

УДК 543.544.5.068.7

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА, МЕТИЛГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2021 г. Ю. В. Тимченко^{а, *}, А. В. Апенкина^а, А. Д. Смоленков^а, А. В. Пирогов^а, О. А. Шпигун^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yury_tim@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Разработан простой, быстрый и чувствительный способ одновременного определения гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина в водах, основанный на предколонной дериватизации бензальдегидом и определении образующихся продуктов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием при 300, 282 и 298 нм соответственно. Впервые применен эффект иминного и мицеллярного катализа для получения производных гидразинов при совместном присутствии. Выбраны условия дериватизации: тип, pH и концентрация буферной системы; концентрации реагента и поверхностно-активного вещества; температура и продолжительность реакции. Установлено, что реакция дериватизации протекает полностью при pH 9.4 в присутствии каталитической системы на основе 0.6 М аммония и 87 мМ додецилсульфата натрия, а также 3.5 мМ реагента при комнатной температуре за 5 мин. Количественный выход продуктов дериватизации подтвержден методом ионной хроматографии. Пределы обнаружения (S/N = 3) без дополнительного концентрирования составили 0.3, 2.3 и 1.3 мкг/л, а линейный диапазон 1–500, 7–1000 и 5–1000 мкг/л для гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина соответственно.

Ключевые слова: предколонная дериватизация, гидразины, мицеллярный катализ, ВЭЖХ, бензальдегид, анализ воды.

DOI: 10.31857/S004445022110011X

Гидразин (Ги) и его метильные гомологи – метилгидразин (МГ) и несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – являются продуктами многотоннажного производства и находят широкое применение в органическом синтезе, производстве лекарственных препаратов, регуляторов роста растений, а также в качестве компонентов ракетного топлива [1, 2]. При этом эти соединения обладают генотоксичной и мутагенной активностью по отношению к живым организмам [3, 4]. Американское агентство по защите окружающей среды и Европейское химическое агентство относят Ги, МГ и НДМГ к категории возможно канцерогенных для людей [5]. В России они относятся к веществам первого класса опасности и канцерогенам, вследствие чего их содержание в химической продукции и природных объектах строго контролируется. Так, для Ги в объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлена ПДК 0.01 мг/л [6]. В связи с выявлением новых негативных эффек-

тов долговременного воздействия гидразина и его производных на здоровье человека и живую природу, а также повышением требований к качеству жизни необходимо создание новых экспрессных и высокочувствительных подходов к определению Ги и его метилпроизводных.

Хроматографические методы, благодаря высокой селективности и чувствительности, хорошо зарекомендовали себя при определении следовых количеств гидразинов в объектах со сложной матрицей [7]. Прямое определение осложнено из-за их высокой полярности, термолабильности, склонности к окислению, отсутствия хромофорных групп и низкой молекулярной массы. Описано определение низких концентраций гидразинов в нативной форме [8, 9] с использованием вариантов ионной (ИХ) [10, 11], ион-парной [12, 13] и гидрофильной хроматографии (ГФ) [14] с амперометрическим детектированием (АД). Недостатками АД по сравнению с другими детекторами, применяемыми в жидкостной хроматографии,

являются более низкая стабильность аналитического сигнала, а также перегрузка хроматограмм электроактивными примесями, присутствующими в сложных матрицах.

Альтернативным и наиболее популярным подходом к определению малых концентраций гидразинов является проведение предварительной дериватизации. Благодаря большому выбору реагентов дериватизацию широко используют в анализе для повышения устойчивости аналитов, а также улучшения характеристик разделения и детектирования [15].

Известны подходы к газохроматографическому определению гидразинов с использованием электрозахватного [16], азотно-фосфорного [17, 18], пламенно-ионизационного (ПИД) [19, 20] и масс-спектрометрического детекторов (МС) [21, 22]. Обязательная стадия замены растворителя в газовой хроматографии (ГХ) — очевидный и существенный недостаток данного метода, при этом продукты реакции выделяют и концентрируют из реакционной смеси. В случае обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) анализ возможен сразу после дериватизации без дополнительных трудоемких стадий. Предложены подходы к определению гидразина и его производных, основанные на применении метода ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим (СФД) [23–28] и флуоресцентным детектированием [29, 30], МС [31] и тандемной МС [32, 33].

В качестве дериватирующих реагентов используют галогенангидриды ароматических кислот, производные арилгалогенидов или карбонильные соединения: пентафторбензоилхлорид [16], бензоилхлорид [32], 4-хлор-5,7-динитробензофуразан [23] ацетон [17], глиоксаль [25], 2,3-нафталинальдегид [29], фурфурол [19, 22], 5-нитро-2-фуральдегид [24], бензальдегид [20, 22, 27, 28, 31] и его производные [18, 21, 22, 26, 30, 32]. Использование карбонильных соединений предпочтительно ввиду их более высокой селективности по отношению к гидразинам и устойчивости образующихся гидразонов.

Отметим, что пределы обнаружения (c_{\min}) во всех указанных выше работах достигают значений порядка долей или нескольких мкг/л (мкг/кг) и выше, а подходов, позволяющих одновременно определять на этом уровне нескольких гидразинов с использованием группового реагента немного. Таких значений c_{\min} удается достичь в основном за счет использования дорогого оборудования и детекторов, а также различных вариантов концентрирования. Для сокращения продолжительности реакции и увеличения выхода продуктов дериватизации нередко используют нагревание до 75°C в течение до 1.5 ч. Однако постоянный нагрев способствует разложению гидразонов [34], а в присутствии ионов металлов и кислорода

интенсивно происходят окисление и трансформация гидразинов [35]. В целом этапу изучения и подбора условий реакций дериватизации уделяется недостаточное внимание, хотя от степени завершенности реакции напрямую зависят чувствительность и правильность результата определения. Количественный выход продуктов дериватизации особенно важен при определении следовых количеств аналитов.

Перспективный подход к сокращению продолжительности реакции — использование каталитического эффекта мицеллярных сред. Явление мицеллярного катализа (МК) широко используют в органическом синтезе для ускорения реакций конденсации, гидролиза, полимеризации и т.д. [36]. Так, каталитический эффект мицеллярных сред применили для определения гидразина в водных матрицах с предварительной дериватизацией 4-диметиламинобензальдегидом [37]. Авторы отмечают 100-кратное увеличение скорости реакции образования гидразона в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН). Другие подобные исследования реакций дериватизации в мицеллярных средах и их аналитического приложения для определения гидразинов на данный момент не проводились.

Цель данной работы — выбор условий реакций дериватизации Ги, МГ и НДМГ групповым реагентом бензальдегидом (БА), исследование возможности применения мицеллярного катализа для дериватизации гидразинов, а также разработка комбинированного подхода к их одновременному определению в питьевой воде методом ОФ ВЭЖХ–СФД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Гидразина сульфат (>99%), МГ (>98%), НДМГ (>98%), безводный метиламин (>98%), три(гидроксиэтил)аминометан (Трис) (>99.9%), бензальдегид (>99%), безводный цитрат натрия (>99%), формиат натрия (>99%), триэтанолламин (98%), декагидрат тетрабората натрия (>99.5%) были приобретены у “Sigma-Aldrich” (Германия). Ацетонитрил для хроматографии (99.9%), серная кислота (95%), ледяная уксусная кислота (99.7%), гидроксид натрия (98%), ацетат аммония (98%), дигидрат дигидрофосфата натрия (>99%), безводный гидрофосфат натрия (99%), ортофосфорная кислота (85%), муравьиная кислота (98%), соляная кислота (37%), хлорид аммония (99.5%) и додецилсульфат натрия (>85%) производства “Panreac” (Испания). Для приготовления всех растворов использовали высокочистую воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученную с применением системы очистки воды Milli-Q (Millipore, США).

Приготовление растворов. Исходные растворы Ги, МГ и НДМГ с концентрацией 10 мг/л готовили растворением точной навески в 10 мМ серной кислоте. Растворы хранили при +4°C не более месяца и использовали для приготовления всех необходимых рабочих растворов с меньшими концентрациями разбавлением 10 мМ серной кислотой непосредственно в день проведения соответствующего этапа эксперимента. Растворы БА с концентрациями 5 и 20 г/л готовили растворением точных навесок в ацетонитриле и хранили при +4°C не более недели.

Для обеспечения необходимого рН реакционной среды использовали следующие буферные растворы: формиатный (4.0 М; рН 3.0), цитратный (1.5 М; рН 4.0, 5.0), фосфатный (2.0 М; рН 6.0, 7.0), на основе триэтанолamina (4.0 М; рН 8.0), тетраборатный (0.1 М; рН 9.0, 10.0), а также раствор серной кислоты (10 мМ; рН 2.0). Применяли также каталитические буферные растворы с концентрацией 4 М на основе аммония, метиламина и Трис в диапазоне рН 5.0–11.5. Перечисленные выше растворы готовили растворением точного количества соответствующих твердых солей или чистых веществ в деионизированной воде, значение рН регулировали добавлением растворов кислоты или основания, контролируя его рН-метром РВ-11 (Sartorius, Германия).

Хроматографический анализ. Использовали ВЭЖХ-систему Agilent 1100, состоящую из двухканального градиентного насоса со смешением по высокому давлению, термостата колонок, дегазатора подвижной фазы, спектрофотометрического детектора на диодной матрице (ДАД) и охлаждаемого автоматического инжектора с дозирующим устройством для ввода пробы (Agilent Technologies, США). Для управления хроматографом и обработки данных применяли программное обеспечение ChemStation (Agilent Technologies, США). Для разделения компонентов использовали хроматографическую колонку (50 × 3.0 мм, диаметр зерна сорбента 1.8 мкм) ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD (Agilent Technologies, США), температура термостата колонки 30°C, скорость потока подвижной фазы – 0.4 мл/мин. Подвижной фазой являлась смесь 10 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 7) и ацетонитрила, содержание которого менялось по следующей градиентной программе, подобранной в предварительных экспериментах: 0–2 мин 25%, 2–7 мин линейный подъем до 80%, 7–9 мин 80%, 9–10 мин линейный спад до 25%, 10–12 мин 25%. Объем вводимой пробы составлял 100 мкл. Детектирование проводили при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения БА-производных гидразинов: 300, 282 и 298 нм для Ги, МГ и НДМГ соответственно.

Использовали ВЭЖХ-систему с амперометрическим детектором “Цвет-Яуза” (НПО “Химавтоматика”, Россия). Объем петли крана ввода пробы составлял 100 мкл. Анализ проводили по измененной методике [10] с использованием колонки (250 × 4.6 мм, диаметр зерна сорбента 10 мкм) Luna SCX (Phenomenex, США). В качестве подвижной фазы применяли 100 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН 5.4) с добавкой 25 об. % ацетонитрила. Скорость потока подвижной фазы составляла 1.0 мл/мин. Потенциал амперометрического детектора +1.3 В.

Выбор условий реакции дериватизации. В рамках однофакторной оптимизации последовательно подбирали условия проведения реакции дериватизации, варьируя требуемый параметр при постоянных значениях других. Дериватизацию проводили непосредственно в хроматографических виалах из темного стекла.

Значение рН. К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 200 мкл соответствующего буферного раствора, 20 мкл раствора БА с концентрацией 5 г/л. Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2°C) и анализировали методом ВЭЖХ–СФД через 30 мин после добавления реагента.

Концентрация буферного раствора. К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4, 20 мкл раствора реагента с концентрацией 5 г/л. Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2°C) и анализировали методом ВЭЖХ–СФД через 5 мин после добавления реагента.

Концентрация реагента. К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 200 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4 и 5, 10, 20, 50 мкл (5 г/л) или 25, 50 и 100 мкл (20 г/л) раствора БА. Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2°C) и анализировали методом ВЭЖХ–СФД через 10 мин.

Температура и продолжительность реакции. К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 200 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4 и 25 мкл (20 г/л) раствора БА. Пробы выдерживали при комнатной температуре (20 ± 2°C) и 40, 60, 80°C в твердотельном термостате Т-1 (Biosan, Латвия) и через 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин анализировали методом ВЭЖХ–СФД.

Концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ). К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 200 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4 и навеску ДДСН (0.003, 0.0150, 0.030, 0.060 г). Смесь выдер-

живали в ультразвуковой (УЗ) ванне в течение 1 мин до полного растворения ДДСН, после чего добавляли 20 мкл (5 г/л) раствора БА. Реакцию проводили в течение 2 мин при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), а затем анализировали методом ВЭЖХ–СФД.

Дериватизация в мицеллярной среде. К 1 мл растворов гидразинов с концентрациями по 1 мг/л добавляли 200 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4 и 0.030 г ДДСН. Пробу выдерживали в УЗ-ванне в течение 1 мин, после чего вносили 25 мкл (20 г/л) раствора БА. Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) и анализировали методом ВЭЖХ–СФД через 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 и 120 мин после добавления реагента.

Процедура определения гидразинов в образцах вод. К 1 мл образца или градуировочного раствора

с заданными концентрациями гидразинов добавляли 200 мкл аммонийного буферного раствора с рН 9.4 и 0.030 г ДДСН. Каждую пробу выдерживали в УЗ-ванне в течение 1 мин, после чего вносили 25 мкл (20 г/л) раствора БА. Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 5 мин, после чего проводили анализ методом ВЭЖХ–СФД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий определения гидразинов методом обращено-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Благодаря наличию свободной аминогруппы, гидразины способны участвовать в реакции конденсации с ароматическими альдегидами с образованием соответствующих гидразонов (схема 1).

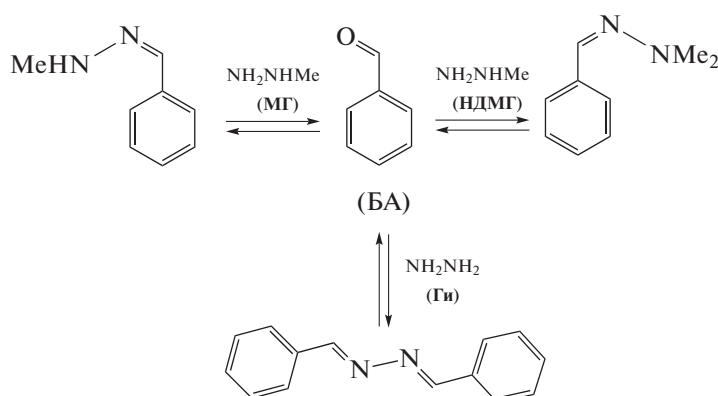


Схема 1. Реакции гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с бензальдегидом.

Данная реакция полностью обратима и катализируется как кислотами, так и основаниями, а в основе механизма лежит стадия нуклеофильной атаки свободной аминогруппой гидразинового атома углерода карбонильной группы с последующим отщеплением молекулы воды [34, 38]. Гидразин реагирует сразу по двум аминогруппам с образованием бензалазина. Образующиеся производные более гидрофобны, чем исходный БА за счет наличия дополнительного бензольного кольца в структуре бензалазина или метильных групп в случае гидразонов МГ и НДМГ. В результате удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ БА-производных гидразинов увеличивается в ряду МГ < НДМГ < Ги. Образующиеся диметилгидразоны имеют в своей структуре атомы азота, которые могут участвовать в полярных взаимодействиях со свободными силанольными группами матрицы гидрофобизированных силикагелей, что приводит к ухудшению формы пика и, как следствие, к снижению c_{min} . В связи с этим для разделения гидразонов выбрали колонку ZORBAX Eclipse Plus с привитыми октадецильными группами и

двойным эндкэппингом, а использование подвижной фазы с рН 7 исключает кислотный гидролиз БА-производных во время анализа [39].

С использованием ДАД получили электронные спектры поглощения гидразонов в диапазоне длин волн от 190 до 700 нм. Максимумы поглощения Ги, МГ и НДМГ производных составили 300, 282 и 298 нм соответственно. Данные длины волн выбрали для детектирования.

Значение рН. Реакция образования гидразонов – реакция конденсации, в которой принимают участие ионы водорода [38]. В связи с этим изучали влияние кислотности реакционной среды в широком диапазоне рН 2–10 на выход дериватов. Выход продукта дериватизации (ϕ) рассчитывали как отношение площади пика гидразона к максимальной площади пика, полученной в оптимальных условиях для данной концентрации аналита. Концентрация БА в реакционной смеси составляла примерно 0.9 мМ.

Как видно из рис. 1а, при использовании буферных систем без катализатора наибольшие вы-

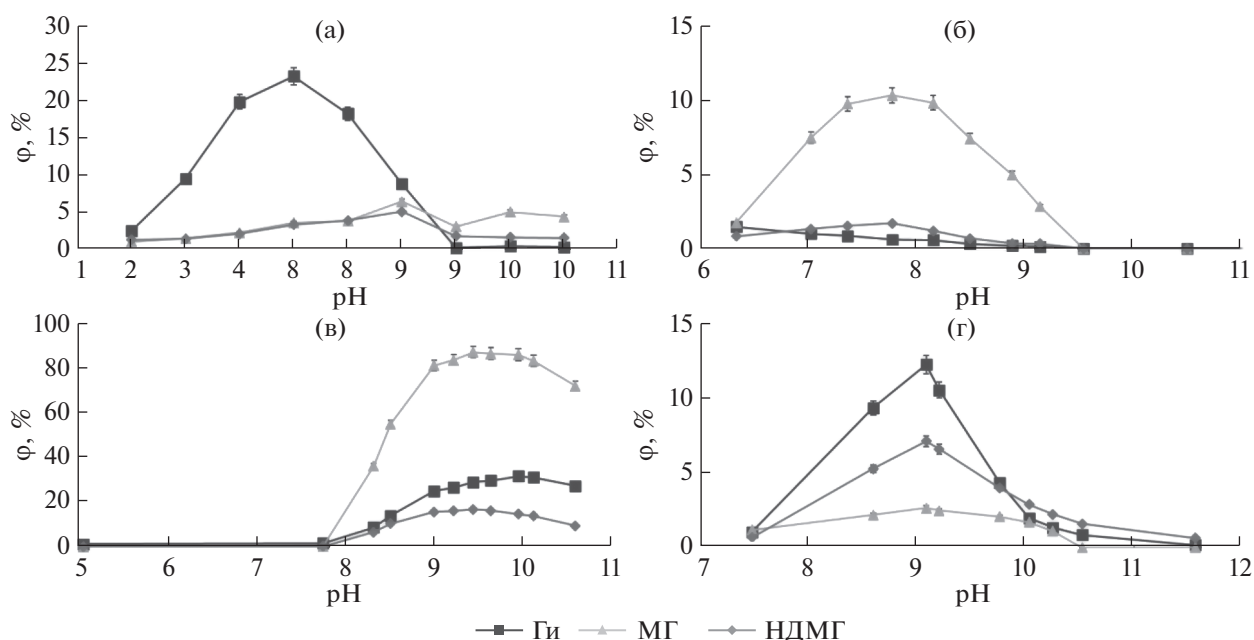


Рис. 1. Зависимости выхода гидразонов (φ) от pH реакционной среды с использованием буферных систем без иминного катализатора (а) и на основе Трис (б), аммония (в) и метиламина (г). Продолжительность реакции 5 мин (б), (в), (г) и 30 мин (а) ($n = 3$, $P = 0.95$).

ходы дериватов достигнуты в диапазоне pH 4–7 (слабокислая среда). Максимум для Ги соответствует pH 5, а для МГ и НДМГ смещен к pH 7. Однако даже при продолжительности реакции 30 мин эти выходы малы и для МГ и НДМГ составляют не больше 7%, что делает невозможным практическое применение БА как группового реагента для определения гидразинов.

Известно, что скорость образования гидразонов увеличивается в присутствии первичных аминов в результате иминного катализа [40]. Суть его заключается в образовании имина из амина и карбонильного соединения как промежуточного соединения, скорость реакции гидразинов с которым выше, чем с исходным карбонильным соединением. С целью уменьшения продолжительности реакции опробовали буферные системы на основе потенциальных иминных катализаторов, таких как аммиак (аммоний), метиламин и Трис. При проведении реакции в течение 5 мин при pH 5–7 без катализа выходы БА-производных для Ги, МГ и НДМГ составляют примерно 2.0, 0.6 и 0.4% соответственно. В то же время применение буферных систем на основе метиламина или аммония значительно ускоряет реакции образования БА-производных гидразинов (в 5–10 и 50–150 раз соответственно). Максимумы зависимостей выхода реакции соответствуют области pH 7–10 (слабощелочная среда). Присутствие Трис оказывает каталитический эффект только по отношению к МГ, что, вероятно, связано с меньшими стерическими затруднениями для нуклео-

фильной атаки МГ соответствующего имина. Для дальнейших исследований использовали аммонийный буферный раствор с pH 9.4, поскольку в этом случае реализуются наилучшие условия протекания реакции для всех гидразинов.

Концентрации буферного раствора и реагента.

Поскольку скорость образования гидразонов зависит от концентраций всех участвующих в этом процессе веществ, изучали зависимости выхода гидразонов от концентрации аммонийного буферного раствора в конечной реакционной смеси (рис. 2). При концентрации меньше 0.03 М эффект иминного катализа не наблюдается. Из представленных зависимостей видно, что при концентрации аммонийного буферного раствора больше 0.6 М выход всех БА-производных значительно не меняется, поэтому концентрацию 0.67 М выбрали для дальнейших исследований.

Ввиду обратимости реакции [34] для достижения высоких выходов необходим значительный избыток дериватирующего агента. Изучено влияние концентрации БА в диапазоне 0.2–14 мМ в реакционной смеси на выходы продуктов дериватизации гидразинов (табл. 1).

При концентрации БА в реакционной смеси 3.5 мМ достигаются почти количественные выходы производных, которые при дальнейшем увеличении содержания реагента в системе значительно не меняются. Концентрацию БА 3.5 мМ выбрали для дальнейших исследований.

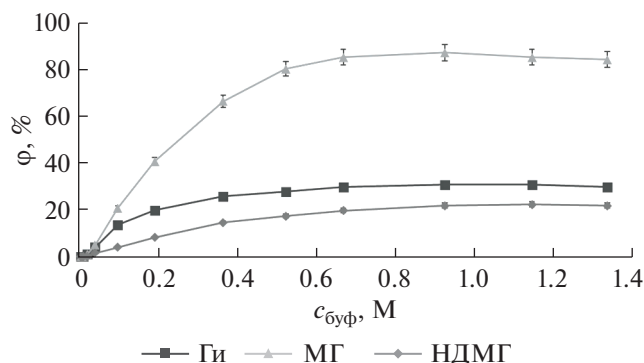


Рис. 2. Зависимости выхода гидразонов (ϕ) от концентрации буферного раствора ($c_{буф}$) в реакционной смеси (с учетом разбавления пробы). Продолжительность реакции 5 мин ($n = 3, P = 0.95$).

Температура. Равновесие реакции дериватизации достигается быстрее при более высоких температурах, однако образующиеся гидразоны могут разлагаться в этих условиях [34]. Зависимости выхода продуктов дериватизации от времени при различных температурах представлены на рис. 3. Как видно, реакция во всех случаях протекает быстрее при повышенных температурах, однако термическое воздействие приводит к уменьшению выхода диметилгидразонов, что связано с разрушением гидразонов и/или исходных веществ в результате ускорения побочных процессов в реакционной смеси, вероятно, окислительно-восстановительной природы. Авторы работ [24, 27, 33] использовали нагревание реакционных смесей с целью уменьшения продолжительности реакции, но это сильно сказывается как на воспроизводимости, так и на потенциальной чувствительности определения. В связи с этим выбрали комнатную температуру в качестве оптимальной для проведения дериватизации. Как видно из рис. 3, в этих условиях для всех гидразинов реакция протекает количественно (выход деривата >99%) примерно за 45 мин.

Таблица 1. Влияние концентрации бензальдегида в реакционной смеси на выход гидразонов (ϕ) (продолжительность реакции 10 мин, $n = 3, P = 0.95$)

$c(БА)^*, мМ$	$\phi(Ги), \%$	$\phi(МГ), \%$	$\phi(НДМГ), \%$
0.2	13.2 ± 0.5	73.4 ± 1.9	8.8 ± 0.6
0.4	25.6 ± 0.7	87.6 ± 1.1	17.2 ± 1.0
0.9	55.1 ± 1.5	99.2 ± 1.0	34.9 ± 1.0
1.7	88.9 ± 0.9	99.0 ± 2.0	65.8 ± 2.6
3.5	92.4 ± 0.9	98.7 ± 3.0	92.3 ± 1.8
6.8	92.8 ± 0.9	94.9 ± 0.7	93.6 ± 0.8
14.0	83.7 ± 3.3	94.0 ± 1.1	92.0 ± 0.9

* Концентрация БА в реакционной смеси.

Для подтверждения количественного протекания реакции в выбранных условиях проводили ионохроматографический анализ реакционной смеси. Пределы обнаружения Ги, МГ и НДМГ по методике [10] составили 1, 2.5 и 5 мкг/л соответственно. Концентрация свободных форм гидразинов оказалась ниже предела обнаружения, что говорит о том, что в выбранных условиях реакция протекает количественно для каждого аналита (>99%).

Концентрация поверхностно-активного вещества. Додецилсульфат натрия относится к типу сульфоанионных ПАВ и в водной среде образует прямые мицеллы. Существование мицелл в растворе возможно только при определенных условиях, а именно при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для выбора количества ДДСН изучили влияние его концентрации в реакционной смеси на выход БА-производных при концентрации БА 0.8 мМ и продолжительности реакции 2 мин (табл. 2).

Известно, что значения первой и второй ККМ и для ДДСН составляют 8.3 и ~80 мМ соответственно [41]. При концентрации ДДСН 87 мМ достигается максимальная скорость образования соответствующих БА-производных, что соответствует второй ККМ. При дальнейшем увеличении концентрации ДДСН выход реакций дериватизации не меняется, поэтому концентрацию ДДСН 87 мМ выбрали для оценки эффективности мицелл в катализе реакций с гидразинами в ранее подобранных условиях (рис. 3). Обнаружили, что применение МК значительно сокращает время достижения количественного выхода дериватов, которое в этих условиях составляет всего 5 мин.

Анализ образцов воды. Для оценки метрологических характеристик и апробации предложенного комбинированного подхода проанализировали образцы водопроводной воды методом ВЭЖХ–СФД. Аналитическим сигналом для построения градуировочной зависимости служила площадь пика соответствующего гидразона. Градуировочные растворы в диапазоне концентраций 1–1000 мкг/л готовили добавлением стандартных растворов гидразинов к пробам водопроводной воды. Предел обнаружения оценивали по отношению сигнал/шум (S/N) = 3. Нижнюю границу определяемых концентраций определяли как $S/N = 10$. Правильность предложенных подходов подтверждали методом введено–найдено (рис. 4). Сходимость рассчитывали по трем параллельным результатам анализа пробы в течение одного дня (табл. 3).

Известная методика определения гидразина [20] в питьевых водах методом ГХ-ПИД с предварительной дериватизацией БА предполагает трудоемкую стадию экстракции и концентрирова-

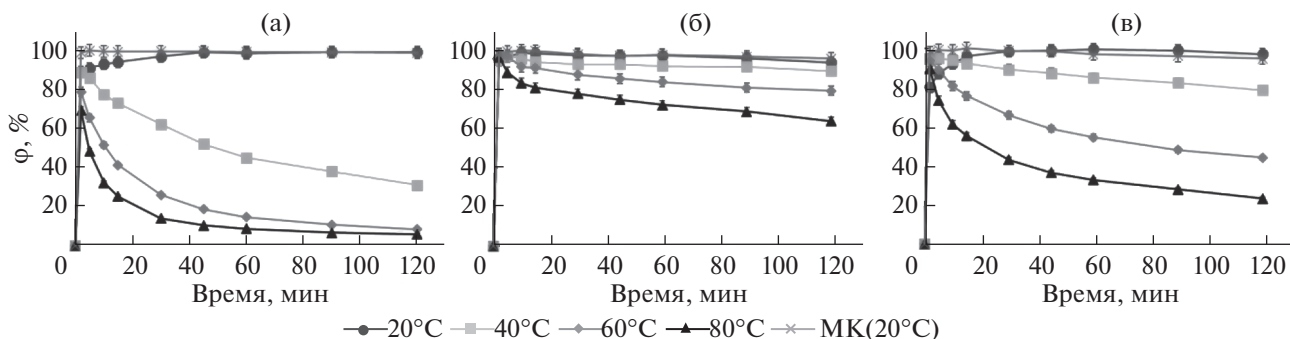


Рис. 3. Зависимости выходов производных с бензальдегидом (ϕ) гидразина (а), метилгидразина (б) и 1,1-диметилгидразина (в) от температуры и продолжительности реакции ($n = 3, P = 0.95$). МК – мицеллярный катализ.

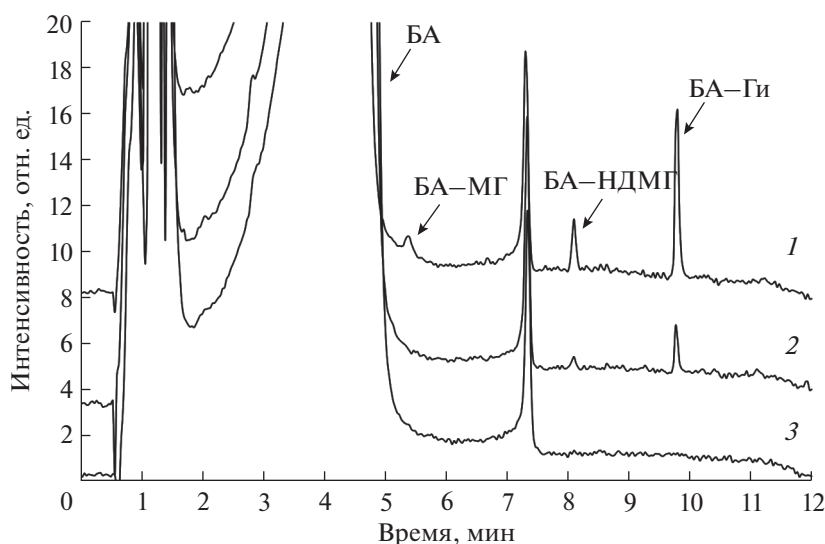


Рис. 4. Наложение экспериментальных хроматограмм образцов водопроводной воды с добавкой по 5 мкг/л каждого компонента (1), по 1 мкг/л (2) и без добавки (3). Длина волны детектирования 300 нм.

ния деривата с упариванием растворителя, при этом дериватизацию проводят в кислой среде при рН 2 в течение 20 мин. Выше отмечено, что в этих условиях выход бензалазина очень низкий, поэтому нижняя граница определяемых концентраций составляет 5 мкг/л с погрешностью определения 40% после стадии сложной пробоподготовки (табл. 4). Другие подходы с использованием БА как дериватирующего реагента [22, 27, 28, 31] также не позволяют одновременно определять гидразин и его алкилпроизводные, поскольку предполагают использование классических буферных систем, в которых выходы БА-производных алкилгидразинов крайне низки. Разработанный нами подход сопоставим по чувствительности с предложенными ранее [10, 24], но характеризуется лучшей воспроизводимостью в области низких концентраций, приемлемой правильностью и широким линейными диапазоном. Методика определения алкилгидразинов с пред-

варительной дериватизацией глиоксалем [25] превосходит предложенную нами по чувствительности, однако она не позволяет определять

Таблица 2. Влияние концентрации додецилсульфата натрия в реакционной смеси на выход производных гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина (ϕ) с бензальдегидом (продолжительность реакции 2 мин, $n = 3, P = 0.95$)

$c(\text{ДДСН})^*$, мМ	$\phi(\text{Ги}), \%$	$\phi(\text{МГ}), \%$	$\phi(\text{НДМГ}), \%$
0	14.3 ± 1.6	40.8 ± 1.6	8.1 ± 1.2
8.7	22.5 ± 1.5	56.0 ± 2.2	12.1 ± 1.4
43	35.8 ± 1.1	68.2 ± 1.4	17.5 ± 1.2
87	36.9 ± 1.3	69.4 ± 1.4	20.3 ± 1.7
173	36.4 ± 1.0	69.6 ± 2.8	20.1 ± 1.3

*Концентрация ДДСН в реакционной смеси.

Таблица 3. Характеристики определения гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина в воде методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием с предварительной дериватизацией бензальдегидом ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	ЛДОК*, мкг/л	$S = kc + a$	R^2	c_{\min} , мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_r , %
Ги	1–500	$S = (6.8 \pm 0.1)c$	0.999	0.3	1.00	0.97 ± 0.09	3.8
					125	127 ± 6	1.9
МГ	7–1000	$S = (1.96 \pm 0.07)c$	0.998	2.3	7.0	6.4 ± 0.9	5.9
					250	252 ± 19	3.0
НДМГ	5–1000	$S = (1.84 \pm 0.04)c$	0.999	1.3	5.0	5.0 ± 0.5	3.7
					250	247 ± 14	2.2

* Линейный диапазон определяемых концентраций.

Таблица 4. Сравнение методов определения гидразинов (гидразин/метилгидразин/1,1-диметилгидразин) в водных образцах

Метод	Дериватизация	c_{\min} , мкг/л	c_n^* , мкг/л	s_r , %	Источник
ИХ ВЭЖХ–АД	–	0.2/0.5/1	–/–/4	–/–/–	[10]
ГФ ВЭЖХ–МС/МС	–	–/17.6/12.8	–/40/60	14/14/14	[11]
ИХ ВЭЖХ–МС	–	70/30/12	200/80/40	8/5/5	[13]
ГХ-ПИД	Бензальдегид, рН 2, 20 мин, 20°C	–/–/–	5/–/–	40/–/–	[20]
ОФ ВЭЖХ–СФД	5-Нитро-2-фуральдегид, рН 5, 40 мин, 60°C	0.9/0.4/0.2	3.2/1.4/0.7	20/20/20	[24]
ОФ ВЭЖХ–СФД	Глиоксаль, рН 3.5, 20 мин, 25°C	–/0.5/0.25	–/1/0.5	–/15/10	[25]
ОФ ВЭЖХ–СФД	Бензальдегид, рН 7, 30 мин, 70°C	17/–/–	40/–/–	5/–/–	[27]
ОФ ВЭЖХ–МС/МС	2-Нитробензальдегид, рН 5.5, 45 мин, 75°C	–/–/–	1/10/10	11/8/7	[33]
ОФ ВЭЖХ–СФД	Бензальдегид, рН 9.4 (ИК**, МК), 5 мин, 20°C	0.3/2.3/1.3	1/7/5	4/6/4	Данная работа

* Нижняя граница определяемых концентраций, ** иминный катализ.

Ги, поскольку он активно образует с данным реагентом продукты поликонденсации.

Разработанный в данной работе подход не требует применения дополнительных стадий концентрирования, прост, надежен, а реакция протекает количественно всего за 5 мин, сам анализ занимает не более 13 мин. Такого результата удалось добиться благодаря применению иминного и мицеллярного катализа и проведения дериватизации в оптимальных условиях.

* * *

Таким образом, предложен простой, быстрый и чувствительный комбинированный способ определения Ги, МГ и НДМГ в широком диапазоне концентраций (1–1000 мкг/л) методом ОФ ВЭЖХ–СФД с предколонной дериватизацией БА. Впервые применен эффект иминного катализа буферной системы на основе аммония для получения производных гидразинов с последую-

щим аналитическим приложением. Доказан, продемонстрирован и успешно применен эффект ускорения реакций образования гидразонов в присутствии анионного ПАВ – ДДСН. Это позволило не только значительно уменьшить общую продолжительность анализа, что крайне важно в рутинном анализе, но и обеспечить образование производных при низких концентрациях, а также существенно понизить нижнюю границу определяемых концентраций. Показана нецелесообразность нагревания реакционных смесей с целью уменьшения продолжительности реакции из-за разложения образующихся гидразонов. Подтвержден независимым методом ИХ ВЭЖХ–АД количественный выход продуктов дериватизации в оптимальных условиях. Разработанная методика не требует проведения трудоемких стадий концентрирования и выделения веществ, труднодоступных реагентов и оборудования, характеризуется приемлемыми правильностью, воспроизводимостью и чувствительностью, а также широким

линейным диапазоном определяемых концентраций. Применение мицеллярного катализа перспективно как для совершенствования уже известных, так и при разработке новых способов определения гидразинов. Поиск новых систем для иминного катализа позволит интенсифицировать реакции образования гидразонов с другими малоактивными групповыми реагентами. В перспективе разработанные методики могут быть распространены на анализ не только вод, но и любых водных матриц, в том числе кислотных вытяжек и отгонов из почв, а также смывов с поверхностей и отгонов из строительных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90120.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt E.W.* Hydrazine and its Derivatives. 2nd Ed. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 2121 p.
2. *Rothgery E.F.* Hydrazine and its derivatives / Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2004. P. 562.
3. *Адушкин В.В., Александров Э.Л., Бурчик В.Н.* Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М: Анкил, 2000. 640 с.
4. *Белов А.А.* К вопросу о токсичности и опасности гидразина и его производных (обзор) // Современные проблемы токсикологии. 2000. № 1. С. 25.
5. *Choudhary G., Hansen H.* Human health perspective of environmental exposure to hydrazines: A review // Chemosphere. 1998. V. 37. № 5. P. 801.
6. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания, 2021.
7. *Смоленков А.Д.* Хроматографические методы определения гидразина и его полярных производных // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. № 4. С. 334. (*Smolenkov A.D.* Chromatographic methods of determining hydrazine and its polar derivatives // Rev. J. Chem. 2012. V. 2. № 4. P. 329.)
8. *Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review // Talanta. 2012. V. 102. P. 93.
9. *Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А.* Спектрофотометрические и флуориметрические методы определения гидразина и его метилированных аналогов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 133. (*Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpigun O.A.* Spectrophotometric and fluorometric methods for the determination of hydrazine and its methylated analogues // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 2. P. 98.)
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 // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2005. V. 85. № 14. P. 1089.
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 // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2014. V. 94. № 12. P. 1254.
12. *Пономаренко С.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 185. (*Ponomarenko S.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Determination of 1,1-dimethylhydrazine and its decomposition products using ion-pair chromatography // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. V. 64. № 3. P. 147.)
13. *Смоленков А.Д., Родин И.А., Смирнов Р.С., Татаурова О.Г., Шпигун О.А.* Применение ионной и ион-парной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2012. Т. 53. № 5. С. 312. (*Smolenkov A.D., Rodin I.A., Smirnov R.S., Tataurova O.G., Shpigun O.A.* Use of ion and ion-pair chromatography with mass spectrometric detection to determine unsymmetrical dimethylhydrazine and its transformation products // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. V. 67. № 5. P. 229.)
14. *Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y.* Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1, 1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2017. V. 97. № 4. P. 313.
15. *Sternson L.A.* General aspects of precolumn derivatization with emphasis on pharmaceutical analysis / Chemical Derivatization in Analytical Chemistry: Chromatography. 1st Ed. / Eds. Frei R.W., Lawrence J.F. Boston: Springer, 1981. P. 127.
16. *Newsome W.H., Collins P.* An improved method for the determination of 1,1-dimethyl hydrazine in apple and cherry products // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1988. V. 34. № 2. P. 155.
17. *Holtzclaw J.R., Rose S.L., Wyatt J.R., Rounbehler D.P., Fine D.H.* Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in air by derivatization/gas chromatography // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 14. P. 2952.
18. *Сотников Е.Е., Московкин А.С.* Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 2. С. 139. (*Sotnikov E.E., Moskovkin A.S.* Gas-chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water // J. Anal. Chem. 2006. V. 61. № 2. P. 129.)
19. *Mazur J.F., Podolak G.E., Heitke B.T.* Use of a GC concentrator to improve analysis of low levels of airborne hydrazine and unsymmetrical dimethylhydrazine // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1980. V. 41. № 1. P. 66.
20. ПНД Ф 14.1:2.4.191-03. Методика выполнения измерений массовой концентрации гидразина в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом, 2003.
21. *Faughnan K.T., Woodruff M.A.* Modified gas chromatographic/mass spectrometric method for determination

- of daminozide in high protein food products // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1991. V. 74. № 4. P. 682.
22. *Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L., Ladanowski C., Whittaker H.* Gas chromatography–mass spectrometric determination of unsymdimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes // *Can. J. Chem. Eng.* 1998. V. 76. № 3. P. 680.
 23. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е.* Сорбционно-хроматографическое определение гидразина и его замещенных в воздухе // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 5. С. 492. (*Evgen'ev M.I., Evgen'eva I.I., Garmonov S.Y., Ismailova R.N., Belov P.E.* Sorption-chromatographic determination of hydrazine and its substituted derivatives in air // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 5. P. 452.)
 24. *Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Шпигун О.А.* Одновременное определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с пред- и постколоночной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 5. С. 389. (*Amosov A.S., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Shpigun O.A.* Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography with pre-and post-column derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 5. P. 497.)
 25. *Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А., Шпигун О.А.* Применение глиоксаля и глиоксиловой кислоты для определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 2013. Т. 54. № 1. С. 22. (*Smirnov R.S., Smolenkov A.D., Bolotnik T.A., Shpigun O.A.* The use of glyoxal and glyoxylic acid to determine N- and N,N-alkyl-substituted hydrazines by liquid chromatography // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2013. V. 68. № 1. P. 17.)
 26. *Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Смоленков А.Д., Цизин Г.И., Формановский А.А., Шпигун О.А.* Выбор условий динамического сорбционного концентрирования производного гептила - N,N-диметилгидразона 4-нитробензальдегида, на гидрофобизированном кремнеземе // *Журн. аналит. химии.* 2001. Т. 56. № 12. С. 1238. (*Filippov O.A., Tikhomirova T.I., Smolenkov A.D., Tsizin G.I., Formanovskii A.A., Shpigun O.A.* Selection of conditions for the dynamic sorption preconcentration of a 1,1-dimethylhydrazine derivative (4-nitrobenzaldehyde N,N-dimethylhydrazone) on hydrophobized silica // *J. Anal. Chem.* 2001. V. 56. № 12. P. 1070.)
 27. *Shustina R., Lesser J.H.* Liquid chromatographic determination of hydrazine, carbohydrazide and thiocarbohydrazide in aqueous solutions // *J. Chromatogr. A.* 1991. V. 464. P. 208.
 28. *Tamás K., Wachter-Kiss E., Kormány R.* Hydrazine determination in allopurinol using derivatization and SPE for sample preparation // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 152. P. 25.
 29. *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 // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2013. V. 93. № 12. P. 1286.
 30. *Christofi M., Markopoulou C.K., Tzanavaras P.D., Zacharis C.K.* UHPLC-fluorescence method for the determination of trace levels of hydrazine in allopurinol and its formulations: Validation using total-error concept // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2020. V. 187. P. 113354.
 31. *Cui L., Jiang K., Liu D.Q., Facchine K.L.* Simultaneous quantitation of trace level hydrazine and aceto-hydrazide in pharmaceuticals by benzaldehyde derivatization with sample 'matrix matching' followed by liquid chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1462. P. 73.
 32. *Susinskis I., Mekss P., Hmelnickis J.* Method development for the determination of 1,1-dimethylhydrazine by the high-performance liquid chromatography–mass spectrometry technique // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2018. V. 24. № 4. P. 352.
 33. *An Z., Li P., Zhang X., Liu L.* Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC–MS/MS // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2014. V. 37. № 9. P. 1212.
 34. *Gojon C., Dureault B.* spectrophotometric study of the reaction between hydrazine and p. dimethylamino-benzaldehyde // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1996. V. 33. № 9. P. 731.
 35. *Lunn G., Sansone E.B.* Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide // *Chemosphere.* 1994. V. 29. № 7. P. 1577.
 36. *Dwars T., Paetzold E., Oehme G.* Reactions in micellar systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 44. P. 7174.
 37. *Yatsimirsky A.K., Yatsimirskaya N.T., Kashina S.B.* Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. № 14. P. 2232.
 38. *Sayer J.M., Peskin M., Jencks W.P.* Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 13. P. 4277.
 39. *Yildiz I.* A DFT approach to the mechanistic study of hydrozone hydrolysis // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 120. № 20. P. 3683.
 40. *Erkkilä A., Majander I., Pihko P.M.* Iminium catalysis // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 12. P. 5416.
 41. *Miura M., Kodama M.* The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. V. 45. № 2. P. 428.