

ХРОМАТОГРАФИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

*О.А. Шпигун, А.Д. Смоленков, А.В. Пирогов
Химический факультет МГУ, кафедра аналитической химии*

Гидразин, метилгидразин (МГ) и 1,1-диметилгидразин (1,1-ДМГ) зарекомендовали себя как наиболее эффективные высокоэнергетические ракетные топлива. Задачей современной аналитической химии является разработка методик определения гидразинов, поскольку они санитарно-токсикологическому критерию вредности к веществам 1-го класса опасности. Тенденции развития хроматографических методов, когда первоначально широкое применение получила газовая хроматография, обусловили разработку газохроматографических методик определения гидразина и 1,1-диметилгидразина, а также их производных гидразида малеиновой кислоты и диметилгидразида янтарной кислоты (даминозид), используемых как регуляторы роста растений. Помимо бензальдегидов при газохроматографическом определении гидразинов используют для дериватизации ацетон и пентафторбензоилхлорид.

С развитием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) также были предложены методики, основанные на предварительной дериватизации гидразинов бензальдегидами или 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном (дБФЗ). Образующиеся гидрофобные производные хорошо удерживаются на гидрофобизованном силикагеле в отличие от гидразинов, а наличие ароматических фрагментов обеспечивает возможность применения спектрофотометрического детектирования (СФД). В лаборатории хроматографии предложено определять 1,1-ДМГ в виде производного с 4-нитроБА. Однако в дальнейшем показано, что для хроматографического определения гидразинов более предпочтительны диальдегиды, чем ароматические альдегиды.

Глиоксаль (ГО) по сравнению с традиционными ароматическими альдегидами обладает большей карбонильной активностью, высокой растворимостью в воде и возможностью создания большого избытка реагента, а также широкой доступностью и низкой токсичностью. Методика с предварительной дериватизацией ГО более чувствительна по сравнению с применением 4-нитроБА и позволяет определять 1,1-ДМГ в природных водах от ПДК для вод рыбохозяйственного назначения (0.5 мкг/л) без применения предварительного концентрирования методом ВЭЖХ-СФД. Нижние границы определения МГ и гидроксиэтилгидразина в воде составили 1.0 и 1.4 мкг/л соответственно.

Для определения 0.1 – 5000 мкг/л гидразина и ММГ предложено использовать дериватизацию с 2,3-нафталиндиальдегидом (НДА) и последующее хроматографирование пробы в варианте ОФ ВЭЖХ с флуоресцентным детектором (ФЛД). Реакция селективна к гидразинам и экспрессна (завершается при pH 8-9 в течение нескольких минут). Поскольку 1,1-ДМГ образует нефлуоресцирующее производное, при сочетании спектрофотометрического и флуориметрического детектирования возможно одновременное определение гидразина, МГ и НДМГ за 16 минут. Отметим, что на примере определения гидразина и ММГ с НДА видно, что применение флуоресцентного детектирования с оптимальным реагентом обеспечивает существенные преимущества в чувствительности определения по сравнению с СФД, при этом поиск реагента для ФЛД-ВЭЖХ высокочувствительного определения 1,1-ДМГ является актуальной задачей.

Помимо методов с дериватизацией в лаборатории хроматографии предложены варианты прямого хроматографического определения гидразинов методами ионной и ион-парной хроматографии с амперометрическим детектированием. Ионная и ион-парная хроматографии обладают разной селективностью при разделении алифатических гидразинов, что позволяет находить оптимальные условия при разделении сложных смесей тем или другим методом. Применение ионной хроматографии позволяет упрощать подготовку проб к анализу, поскольку не требуется дериватизация или смена матрицы.

Для гидразина и 1,1-ДМГ ужесточены ПДК в воде водоемов рыбо-хозяйственного до 0.3 и 0.5 мкг/л соответственно. Достичь указанных пределов определения оказалось возможным при сочетании ВЭЖХ методик определения с динамическим on-line концентрированием на гидрофобизованных силикагелях.

Альтернативным способом повышения чувствительности определения гидразинов, предложенным американскими исследователями для повышения чувствительности определения гидразина, является применение для детектирования тандемной масс-спектрометрии. Предварительно проводят дериватизацию гидразина ацетоном и концентрирование производного, и определение методом ГХ-МС-МС. В результате методика позволяет определять гидразин на уровне нг/л.

Таким образом, в настоящее время перспективы развития хроматографических методов определения гидразинов связаны с повышением чувствительности определения гидразинов. Среди вариантов решения задачи следует выделить 3 направления: (1) поиск реагентов для создания методик ВЭЖХ-ФЛД определения, (2) разработку способов концентрирования гидразинов и (3) создание методик с МС/МС детектированием.