

УДК 543.544.5.068: 543.51: 547-304.3/9

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ И ИОН-ПАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

А.Д. Смоленков, И.А. Родин, Р.С. Смирнов, О.Г. Татаурова*, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: smolenkov@analyt.chem.msu.ru)

Выбраны условия одновременного определения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и продуктов его трансформации в водных растворах методами ионной и ион-парной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в режиме электро-распылительной ионизации. Показано, что возможно определять до 7 компонентов с пределами обнаружения на уровне десятков мкг/л. Продемонстрировано применение разработанных методик для анализа растворов с исходной концентрацией НДМГ 500 мг/л, подвергнутых самопроизвольному окислению кислородом воздуха. Установлено накопление диметилгидразида муравьиной кислоты, 1-метил-1,2,4-триазола и диметиламина.

Ключевые слова: жидкостная хромато-масс-спектрометрия, несимметричный диметилгидразин, продукты трансформации, определение, водные растворы, анализ.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) широко применяется в качестве ракетного топлива. Как правило, даже при штатной эксплуатации резервные запасы топлива при падении отделяющихся частей ракет-носителей загрязняют окружающую среду [1]. При этом вызывает беспокойство не только токсичность самого НДМГ, являющегося экотоксикантом первого класса опасности, но и образование в результате окислительных процессов многочисленных продуктов трансформации. Исследование превращения НДМГ с идентификацией продуктов его трансформации и установление уровня загрязнения этими продуктами – актуальная задача, решение которой требует создания соответствующих методик.

Ранее для идентификации продуктов трансформации НДМГ использовали газовую хромато-масс-спектрометрию [2–6], однако этот метод не является универсальным. Жидкостная хроматография в отличие от газовой не имеет ограничений по летучести соединений и их термостабильности, что дает ей преимущество при исследовании смесей продуктов трансформации НДМГ, поскольку можно ожидать, что среди них могут быть вещества малостабильные при высоких температурах и нелетучие, так как являются сильными основаниями. Кроме того, этот метод ВЭЖХ-МС удобен для исследования водных растворов. Применение жидкостной хромато-масс-спектрометрии для идентификации продуктов трансформации НДМГ [7]

позволило идентифицировать 12 продуктов трансформации, среди которых диметиламин (ДМА), диметилгидразон формальдегида, метилгидразин (МГ), триметилгидразин (ТМГ), N-нитрозодиметиламин (НДМА), 1-метил-1,2,4-триазол (МТ), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДГМК), 1,5,5-триметилформазан, N,N-диметиламиногуанидин (ДМГУ), 1-метил-1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин и бисдиметилгидразон глиоксаля.

Можно ожидать, что жидкостная хроматография окажется перспективным методом для разработки подходов определения продуктов трансформации НДМГ. Многие из этих веществ проявляют свойства оснований и могут быть разделены на катионообменниках методом ионной хроматографии (ИХ). Альтернативный вариант – ион-парная хроматография (ИПХ). В этом случае вещества удерживаются по нескольким механизмам, поэтому ИПХ является еще более селективным методом и позволяет разделять не только заряженные, но и незаряженные вещества. Применение масс-спектрометрического детектирования перспективно благодаря его универсальности и возможности использования для одновременного определения веществ из разных органических классов.

Цель исследования – разработка подходов для одновременного определения НДМГ и продуктов его разложения методами ИХ и ИПХ с масс-спектрометрическим детектированием.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина.

Экспериментальная часть

Оборудование. В работе использовали ВЭЖХ-МС систему («Shimadzu», Япония), состоящую из насоса LC-10 ADvp, контроллера SCL-10 Avp, дегазатора подвижной фазы DGU-14A, крана-дозатора с объемом петли 100 мкл («Rheodyne», США), а также квадрупольного масс-спектрометрического детектора LCMS-2010A («Shimadzu», Япония), оснащенного источником электрораспылительной ионизации (ESI).

Для масс-спектрометрического детектирования использовали следующие параметры масс-спектрометра: напряжение в источнике ионизации 4 кВ, температура системы транспортировки и фокусировки ионов 250°C, скорость подачи азота через иглу небулайзера 1,5 л/мин, скорость отдувки газом-осушителем (азотом) 10 л/мин. При исследовании масс-спектров продуктов разложения выбирали интервал регистрируемых значений m/z , равный 25–150, далее работали в режиме регистрации выделенных ионов.

Использовали катионообменную колонку «Nucleosil 5 SA» (5 мкм, 2×150 мм, «Macherey-Nagel», Германия) и колонку с октадецилсиликагелем «Synergi Hydro RP» (4 мкм, 2×150 мм, «Phenomenex», США) для разделения веществ ионной и ион-парной хроматографией соответственно. Скорость потока элюента составляла 0,2 мл/мин.

Растворы и реагенты

В работе использовали следующие реактивы: гидразин серноокислый, метилгидразин, 1,1-диметилгидразин, диметиламина гидрохлорид, N,N-диметилгуанидина сульфат, нитрозодиметиламин и аммония перфтороктаноат (содержание основного компонента >98%, «Aldrich»), 1-метил-1,2,4-триазол (>98%, «Lancaster»), аммония ацетат и уксусную кислоту (>98%, «Panreac»), ацетонитрил (для ВЭЖХ, «Panreac»). Синтезы продуктов разложения проводили согласно методикам, описанным в литературе: ДМГА [5], ДГМК [8], ДМГФ и ТМГ [9], ТМФ [10], тетраметил-2-тетразен (ТМТ) [11].

Результаты и их обсуждение

Выбор условий детектирования

Для детектирования азотсодержащих органических соединений в принципе применимы как химическая ионизация при атмосферном давлении, так и электрораспылительная ионизация. Была выбрана электрораспылительная ионизация, поскольку в результате предварительных исследований установле-

но, что этот вариант ионизации позволяет достигать лучших соотношений сигнал/шум. Для достижения максимальной чувствительности детектирования работали в режиме сканирования выделенных ионов. Этот вариант работы МС-детектора обладает также максимальной селективностью, поскольку в детектор попадают только компоненты с заданными отношениями m/z .

Для выбора характеристичных ионов исследовали масс-спектры определяемых веществ. Установлено, что для большинства веществ (за исключением ТМТ) в масс-спектрах присутствуют интенсивные сигналы протонированных молекул $[MH]^+$. При этом интенсивности сигналов, отвечающих фрагментным или аддуктным ионам, малы и не превышают 5–20%. Таким образом, использование дочерних ионов для детектирования в режиме регистрации выделенных ионов нецелесообразно. ТМТ в источнике ионизации в результате отдачи электрона образует катион-радикал $[(CH_3)_2NN=NN(CH_3)_2]^{*+}$ и в масс-спектре присутствует характеристический пик с отношением m/z , совпадающим с молекулярной массой ТМТ. В табл. 1 приведены значения отношений m/z , выбранные для детектирования.

Ионная хроматография

Прежде всего оценивали возможность применения ИХ для разработки способа одновременного определения НДМГ и продуктов его трансформации: гидразина, МГ, ДМА, НДМА и ТМТ. Выбор перечня веществ обусловлен тем, что для этих веществ установлены ПДК в воде. Все вышеперечисленные вещества, кроме НДМА, обладают основными свойствами и протонируются в подвижной фазе, содержащей аммонийно-ацетатный буфер*. Разделение веществ проводили в изократическом режиме. Концентрацию буфера подбирали таким образом, чтобы обеспечить приемлемые времена удерживания и разделение пиков НДМГ и ДМА. В масс-спектре НДМГ содержится фрагментный ион ($m/z = 46$), используемый для детектирования ДМА. Поэтому для успешного детектирования ДМА необходимо отделить его пик от соседнего пика НДМГ (рис. 1). Добавка ацетонитрила в подвижную фазу снижает неионообменные взаимодействия с матрицей сорбента и позволяет существенно снизить удерживание ТМТ, который в отсутствие органического растворителя в элюенте вымывается с колонки более 1 ч. Следует отметить, что на катионообменнике удерживание незаряженного НДМА

*Эта подвижная фаза рекомендуется для использования в жидкостной хроматомасс-спектрометрии благодаря летучести компонентов.

Таблица 1

Характеристичные ионы, выбранные для проведения измерений в режиме сканирования выделенных ионов

Соединение	Характеристичные ионы	<i>m/z</i>
Гидразин	$N_2H_5^+$	33
Метилгидразин	$CH_3N_2H_3^+$	47
НДМГ	$(CH_3)_2N_2H_2^+$	61
Тетраметилтетразен	$[(CH_3)_2NN=NN(CH_3)_2]^+$	116
Нитрозодиметиламин	$(CH_3)_2NHNO^+$	75
Триметилгидразин	$(CH_3)_3NHNH(CH_3)^+$	75
ДГМК	$(CH_3)_2NH^+NCO$	89
МГ	$C_3N_3H_6^+$	84
ДМГу	$(CH_3)_2NCHNH^+NH_2$	88
ДМА	$(CH_3)_2NH_2^+$	46

определяется только гидрофобными взаимодействиями с матрицей ионообменника. Поскольку молекула НДМА достаточно гидрофильна, то его пик близок к мертвому времени колонки. Однако в условиях МС-детектирования можно ожидать, что мешающее влияние неудерживаемых компонентов в пробе, выходящих с мертвым объемом, будет нивелироваться при определении НДМА селективностью выбранного режима работы детектора.

В выбранных хроматографических условиях (указаны в подписи к рис. 1) удалось разделить все вещества за 22 мин. Оценивали пределы обнаружения и

концентрационные диапазоны линейности градуировочной зависимости (табл. 2). Пределы обнаружения рассчитывали как концентрацию, соответствующую отношению сигнал/шум, равному трем.

Предложенный подход демонстрирует достаточно низкие пределы обнаружения и широкий диапазон линейности градуировочной зависимости (как минимум три порядка изменения концентрации), характерные для современной жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Относительно высокие пределы обнаружения для гидразина связаны с его низкой молекулярной массой и как следствие малым значением отношения *m/z*, выбранного для детектирования. В области малых отношений *m/z* наблюдается высокий шум базовой линии, что снижает предел обнаружения.

Предложенный подход применили для анализа водного раствора НДМГ, подвергнутого самопроизвольному окислению при контакте с воздухом, находящимся над раствором. Для получения раствора, содержащего продукты трансформации, стеклянную мерную колбу вместимостью 1 л наполовину заполнили раствором НДМГ с исходной концентрацией 500 мг/л. Мерную колбу закрывали и анализировали раствор через 6 мес (табл. 3). В растворе по истечении 6 мес по-прежнему обнаружен НДМГ, однако более 90% вещества подверглось трансформации. Среди исследуемых продуктов наибольшие концентрации найдены для диметиламина. Присутствуют также нитрозодиметиламин и в небольшой концентрации метилгидразин, что неудивительно, поскольку послед-

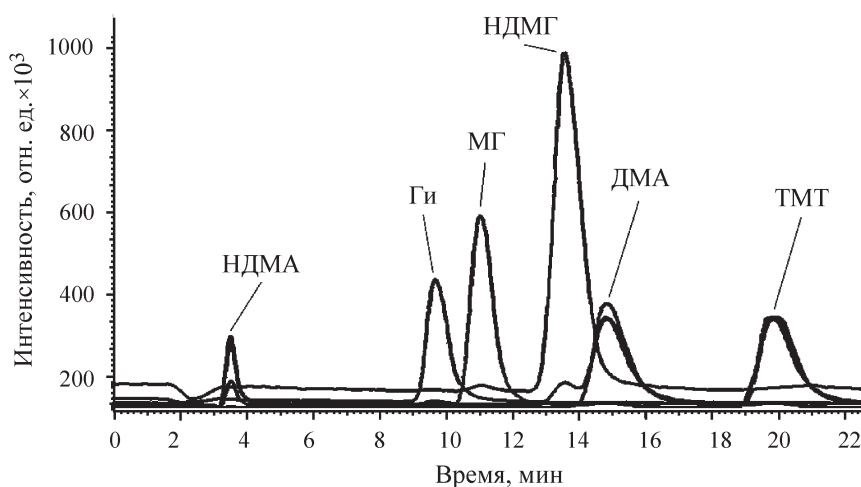


Рис. 1. Одновременное ионохроматографическое определение НДМГ и его продуктов разложения, содержание которых в воде лимитируется гигиеническими нормативами. Подвижная фаза: 40 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (рН 5,5), 20 об.% ацетонитрила

Т а б л и ц а 2

Метрологические характеристики одновременного определения НДМГ и его нормируемых продуктов трансформации в изократическом режиме элюирования методом ионной хроматографии

Соединение	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/л	<i>r</i>	<i>s_r</i> (<i>n</i> = 3)
Гидразин	0,07	0,2–100	0,996	0,08
Метилгидразин	0,03	0,08–50	0,998	0,05
НДМГ	0,012	0,04–40	0,999	0,05
Тетраметилтетразен	0,02	0,05–40	0,994	0,07
Нитрозодиметиламин	0,02	0,05–40	0,998	0,05
Диметиламин	0,02	0,05–40	0,999	0,05

ний, как и НДМГ, должен хорошо окисляться, что препятствует его накоплению. Концентрации гидразина и тетраметилтетразена в исследованном образце оказались ниже предела обнаружения.

На следующем этапе нашего исследования мы расширили круг определяемых соединений, добавив в перечень определяемых компонентов часть ранее идентифицированных новых продуктов трансформации НДМГ: ТМГ, МТ, ДГМК, ДМГУ. Эти вещества достаточно устойчивы в условиях хроматографических измерений. Диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида частично гидролизуются на колонке после ввода пробы. Поскольку из-за гидролиза невозможно точно установить их концентрацию, то эти продукты трансформации были исключены из рассмотрения.

Для выбора условий разделения варьировали объемную долю органического модификатора и концентрацию иона аммония. Оказалось, что продукты трансформации существенно различаются по удерживанию на катионообменнике, и подобрать изократические условия элюирования, обеспечивающие разделение, довольно трудно. Для разделения слабоудерживаемых компонентов, таких, как ДГМК и МТ, необходимо применение элюентов с низким содержанием иона аммония и ацетонитрила, однако в этих условиях с колонки не элюируются сильноудерживаемые компоненты, например ДМГУ и ТМТ. Использование элюента высокой элюирующей силы для достижения приемлемых времен удерживания ДМГУ и ТМТ приводит к слабому удерживанию ДГМК и МТ и близости их пиков к мертвому времени колонки, что нежелательно из-за возможности мешающего влияния неудерживаемых компонентов пробы. Успешного разделения всех компонентов удалось достичь в режиме градиентного элюирования (рис. 2). Отметим,

что программа элюирования предусматривает градиент концентрации как буфера, так и ацетонитрила. Метрологические характеристики предложенного способа определения НДМГ и ряда новых продуктов трансформации представлены в табл. 4. Пределы обнаружения находятся в диапазоне 0,003–0,060 мг/л и по пересекающимся соединениям сопоставимы с изократическим вариантом разделения.

Разработанный вариант ионохроматографического определения использовали для изучения кинетики накопления продуктов при трансформации НДМГ в дистиллированной воде под воздействием кислорода воздуха (табл. 5).

Как следует из приведенных результатов, все исследуемые продукты трансформации образуются в ходе окисления НДМГ. Исследование кинетики и определение концентраций позволило сделать ряд предположений о механизме трансформации. МГ и ТМГ появляются в самом начале наблюдения, однако их концентрация практически не меняется, что пред-

Т а б л и ц а 3

Результаты анализа раствора НДМГ, подвергнутого самопроизвольному окислению (*n* = 3, *P* = 0,95)

Соединение	Концентрация, мг/л
МГ	0,88±0,11
НДМГ	32±4
ДМА	34±5
НДМА	3,0±0,4
Гидразин	—*
ТМТ	—*

*Менее предела обнаружения.

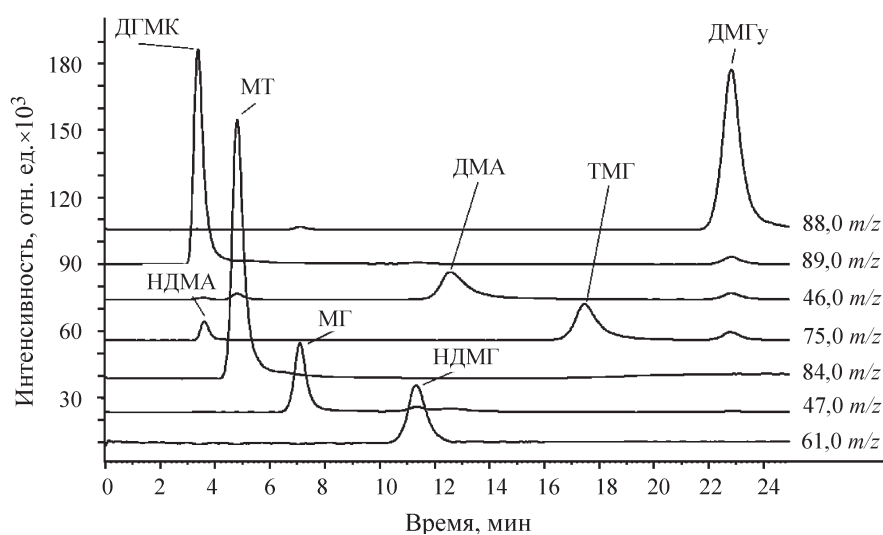


Рис. 2. Хроматограмма НДМГ и продуктов его трансформации, полученная в условиях оптимальной программы градиентного элюирования. Детектирование: режим регистрации выделенных ионов. Программа градиента: А – 200 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора, В – ацетонитрил, С – вода; 0–5 мин В (3%); 0–3 мин С (47%); 3–10 мин С (87–5%); 5–10 мин В (3–35%); 10–22 мин С (5%), В (35%), 22–25 мин С (47%)

Т а б л и ц а 4

Метрологические характеристики ионохроматографического определения НДМГ и ряда новых продуктов его трансформации

Соединение	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/л	r	$s_r (n = 3)$
ДГМК	0,003	0,01–20	0,994	0,02
МТ	0,004	0,01–20	0,995	0,03
МГ	0,05	0,1–50	0,997	0,09
НДМГ	0,02	0,05–50	0,999	0,06
ДМА	0,03	0,05–50	0,999	0,08
ТМГ	0,03	0,05–50	0,996	0,05
ДМГу	0,004	0,01–20	0,997	0,09

полагает как их образование из НДМГ, так и последующую трансформацию. МТ и ДГМК накапливаются только к концу наблюдения, что может быть связано с их образованием не из НДМГ напрямую, а через промежуточные продукты. К концу наблюдений выявлены высокие концентрации ДМА, ДГМК и МТ, что подтверждает экологическую опасность НДМГ.

Ион-парная хроматография

Перспективность использования ИПХ обусловлена сочетанием нескольких механизмов удерживания и большим количеством параметров, варьируемых по сравнению с ИХ, что в конечном итоге позволяет достигать лучшего разделения компонентов, особенно

при разделении сложных смесей, содержащих как заряженные, так и незаряженные соединения. Для разделения была выбрана колонка с сорбентом Synergi Hydro-RP. Он содержит традиционные для ИПХ октадецильные функциональные группы, обеспечивая высокую гидрофобность и удерживание ионных пар. В то же время сорбент Synergi Hydro-RP, обладая полярным *энд-кеппингом*, позволяет использовать сравнительно низкие добавки органического модификатора (до 0%) в элюент. Вследствие высокой полярности разделяемых веществ нейтральной природы, таких, как ДГМК, высокие концентрации добавки органического модификатора, по-видимому, нежелательны из-за резкого снижения их удерживания. В роли

Таблица 5

Кинетика накопления продуктов реакции при окислении НДМГ кислородом воздуха в растворе на дистиллированной воде (концентрации приведены в мг/л, исходная концентрация НДМГ 500 мг/л)

Соединение	Время разложения, сут				
	6	10	20	40	70
ДМА	2,3±0,2	3,1±0,3	5,5±0,5	12±2	32±5
МГ	0,11±0,03	0,14±0,03	0,22±0,02	0,21±0,02	0,28±0,02
ТМГ	0,14±0,03	0,22±0,04	0,19±0,03	0,38±0,08	0,18±0,04
МТ	—*	—*	—*	3,8±0,4	22±3
ДГМК	—*	0,023±0,009	0,55±0,13	28±3	70±10

* Менее предела обнаружения

ион-парного реагента использовали перфтороктаноат аммония, который благодаря летучести совместим с масс-спектрометрическим детектированием.

Даже небольшая добавка ион-парного реагента значительно увеличивает удерживание заряженных веществ. Например, факторы удерживания при элюировании аммонийно-ацетатным буферным раствором (100 мМ) для ДМА, НДМГ и ДМГУ изменяются соответственно от 1,4; 2,4 и 2,0 (в отсутствие ион-парного реагента) до 20, 17 и 73 (в присутствии 0,1 мМ перфтороктаноата). Таким образом, при добавлении перфтороктаноата повышается удерживание и селективность разделения веществ-оснований на гидрофобизованном силикагеле Synergi Hydro-RP, что доказывает перспективность использования ИПХ. Понятно, что высокие факторы удерживания требуют снижения путем оптимизации состава подвижной фазы, в частности, путем добавления ацетонитрила, способствующего элюированию ионных пар с гидрофобизованного силикагеля.

Для оптимизации разделения варьировали концентрацию ион-парного реагента, концентрацию буфера и объемную долю ацетонитрила. Эти факторы действуют разнонаправлено. Увеличение концентрации ион-парного реагента в подвижной фазе приводит к возрастанию удерживания заряженных веществ, однако эта зависимость нелинейна и при высокой концентрации ион-парного реагента увеличение удерживания не так ярко выражено (рис. 3), поэтому не имеет смысла использовать высокую концентрацию дорогих ион-парных реагентов в подвижной фазе. Установлено, что для обеспечения селективного и воспроизводимого удерживания компонентов достаточно использовать перфтороктаноат в концентрации 1 мМ. Добавка 10% ацетонитрила уменьшает удерживание ионных пар в фазе сорбента и позволяет добиться приемлемого удержива-

ния сильноудерживаемых компонентов, таких, как ДМГУ и ТМГ (рис. 4). Однако, как и для ИХ, слабоудерживаемые компоненты (ДГМК и МТ) имеют низкие факторы удерживания, и для оптимизации разделения предпочтительно использовать градиентное элюирование.

Градиентное элюирование по ацетонитрилу от 2 до 30 об.% практически не оказывало влияния на удерживание определяемых компонентов. По-видимому, такое поведение связано с тем, что равновесие между подвижной и неподвижной фазами, обусловленное сорбцией-десорбцией ион-парного реагента, устанавливается медленно, и за тот небольшой интервал времени, отводимый на выполнение градиентной программы изменений в степени покрытия поверхности ион-парным реагентом, оно недостаточно для достижения желаемого эффекта снижения времени удерживания сильноудерживаемых компонентов.

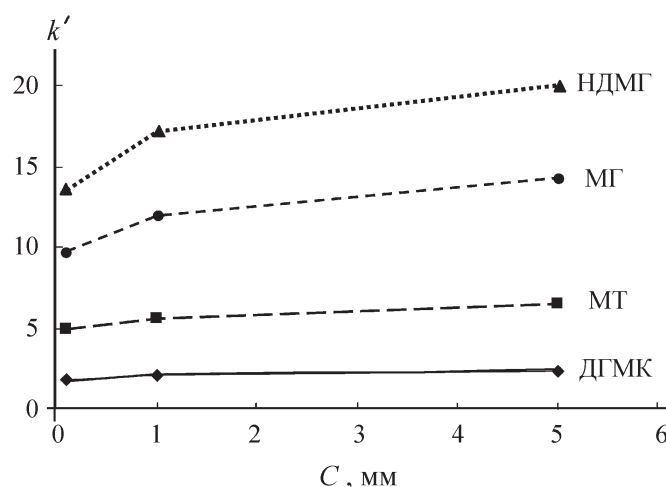


Рис. 3. Зависимость фактора удерживания (k') от концентрации перфтороктаноата (C) в элюенте. Элюент: аммонийно-ацетатный буферный раствор (100 мМ, pH 5,7). Ход кривых для ДМГУ, ТМГ и ДМА имеет вид, аналогичный представленным зависимостям для МГ и НДМГ

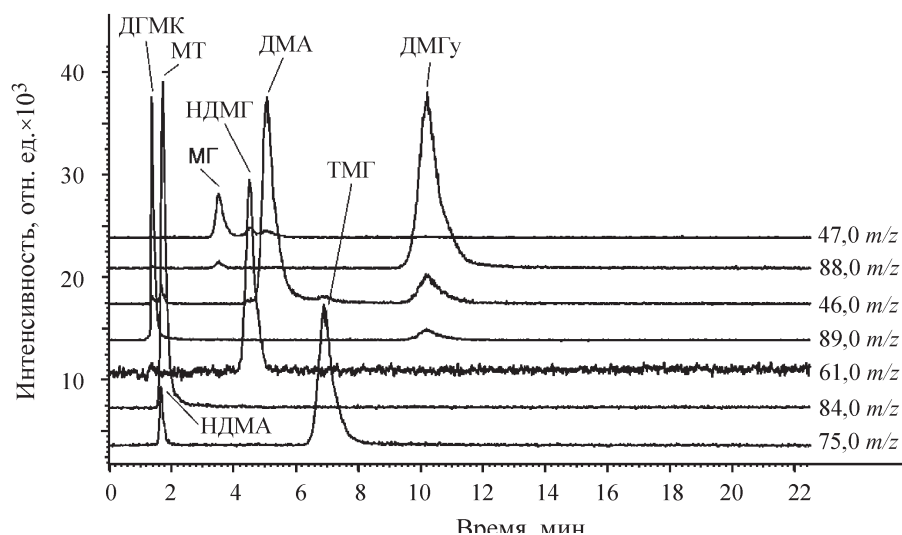


Рис. 4. Разделение НДМГ и продуктов трансформации в изократическом режиме ион-парной хроматографии. ПФ: 1 мМ перфтороктаноата, 100 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора (pH 5,7), 10% CH₃CN

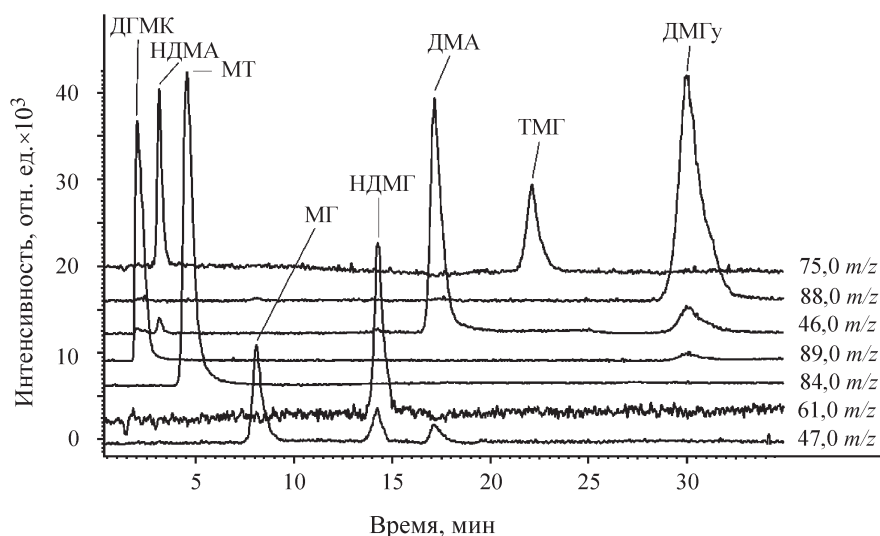


Рис. 5. Разделение НДМГ и продуктов трансформации в градиентном режиме ион-парной хроматографии. Программа градиента: А – вода, В – ацетонитрил, С – 2 мМ PFOA, D – 400 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора, pH 5,7. 0–35 мин С (50%); 0–2 мин В (2%); D (25%); 2–10 мин В (2–8%); D (25–42%); 10–30 В (8%); D (42%), 30–35 мин В (2%); D (25%)

Добиться полного разделения компонентов (рис. 5) удалось подбором программы градиента, в которой одновременно увеличиваются и объемная доля органического модификатора, и концентрация буферного раствора элюирующего иона аммония.

При разделении методами ИХ и ИПХ порядок выхода компонентов смеси одинаков, по-видимому, благодаря схожим типам взаимодействия в обоих методах. Однако селективность разделения веществ в ИПХ, как и ожидалось, оказалась лучше, и все компоненты разделены до базовой линии.

В выбранных условиях разделения мы определили метрологические характеристики разработанного подхода (табл. 6). Установлено, что пределы обнаружения для исследуемых веществ несколько хуже, чем в варианте ИХ, что обусловлено более высоким уровнем шума, по-видимому, из-за присутствия ион-парного реагента. Тем не менее предложенный вариант характеризуется высокой селективностью и может быть полезен при исследовании трансформации НДМГ в качестве дополнительного к разработанным ионохроматографическим способам определения.

Т а б л и ц а 6

**Метрологические характеристики разделения с помощью комплексного
градиентного элюирования на колонке
Synergy Hydro в режиме ИПХ**

Соединение	$C_{\text{мин}}$, мг/л	Линейный диапазон определяемых концентраций, мг/л	s_r ($n = 3, P = 095$)
ДГМК	0,12	0,5–50	0,05
МТ	0,05	0,1–50	0,06
МГ	1,2	2–50	0,05
НДМГ	2	5–50	0,05
ДМА	0,2	0,5–50	0,07
ТМГ	0,8	1–50	0,11
ДМГу	0,2	0,5–50	0,03

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду / Под ред. В.В. Адушкина. М., 2000.
2. *Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L.* // *Anal. Chim. Acta.* **674**. N 1. P. 32.
3. *Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. **6**. Вып. 5. С. 855
4. *Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В.* // Масс-спектрометрия. 2004. **1**. № 2. С. 147.
5. *Тудупов П.Е., Колесников С.В., Кирюхин В.П.* // Тр. IV всесоюз. совещ. «Загрязнение атмосферы и почвы». Обнинск, 1989. М., 1991. С. 87.
6. *Mathur M., Sisler H.* // *Inorg. Chem.* 1981. **20**. P. 426.
7. *Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* // *ЖФХ.* 2008. **82**. № 6. С. 1039.
8. *Beltrami R.T., Bisell E.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. **78**. P. 2467.
9. *Class J.B., Aston J.G., Oakwood T.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. **75**. N 12. P. 2937.
10. *Boehm J.R., Balch A.L., Bizot K.F., Enemark J.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. **97**. N 3. P. 501.
11. *McBride W.R., Kruse H.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. **79**. P. 572.

Поступила в редакцию 20.05.12

**APPLICATION OF ION AND ION-PAIR CHROMATOGRAPHY WITH
MASS-SPECTROMETRIC DETECTION AS METHODS FOR DETERMINATION
OF UNSYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE AND ITS TRANSFORMATION
PRODUCTS**

A.D. Smolenkov, I.A. Rodin, R.S. Smirnov, O.G. Tataurova, O.A. Shpigun

The conditions for simultaneous determination of unsymmetrical dimethylhydrazine and its transformation products in aqueous solutions were developed using ion and ion-pair chromatography with electrospray ionization single-quadrupole mass-spectrometry detection. It was shown that up to 7 components can be determined simultaneously with limits of detection in the ppb range. The proposed techniques were applied to analysis of 500 mg/L solutions of UDMH oxidized by atmospheric oxygen. Accumulation of formic acid dimethylhydrazide, 1-methyl-1,2,4-triazole and dimethylamine was demonstrated during 70-day observation period .

Key words: *liquid chromatography – mass spectrometry, unsymmetrical dimethylhydrazine, transformation products, analysis of aqueous solutions.*

Сведения об авторах: *Смоленков Александр Дмитриевич* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (smolenkov@analyt.chem.msu.ru); *Родин Игорь Александрович* – ст. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Смирнов Роман Сергеевич* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ; *Татаурова Ольга Геннадьевна* – ст. науч. сотр. Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, канд. хим. наук; *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН.