1
3-Этил-3-метил-2,5-пирролидиндион	77-67-8	17,85	2,05
Неидентифицированное соединение	-	17,94	22,6
Неидентифицированное соединение	-	18,27	2,09
Неидентифицированное соединение	-	18,67	12,4
Неидентифицированное соединение	-	19,6	11,5
Уксусная кислота	64-19-7	19,75	2,0
2-Метил-[1,3,4]-оксадиазол	3451-51-2	19,9	1,4
[1,3,4]-Оксадиазол	-	20,52	4,67
1,3-диметил-2,4(1Н,3Н)-дигидропиримидиндион	4874-13-9	20,73	2,21
Неидентифицированное соединение	-	21,09	2,44
N,N-Диметил-1,2-этанdiamин	108-00-9	22,21	1,54
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	6086-21-1	22,30	111
N-Метилформамид	123-39-7	23,78	7,37
Неидентифицированное соединение	-	23,99	51,1
4-Метил-4Н-1,2,4-триазол	10570-40-8	24,48	3,13
Неидентифицированное соединение	-	24,84	6,1
N-Этилиден-1-пиридинамин	75267-99-1	24,97	1,64

Автор благодарит профессора Jacek Koziel (Department of Civil, Construction and Environmental Engineering, Iowa State University, Iowa, USA) за консультации при проведении эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскураков Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. – 1994. – №9. – С. 110-120.
2. Kenessov B., Bатырбекова S., Наурызбайев M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS Determination of 1-Methyl-1H-1,2,4-triazole in Soils Affected by Rocket Fuel Spills in Central Kazakhstan // Chromatographia. – 2008. – N. 5-6 (67). – P. 421-424.
3. Бурак А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс спектрометрии // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1(2). – С.147-152.
4. Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Исследование форм существования несимметричного диметилгидразина в почвах методами ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС // Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». – Москва-Клязьма, 2007. – С.44.
5. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. Достоверная идентификация продуктов разложения несимметричного диметилгидразина // Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». – Москва-Клязьма, 2008. – С. 36.
6. Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // Intern. J. of Env. An. Chem. – 2007. – Vol. 87(5). – P.351-359.
7. Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2008. – №5 (371). – С.48-53.
8. Pawliszyn J. Solid phase microextraction: Theory and practice. – Wiley-VCH, Inc., 1997.

## Резюме

Әртүрлі топырақ түрлерінен симметриялы емес диметилгидразиннің (СЕДМГ) ұшқыш туындылары масс-спектрометрлі/газды хроматография және қатты фаза-лы микроэкстракция (МС/ГХ/ҚФМЭ) әдісімен анықталды. СЕДМГ-мен ластанған топырақ үлгілерін анализдеуде МС/ГХ/ҚФМЭ әдісін қолданудың жоғары эффективтілігі көрсетілді.

## Summary

Identification of volatile and semivolatile metabolites of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) was performed using the method of solid phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric detection (SPME-GC-MS). High efficiency of use of SPME-GC-MS method for analysis of samples polluted with UDMH was shown.

Центр физико-химических методов исследования и анализа  
Казахского национального  
университета им. аль-Фараби Поступила 19.03.2009 г.