



Аналитические возможности жидкостного хроматографа «МаэстроВЭЖХ» с амперометрическим детектором на примере определения компонентов ракетного топлива в природных водах согласно МВИ № 57-05.

Яшин А. Я. к. х. н., ведущий инженер отдела исследований и разработок, ООО Интерлаб, Россия, Москва

Ключевые слова

Жидкостная хроматография, гептил, гидразин, тетраметилтетразен, амперометрический детектор

Резюме

Показаны аналитические возможности МаэстроВЭЖХ для определения 1,1-диметилгидразина и тетраметилтетразен в природных водах согласно МВИ № 57-05 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина, гидразина, метилгидразина и тетраметилтетразена в образцах природных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием».

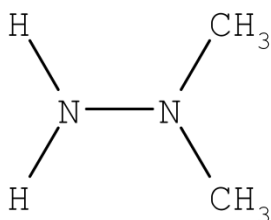
Введение

1,1-диметилгидразин (**НДМГ**) - известный под названием «гептил», является эффективным топливом, широко применяемым в ракетно-космических системах. Среди разных видов ракетного топлива наибольшую экологическую опасность представляют именно НДМГ - высокотоксичное вещество, относящееся к веществам первого класса опасности, а также его производные. НДМГ попадает в природную среду с отделяющимися ступенями ракет, либо при аварийных разливах топлива. НДМГ относится к группе канцерогенных и мутагенных веществ, установлено его токсическое воздействие на печень, нервную и иммунную системы человека. В настоящее время норматив содержания НДМГ в природных водах составляет 0.5 (ПДК) мкг/л.

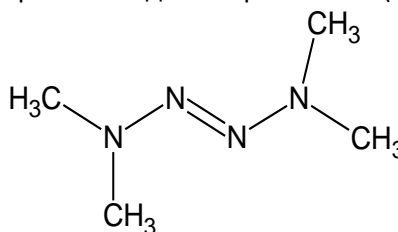
Среди факторов негативного экологического воздействия НДМГ также является его способность к образованию широкого спектра продуктов разложения в объектах окружающей среды. К известным продуктам окисления НДМГ относятся: диметиламин, диметилгидразон формальдегида, тетраметилтетразен (**ТМТ**) (ПДК 1 мкг/л), тетраметилгидразин, нитрозодиметиламин, формальдегид и др. В водных растворах все эти соединения также способны к реакциям окисления химической и биологической природы.

Жесткие требования к контролю содержания НДМГ и продуктов его разложения в природных объектах вызывают необходимость создания достаточно чувствительных и экспрессных методов его определения в природных объектах. Наиболее чувствительной на данный момент методикой определения НДМГ является метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. Ни один из других методов (кроме МС) не обеспечивает требуемой чувствительности. Метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием обладает такими достоинствами как высокая селективность, чувствительность, экспрессность, дешевизна. Кроме того, метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием - прямой метод определения, без дериватизации, позволяет определять НДМГ и продукты его разложения непосредственно прямым вводом в хроматограф без каких-либо дополнительных манипуляций с пределом обнаружения.

Сотрудниками кафедры аналитической химии МГУ имени М.В.Ломоносова разработана методика определения гидразинов, НДМГ, ТМТ в природных водах с использованием амперометрического детектора: МВИ № 57-05 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина, гидразина, метилгидразина и тетраметилтетразена в образцах природных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. (ФР.1.31.2008.04405)».



НДМГ



ТМТ

Экспериментальная часть

Для анализа использовали чистые вещества:

ГСО НДМГ (ЭАА «Экоаналитика»)

ГСО ТМТ (ЭАА «Экоаналитика»)

Ацетонитрил для ВЭЖХ;

Инструменты:

Жидкостный хроматограф «МаэстроВЭЖХ» с амперометрическим детектором

Колонка Катионообменная колонка 4x100 мм, 10 мкм (ЭАА «Экоаналитика»)

Скорость потока 1 мл/мин

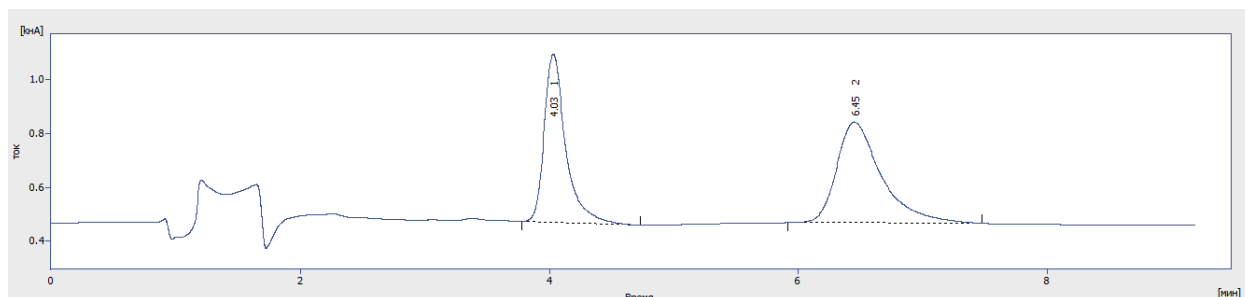
Подвижная фаза: А – Ацетонитрил : В – аммонийно-ацетатный буферный раствор с pH 5.4 (ЭАА «Экоаналитика»), А:В (20:80)

Вводимый объем: 50 мкл

Результаты и обсуждения

В данной работе для разделения НДМГ использовали колонку и компоненты элюента производства ЭАА «Экоаналитика», которые рекомендованы МВИ № 57-05 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина, гидразина, метилгидразина и тетраметилтетрацена в образцах природных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием».

Ниже приведены типичные хроматограммы разделения НДМГ и ТМТ, а также метрологические характеристики.



Наложение пяти хроматограмм разделения НДМГ и ТМТ

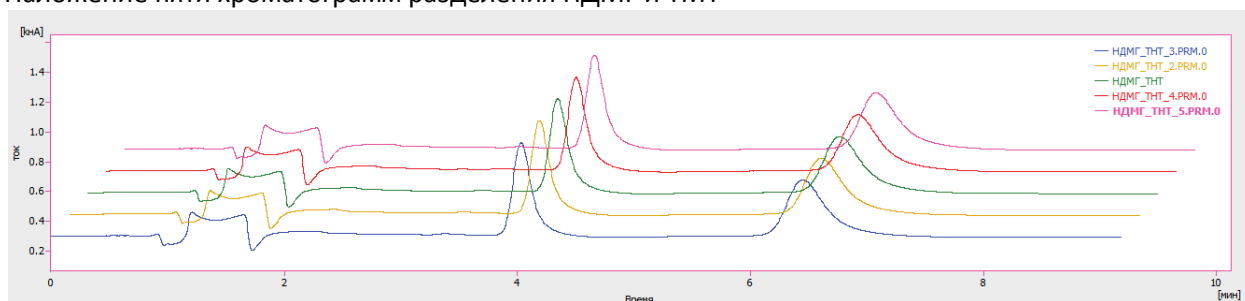


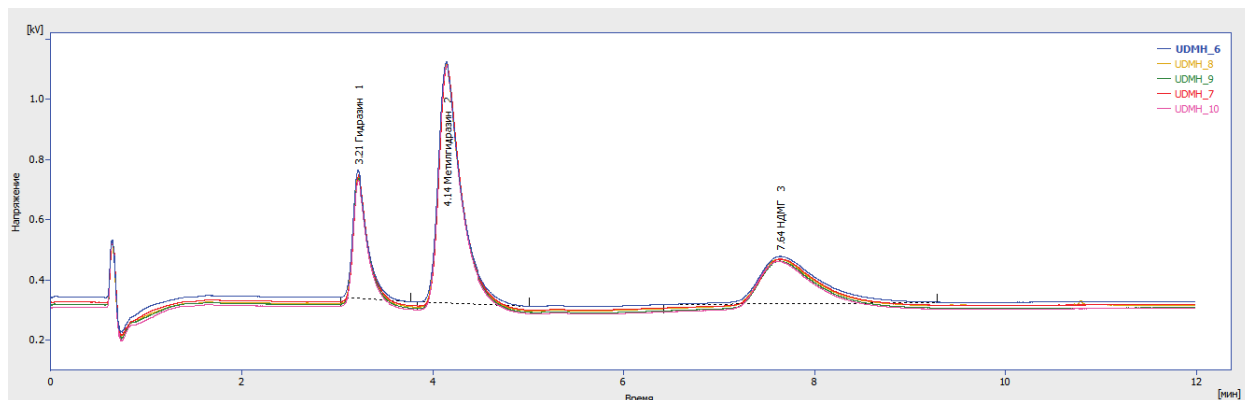
Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – НДМГ)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	4.033	7458.269	625.551
СКО %	0.1	0.77	0.13
1	4.03	7472.253	625.629
2	4.033	7358.147	624.228
3	4.03	7472.253	625.629
4	4.033	7502.335	626.302
5	4.033	7486.357	625.966

Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – ТМТ)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	6.454	9579.678	377.561
СКО %	0.1	0.84	0.2
1	6.454	9514.472	376.771
2	6.45	9501.557	377.332
3	6.454	9550.851	376.995
4	6.45	9666.17	378.357
5	6.454	9665.339	378.349

Для разделения гидразина, метилгидразина, НДМГ (по 5 ПДК) использовали элюент: А – Ацетонитрил : В – аммонийно-ацетатный буферный раствор с рН 5.4 (ЭАА «Экоаналитика»), А:В (2:98). Ниже приведены типичные хроматограммы разделения НДМГ и ТМТ, а также метрологические характеристики.



Наложение пяти хроматограмм

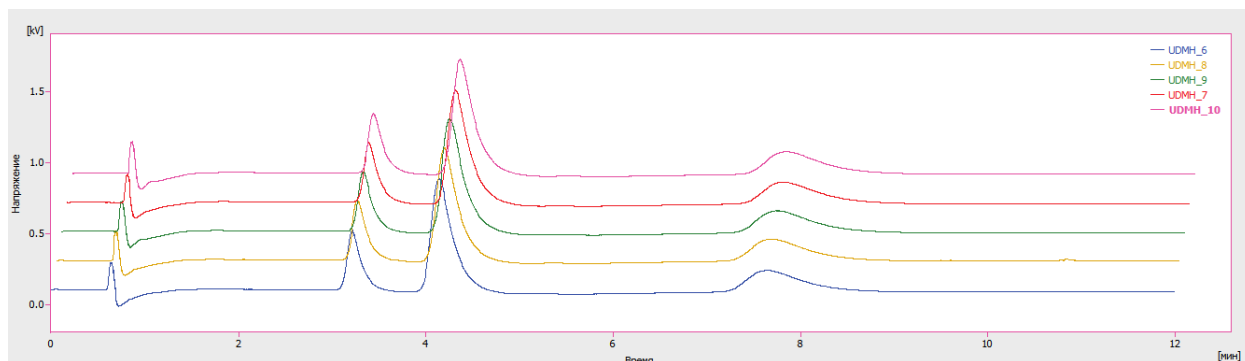


Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – Гидразин)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	3.218	4579.025	423.005
СКО %	0.08	0.26	0.48
1	3.215	4559.645	425.499
2	3.218	4580.446	423.554
3	3.218	4589.045	421.442
4	3.222	4577.037	424.03
5	3.218	4588.952	420.499

Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – Метилгидразин)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	4.145	13515.095	807.943
СКО %	0.13	0.81	0.53
1	4.144	13375.49	802.095
2	4.137	13535.593	808.369
3	4.145	13571.671	809.072
4	4.151	13440.136	806.257
5	4.148	13652.583	813.923

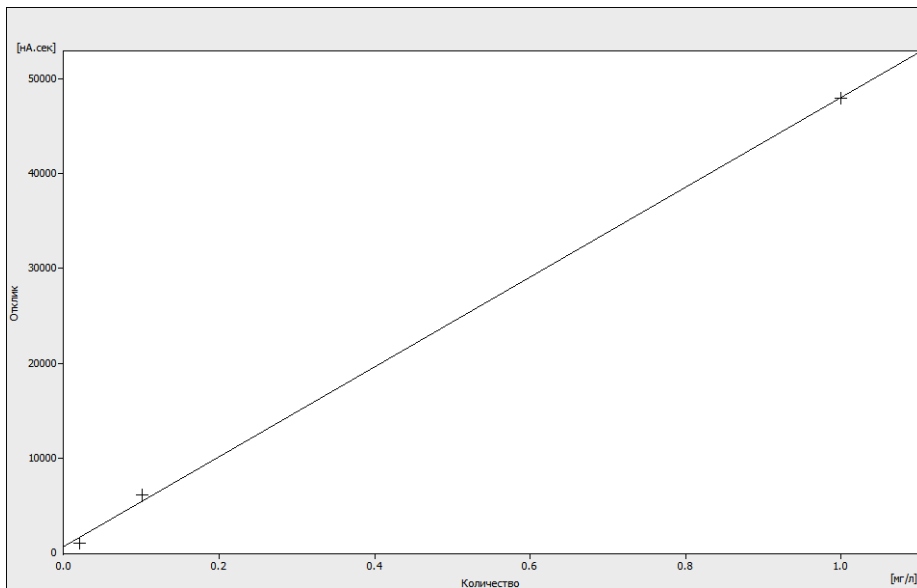
Таблица параметров для проверки стабильности системы (для компонента – НДМГ)

Хроматограмма	Время удерживания [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]
Среднее значение	7.641	6785.619	158.336
СКО %	0.12	1.33	0.97
1	7.642	6934.941	157.097
2	7.65	6757.538	157.939
3	7.644	6795.631	159.025
4	7.644	6739.157	156.974
5	7.625	6700.83	160.647

Для определения НДМГ и ТМТ в природных водах построены градуировочные графики:

НДМГ

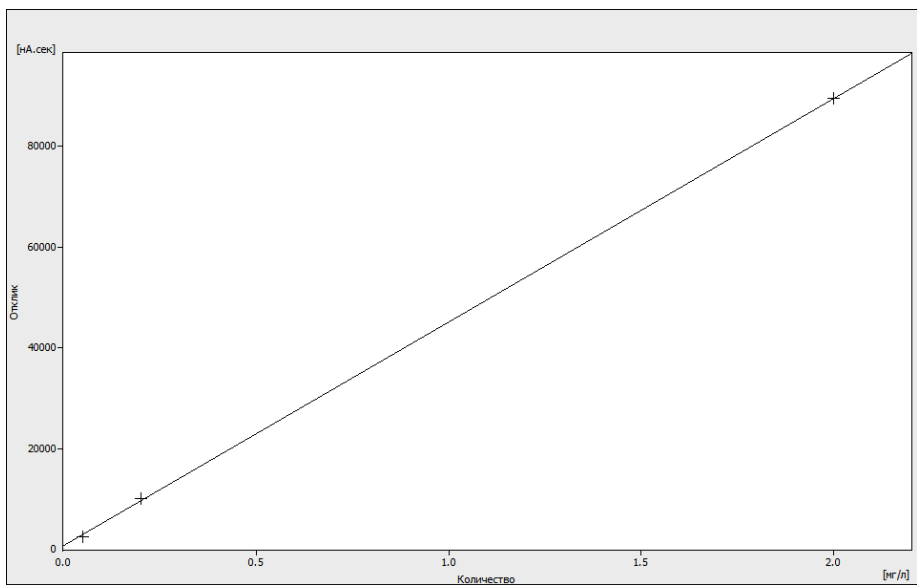
Отклик	Количество, мг/л
1022.3607	0.02
6107.442	0.1
47989.5597	1



Уравнение градуировочного графика $Y = 47348.36072 * X + 696.39947$
Коэфф. корреляции 0.9996816

ТМТ

Отклик	Количество, мг/л
2532.2534	0.05
10057.7169	0.2
89422.7438	2

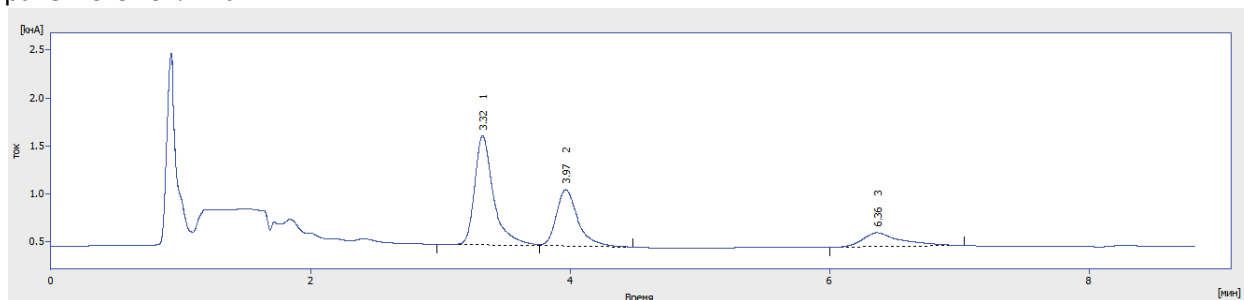


Уравнение градуировочного графика $Y = 44362.67858 * X + 732.22909$
Коэфф. корреляции 0.9999589

Расчетный предел детектирования (ПД) по НДМГ составил $2,1 \cdot 10^{-10}$ г/мл (0,5 ПДК)
Расчетный предел детектирования (ПД) по ТМТ составил $5,1 \cdot 10^{-10}$ г/мл (0,5 ПДК)

Отбор проб и подготовку прибора к определению массовой концентрации НДМГ и ТМТ осуществляли в соответствии с п.п.8.2, 8. МВИ № 57-05

Ниже приведена хроматограмма пробы воды из водоема, расположенного около места разлива ракетного топлива:



	Время уд. [мин]	Площадь [нА.сек]	Высота [нА]	Количество [мг/л]	Название вещества
1	3.324	11514.183	1139.915	-	метилгидразин
2	3.965	6808.425	587.497	0.129	НДМГ
3	6.365	3005.864	145.686	0.051	ТМТ

Выводы

Жидкостный хроматограф «МаэстроВЭЖХ» с амперометрическим детектором позволяет определять НДМГ и ТМТ непосредственно прямым вводом в хроматограф (без дериватизации) на уровне 0,5 ПДК. Жидкостный хроматограф «МаэстроВЭЖХ» с амперометрическим детектором можно рекомендовать «Центрам экологического мониторинга» РФ и Казахстана для экологического контроля объектов окружающей среды в районах эксплуатации, хранения и уничтожения ракетно-космической техники.

За дополнительной информацией обращайтесь в компанию Интерлаб

Московская обл., Красногорский р-н, д.
Гаврилково, ЭЖК Эдем, квартал 5, д.12
т. (495) 788-09-83, ф. (495) 755-77-61
www.interlab.ru
e-mail: interlab@interlab.ru

Екатеринбург:
т. (343) 379-57-33,
ф. (343) 379-57-34
e-mail: ural@interlab.ru

Новосибирск:
т. (913)783-12-31
e-mail: zverevav@interlab.ru

Санкт Петербург:
т/ф. (812)643-14-23
e-mail: spb@interlab.ru