



УДК 543.544.14

Высокочувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина

Затираха А.В., Смоленков А.Д., Елфимова Я.А., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Поступила в редакцию 2.04.2009 г.

Аннотация

В статье описан подход для определения 1,1-диметилгидразина на уровне ОДУ для водоемов хозяйственно-бытового назначения методом on-line динамического сорбционного концентрирования по механизму ионного обмена с последующим ионохроматографическим определением и амперометрическим детектированием. Установлено, что определяющим фактором количественной сорбции и десорбции диметилгидразина на сульфокислотных катионообменниках является кислотность пробы: оптимальная обеспечивается на фоне 10 мМ уксусной кислоты. Выявлены ограничения подхода, заключающиеся в конкуренции катионов матрицы пробы на стадии сорбции. Предел обнаружения 1,1-диметилгидразина составил 0,02 мкг/л при обработке 100 мл пробы.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, ионная хроматография, on-line концентрирование, окружающая среда

Determination of 1,1-dimethylhydrazine at low levels according to the maximum admissible concentration for environmental waters is presented. The method involves on-line dynamic absorption preconcentration by ion exchange mechanism and further determination by ion chromatography with amperometric detection. Sample acidity was found to be the most important factor for quantitative absorption and desorption of dimethylhydrazine from sulfoacidic cation-exchangers. 10 mM acetic acid was chosen as optimal sample background. The interference of matrix cations to absorption was studied. The limit of detection of 1,1-dimethylhydrazine was 0,02 ppb for the sample volume 100 ml.

Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine, ion chromatography, on-line preconcentration, environment

Введение

При экологическом контроле объектов окружающей среды в районах эксплуатации, хранения и уничтожения ракетно-космической техники наибольшее внимание уделяют определению высокотоксичного ракетного горючего 1,1-диметилгидразина (НДМГ). НДМГ является веществом первого класса опасности [1], поэтому санитарно-гигиенические нормативы допускают лишь низкие предельно-допустимые содержания его в природных объектах. В воздухе рабочей зоны его ПДК составляет 0,1 мг/м³, в водоемах рыбо-хозяйственного назначения – 0,0005 мг/л, ОДУ в воде хозяйственно-бытового использования – 0,06 мкг/л [2]. Для

определения столь низких содержаний требуется разработка эффективных методик, сочетающих метод определения с концентрированием пробы.

Современные подходы для определения гидразинов обладают рядом недостатков. Для объектов окружающей среды большинство из них не удовлетворяет по селективности. Спектрофотометрическое определение гидразинов [3-5], несмотря на свою простоту, дает завышенные результаты. Высокочувствительное флуориметрическое определение [6-9] также сложно применимо к анализу реальных объектов, и не является селективным. ГХ и ВЭЖХ требуют трудоемкой и длительной пробоподготовки - предварительной дериватизации для перевода НДМГ в форму гидрофобного производного [10-18]. Ни один из этих подходов не обеспечивает требуемой чувствительности (0,06 мкг/л). Наиболее удобным методом определения гидразинов является ионная хроматография [19-22]. Она обладает такими достоинствами как высокая селективность, чувствительность, экспрессность, возможность одновременного определения нескольких компонентов. Кроме того, ионная хроматография - прямой метод определения. Метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием позволяет определять НДМГ непосредственно прямым вводом в хроматограф без каких-либо дополнительных манипуляций с пределом обнаружения 0,001 мг/л [19,20]. Одним из важных преимуществ ионной хроматографии является возможность совмещения on-line с динамическим сорбционным концентрированием, что позволяет автоматизировать анализ, полностью доставлять концентрат в хроматографическую систему, достигая высоких коэффициентов концентрирования, и таким образом обеспечивает наибольшую эффективность среди известных методов концентрирования. Благодаря использованию замкнутых систем и точному дозированию растворов, on-line сорбционно-хроматографические методы характеризуются высокой воспроизводимостью и производительностью [23].

Количественное и селективное извлечение определяемых микрокомпонентов из анализируемых растворов на стадии концентрирования обеспечивается правильным выбором сорбента и специальной подготовкой пробы перед анализом. Использование хроматографического сорбента для концентрирования дает ряд преимуществ по сравнению с другими, поскольку в этом случае равновесие в фазе сорбента устанавливается быстро, и реализуется количественная сорбция и десорбция компонентов пробы. Для сорбции НДМГ по механизму ионного обмена необходим выбор соответствующего рН раствора пробы для перевода его в протонированную форму и предупреждения окисления в процессе сорбции.

В работе представлена разработка подхода для ионохроматографического определения ультрамалых количеств 1,1-диметилгидразина с предварительным динамическим сорбционным on-line концентрированием по механизму ионного обмена. Анализ образца воды включает в себя концентрирование раствора пробы, содержащего НДМГ, и хроматографическое разделение НДМГ и матрицы на сульфокислотном катионообменнике с последующим расчетом концентрации целевого компонента по методу внешнего стандарта.

Эксперимент

Реагенты. Для приготовления подвижной фазы использовали ацетат аммония (о.с.ч., Merck, Германия), уксусную кислоту (х.ч. Panreac, Испания), аскорбиновую кислоту (ч.д.а.), лимонную кислоту (ч.д.а.), серную кислоту (ч.д.а., Реахим). Для приготовления градуировочных растворов использовали ГСО состава раствора 1,1-

диметилгидразина (ЭАА «Экоаналитика», Россия), гидразин серноокислый (ч.д.а., $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, США), метилгидразин (98%, Aldrich, США).

Аппаратура. Работу выполняли на хроматографе «Цвет Яуза» (НПО Химавтоматика, Россия) с амперометрическим детектором (АД). Обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения «Экохром». Для подачи пробы воды через концентрирующие колонки использовали дополнительный насос высокого давления «Beckman 110В».

Для концентрирования использовали картриджи 10x25 мм, заполненные сорбентами Диапак C₁₈ (Биохиммак) и Диапак Сульфо (высота слоя сорбента 20 мм), а также колонки Nucleosil 10 SA (10 мкм, 4x30 мм, 4x50 мм), Диапак Сульфо (30 мкм, 4x30 мм) и Диасорб Сульфо (10 мкм, 4x30 мм). В качестве разделяющей использовали колонку 4x100 мм с сорбентом Nucleosil 10 SA. Объем петли составлял 250 мкл. Для проведения твердофазной экстракции использовали вакуумный манифолд (НПКФ «Аквилон», Россия).

Приготовление растворов. Раствор НДМГ с концентрацией 500 мг/л готовили разбавлением аликвоты стандарта в 10 мМ серной кислоте, хранили в течение 3 недель в холодильнике при +4°C. Рабочие растворы готовили разбавлением раствора 500 мг/л необходимым фоновым раствором в день анализа.

Техника эксперимента.

В качестве элюента для десорбции использовали аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН 5,4) с концентрациями 40-500 мМ. Для определения минимального объема десорбции колонку, предлагаемую для концентрирования, присоединяли к хроматографической системе в качестве разделяющей колонки. В петлю хроматографа объемом 100 мкл вводили раствор 0,1 мг/л НДМГ и определяли время выхода компонента. Объем удерживания определяли умножением величин времени удерживания и скорости подачи подвижной фазы (1 мл/мин).

Для изучения полноты сорбции раствор НДМГ с помощью насоса пропускали через концентрирующую колонку со скоростью 2,5 мл/мин, собирали последовательные фракции (4x25 + 5) мл, анализировали фракции в режиме прямого ввода.

При изучении полноты десорбции подвижную фазу пропускали через концентрирующую колонку после процедуры концентрирования в направлении, обратном подаче раствора пробы, со скоростью 1 мл/мин. Сорбированный НДМГ элюировали с колонок в колбу объемом 100,0 мл и анализировали в режиме прямого ввода. В случае малых концентраций НДМГ (0,01 мг/л и менее) десорбцию проводили объемом элюента 5 мл, превышающим минимальный объем десорбции.

Для определения максимального количества 1,1-диметилгидразина, которое можно сорбировать на колонках 4x50 мм и 4x30 мм с сорбентом Nucleosil 10 SA, в колонки со скоростью 2,5 мл/мин подавали раствор 0,1 мг/л НДМГ на фоне 10 мМ уксусной кислоты. Собирая на выходе из колонки фракции по 5 мл, анализировали их на содержание НДМГ.

В режиме on-line концентрирования колонку для концентрирования устанавливали в положения шестиходового крана-дозатора на место петли (рис. 1).

В положении шестиходового крана «концентрирование» проводили сорбцию НДМГ на концентрирующей колонке, пропуская через нее раствор пробы в течение 40 мин со скоростью 2,5 мл/мин. Затем переводили шестиходовой кран в положение «анализ», при этом направление движения подвижной фазы в концентрирующей колонке изменялось на обратное. После проведения анализа шестиходовой кран переводили снова в положение «концентрирование» и сразу приступали к работе со следующим образцом без проведения каких-либо подготовительных процедур.

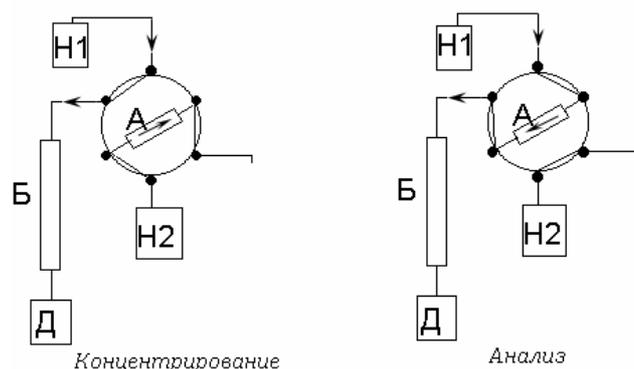
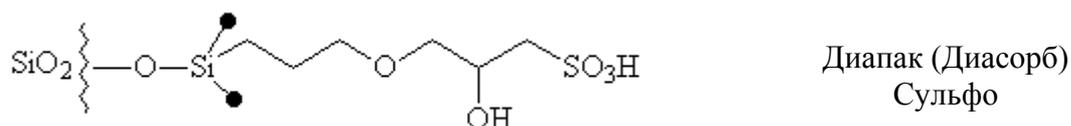
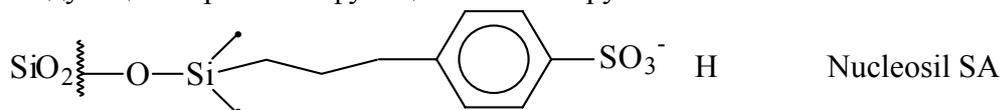


Рис. 1. Схема хроматографической установки с on-line концентрированием пробы. Н1, Н2- насосы высокого давления, Д - амперометрический детектор, А - колонка для концентрирования, Б - разделяющая колонка

Обсуждение результатов

Сорбенты и колонки для концентрирования. Для концентрирования НДМГ использовали сильнокислотные сульфокатионообменники: монофункциональный Nucleosil 10 SA с диаметром зерна 10 мкм, полифункциональные Диапак Сульфо (30 мкм) и Диасорб-130-Сульфо (10 мкм) со следующим строением функциональных групп:



Наличие ароматического фрагмента в структуре Nucleosil 10 SA предполагает различную селективность сорбентов к органическим и неорганическим катионам; различие в механизме удерживания примесей и мешающих концентрированию и определению НДМГ компонентов открывает возможности для их устранения.

Выбор фонового состава пробы. Изучение емкости колонки по НДМГ в зависимости от фонового состава раствора НДМГ проводили в off-line режиме. При концентрировании растворов гидразинов на фоне дистиллированной воды градуировочный график нелинеен, а сорбция-десорбция протекает не количественно. В таких условиях кислотно-основное равновесие для гидразинов, по своей природе слабых оснований, частично смещается в сторону нейтральной формы (недиссоциированной), которая элюируется с колонки. Другая возможная причина связана как с частичным окислением гидразинов на колонке, так и с возможным окислением их растворенным в дистиллированной воде кислородом, заметным для низких концентраций гидразинов. Для эффективного концентрирования диметилгидразина в растворе необходимо создать кислую среду для перевода компонента в протонированную форму. В качестве фоновых использовали растворы серной, аскорбиновой, лимонной и уксусной кислот, концентрации варьировали от 1 до 10 мМ.

10 мМ серная кислота является распространенной средой для консервирования и хранения проб, содержащих НДМГ. Известная методика пробоподготовки загрязненных 1,1-диметилгидразином почв и вод основывается на отгонке НДМГ с водяным паром из щелочного раствора пробы в раствор 10 мМ серной кислоты, которая обеспечивает необходимую для его консервирования кислотность [20]. Значение рН раствора пробы на фоне 10 мМ серной кислоты составляет 1,72. Установлено, что сорбция в этих условиях протекает незначительно. Таким образом, серная кислота непригодна в качестве фона для концентрирования.

Лимонная, аскорбиновая и уксусная кислоты имеют близкие значения констант кислотности, обеспечивая рН 2,56, 3,0 и 3,25 в соответствующих 10 мМ растворах. Установлено, что лимонная кислота не может служить универсальным фоном пробы, поскольку для колонок с низкой емкостью наблюдается незначительная сорбция НДМГ. На фоне 10 мМ уксусной кислоты сорбция НДМГ протекает количественно. Аскорбиновая кислота служит антиоксидантом и препятствует окислению НДМГ растворенным в воде кислородом, обеспечивая 100% сорбцию и десорбцию НДМГ. Однако ее применение как фона для концентрирования имеет недостатки: из-за ее электрохимической активности на хроматограммах могут появляться пики продуктов разложения, которые мешают определению НДМГ при его содержании в области концентраций менее 0,5 мкг/л; высокая концентрация аскорбиновой кислоты, попадающая в детектор, загрязняет поверхность электрода. Дополнительная промывка концентрирующей колонки дистиллированной водой позволяет удалить избыток кислоты и часть продуктов разложения перед стадией десорбции, однако существенно увеличивает время анализа и трудозатраты.

В процессе сорбции через колонку пропускали 100 мл раствора пробы со скоростью 1, 2 и 2,5 мл/мин. Благодаря высокой скорости ионного обмена, во всех случаях обеспечивается полнота сорбции НДМГ. Максимально возможная скорость подачи пробы ограничивается высоким давлением на колонке и составляет 2,5 мл/мин, что сокращает время концентрирования до 40 мин.

Колонки Диапак и Диасорб Сульфо, отличающиеся низкой емкостью, позволяют осуществлять эффективное концентрирование диметилгидразина при содержании не более 0,01 мг/л на фоне уксусной кислоты. Диаграммы сорбции, характеризующие емкость колонок 4x30 и 4x50 мм Nucleosil SA по НДМГ, приведены на рис. 2 и 3. Из диаграмм видно, что обе колонки обладают достаточной емкостью для концентрирования больших объемов проб, так как насыщение колонок происходит при 450 мл и 325 мл пропущенной пробы для колонок 4x50 мм и 4x30 мм соответственно.

Выбор условий количественной десорбции. Поскольку состав концентрата после десорбции должен быть близок к составу подвижной фазы для хроматографического разделения, то оптимальным является осуществление десорбции элюентом – аммонийно-ацетатным буферным раствором. Такой подход упрощает реализацию комбинированного метода, так как условия хроматографического анализа одинаковы для прямого и комбинированного варианта.

Для определения минимального объема элюента, необходимого для десорбции НДМГ с концентрирующих колонок, все колонки последовательно устанавливали в режиме разделения и определяли интервал времени выхода компонента при использовании 40 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора в качестве подвижной фазы. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Время выхода хроматографической зоны НДМГ при использовании колонок различного типа

	Nucleosil 10 SA	Диапак Сульфо	Диасорб Сульфо
Время выхода НДМГ, мин	5,1-5,4	1,8-5,5	2,1-2,5

Сравнение результатов, полученных при разных направлениях потока подвижной фазы через концентрирующие колонки, показало, что при элюировании НДМГ обратным подаче пробы потоком элюента минимальный объем десорбции в несколько раз меньше, чем в направлении сорбции. Поскольку в первом случае зона концентрата, образовавшаяся в начале колонки для концентрирования, не проходит через весь слой сорбента, то ширина пика и время его выхода уменьшается, и такой подход позволяет использовать невысокие концентрации ацетата аммония.

Для достижения высоких коэффициентов концентрирования необходимо минимизировать объем элюента для количественной десорбции компонента, что возможно при использовании более концентрированной подвижной фазы – не менее 100 мМ ацетата аммония. Варьирование скорости потока элюента через концентрирующую колонку на стадии десорбции показало, что время пребывания элюента в колонке влияет на полноту извлечения НДМГ. Увеличение скорости от 1 до 2,5 мл/мин вызывало необходимость использования большего объема и концентрации ацетата аммония. Оптимальными условиями, позволяющими сочетать стадию десорбции с последующим хроматографическим определением, установлены 100 мМ ацетат аммония (рН 5,4) со скоростью подачи 1 мл/мин.

Таблица 2. Контроль протекания десорбции НДМГ с варьированием фона раствора пробы в режиме off-line, %. Концентрация НДМГ в пробе – 0,1 мг/л. Объем пробы – 100 мл

Фон раствора пробы	Колонки для концентрирования		
	Nucleosil SA	Диапак Сульфо	Диасорб Сульфо
10 мМ серной кислоты	30	15	-
10 мМ серной и 0,1 мМ аскорбиновой кислоты	35	25	-
10 мМ аскорбиновой кислоты	102	90	82
10 мМ уксусной кислоты	100	72	63
10 мМ лимонной кислоты	100	91	4
10 мМ уксусной и 1 мМ аскорбиновой кислоты	-	10	72
10 мМ лимонной и 1 мМ аскорбиновой кислоты	-	7	25

Данные по извлечению НДМГ при разном фоновом составе пробы представлены в таблице 2. Установлено, что добавка восстановителя (1 мМ аскорбиновой кислоты) к пробам с содержанием других кислот не улучшает существенно извлечение диметилгидразина.

Таким образом, кислотность раствора пробы является определяющим фактором при концентрировании НДМГ, при этом высокая концентрация сильной кислоты приводит к насыщению ионообменной колонки ионами водорода, что препятствует удерживанию ионов диметилгидразина. Уксусная кислота наиболее

близка к подвижной фазе, поэтому наиболее рационально проводить концентрирование на фоне 10 мМ уксусной кислоты.

Изучение мешающего влияния матрицы пробы. В реальных образцах воды не исключено мешающее влияние со стороны катионов при использовании для сорбции ионного обмена. Ионы натрия обладают большой элюирующей силой и содержатся в реальных пробах в тысячекратных количествах по сравнению с такими содержаниями НДМГ, которые определяются предложенным подходом. Поскольку ионы натрия обладают близкой элюирующей силой к K^+ и NH_4^+ , то определив влияние только этих катионов на концентрирование НДМГ, результаты можно обобщить для суммарного содержания всех остальных однозарядных катионов в реальной пробе.

Для моделирования такого эффекта изучили влияние присутствия натрия с содержанием 0,2-10 мМ на результаты концентрирования НДМГ. Сравнение диаграмм сорбции НДМГ в присутствии 0,2-10 мМ солей натрия на колонках Nucleosil SA разного размера (рис. 2 и 3) подтверждает конкуренцию катионов натрия с катионами НДМГ за взаимодействие с сульфогруппами катионообменника.

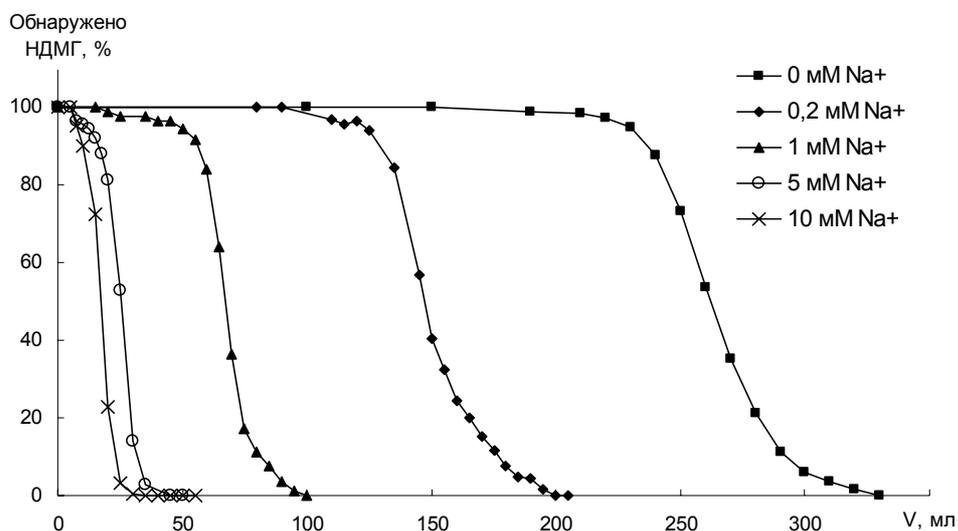


Рис. 2. Диаграммы сорбции НДМГ на колонке Nucleosil 10 SA 4×30 мм на фоне 10 мМ уксусной кислоты (■) и в присутствии 0,2 (◆), 1 (▲), 5 (○), 10 (×) мМ Na^+

Присутствие посторонних катионов в пробе вплоть до 1 мМ не оказывает влияния на концентрирование НДМГ на колонке Nucleosil 10 SA 4x50 мм при объеме пробы 100 мл. С увеличением объема сорбента повышается пороговое значение концентрации ионов, которое не влияет на концентрирование диметилгидразина. То есть, при наличии свободных сульфогрупп на поверхности катионообменника катионы натрия сорбируются, не препятствуя концентрированию диметилгидразина, а при их отсутствии вытесняют НДМГ. Следовательно, для устранения влияния катионов щелочных металлов при содержании более 1 мМ достаточно увеличить объем сорбента для концентрирования. Либо использовать дополнительную пробоподготовку, которая позволит устранить или нивелировать мешающее влияние матрицы. При определении НДМГ в почвах обычно применяется щелочное разложение и перегонка НДМГ с водяным паром, в результате которой устраняется влияние матрицы пробы [20].

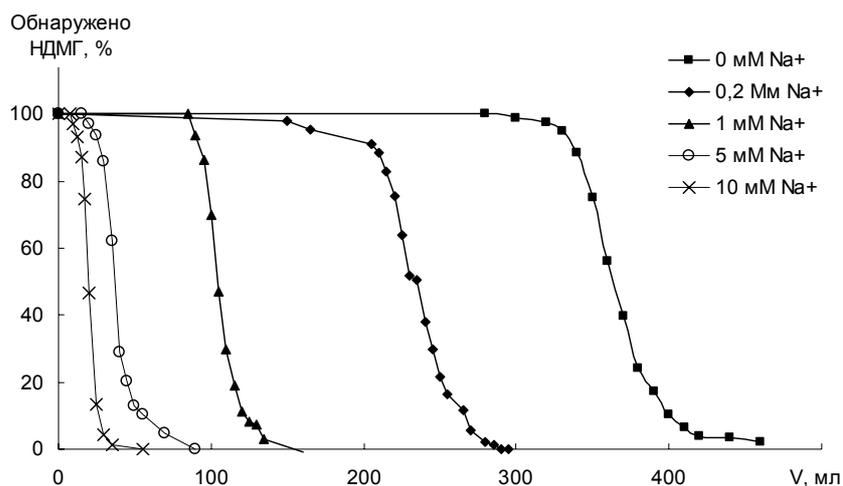


Рис.3. Диаграммы сорбции НДМГ на колонке Nucleosil 10 SA 4×50 мм на фоне 10 мМ уксусной кислоты (■) и в присутствии 0,2 (◆), 1 (▲), 5 (○), 10 (×) мМ Na⁺

Оптимизация условий ионохроматографического определения НДМГ.

Подвижные фазы, применяемые в одноколоночной ионной хроматографии, должны иметь буферную емкость, достаточно высокую ионную силу, быстро и селективно разделять определяемые ионы и обладать низким фоновым сигналом для достижения максимальной чувствительности. При разделении слабых оснований необходимо выполнение условия: $pH = pK - 1,5$. Для амперометрического детектирования подходят такие неэлектроактивные соли, как ацетаты, фосфаты, цитраты и перхлораты.

В качестве подвижной фазы использовали аммонийно-ацетатный буфер с pH 5,4. В работах [19, 20] было показано, что в этом случае система имеет лучшие характеристики по разделению компонентов и чувствительности их определения. Для хроматографического разделения компонентов пробы более концентрированной подвижной фазой использовали колонку Nucleosil 10 SA размерами 4x250 мм. В таблице 3 представлены основные параметры хроматографического определения НДМГ с использованием 100 и 150 мМ ацетата аммония. Из данных таблицы 3 видно, что 100 мМ раствор ацетата аммония обеспечивает больший коэффициент емкости по НДМГ, и такой состав подвижной фазы предпочтительно использовать для более эффективного разделения компонентов пробы.

Таблица 3. Основные хроматографические параметры удерживания НДМГ в зависимости от состава подвижной фазы. Колонка Nucleosil 10 SA, 4x250 мм. Скорость подачи элюента 1 мл/мин

ПФ	t_R , мин	t_R' , мин	k'	N, тг/кл
150 мМ ацетата аммония	8,9	6,4	2,56	2461
100 мМ ацетата аммония	11,2	8,7	3,48	2557

Динамическое on-line концентрирование. On-line концентрирование проводили в диапазоне концентраций 0,00005 – 0,002 мг/л НДМГ на фоне 10 мМ уксусной кислоты. Катионообменники Диапак и Диасорб Сульфо позволяют определять НДМГ только на уровне контроля качества вод рыбо-хозяйственного

назначения (0,5 мкг/л) при объеме пробы 100 мл, и для наилучшего разделения компонентов пробы после концентрирования требуется замена подвижной фазы на 100 мМ аммонийно-фосфатный буферный раствор с рН 5,2. Линейность градуировочных графиков соблюдается в диапазоне 0,5 - 2 мкг/л НДМГ (табл. 4). На основании полученных данных эти сорбенты не перспективны для дальнейшего использования.

Таблица 4. Основные метрологические характеристики определения НДМГ с динамическим on-line концентрированием. Вид зависимости $y=ax+b$

Параметры	Колонка		
	Nucleosil 10 SA	Диапак Сульфо	Диасорб-130-Сульфо
Коэффициент а	16,4 ± 0,5	9,7 ± 1,1	9,6 ± 0,7
Коэффициент b	-0,7 ± 0,2	*	-1,7 ± 0,9
R ²	0,9995	0,9965	0,9984
Диапазон линейности, мкг/л	0,05-2,0	0,5-2,0	0,5-2,0
S _r (n=3, P=0,95)	0,05	0,05	0,05
S _{min} , мкг/л	0,02	0,2	0,2

* Вид зависимости $y=ax$.

Успешное определение ультрамалых концентраций 1,1-диметилгидразина реализуется при on-line концентрировании НДМГ на сорбенте Nucleosil 10SA. Основные хроматографические параметры определения диметилгидразина в этих условиях указаны в таблице 5. Уравнение прямой зависимости аналитического сигнала от объема пробы для концентрирования (0,001 мг/л НДМГ): $y = 0,0807x$, $R^2 = 0,9992$. Градуировочная зависимость линейна в изученном диапазоне концентраций, что свидетельствует об отсутствии разложения НДМГ на колонке. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составил 0,02 мкг/л, что позволяет определять 1,1-диметилгидразин на ОДУ для вод хозяйственно-бытового назначения.

Таблица 5. Основные хроматографические параметры удерживания НДМГ после on-line концентрирования. Концентрация НДМГ в пробе 0,5 мкг/л. Объем пробы 100 мл. Скорость подачи элюента 1 мл/мин

Концентрирующая колонка	t _R , мин	t _R ['] , мин	k'	R _S	N, тг/кл
Nucleosil 10 SA	12,6	10,0	3,9	2,9	2540

С помощью предложенного подхода провели анализ синтетических образцов воды и проб природной воды с низким содержанием солей с добавкой НДМГ. Правильность разработанного подхода проверяли методом «введено-найдено».

Хроматограмма образца природной воды с добавкой 0,1 мкг/л НДМГ приведена на рис. 4. Результаты, представленные в таблице 6, демонстрируют, что предложенный подход позволяет проводить определение 1,1-диметилгидразина на уровне, необходимом для контроля качества вод хозяйственно-бытового назначения.

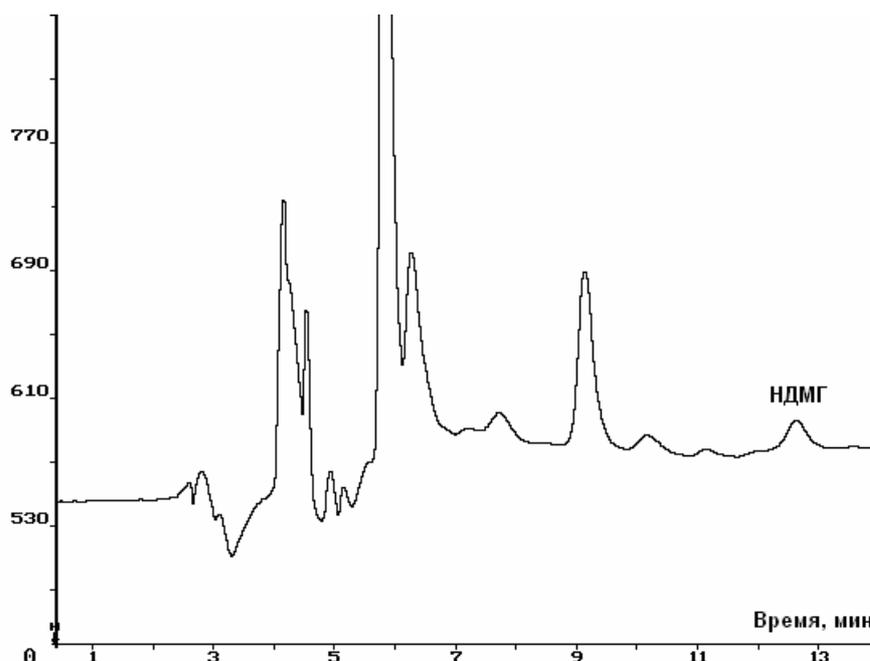


Рис. 4. Хроматограмма образца воды с добавкой 0,1 мкг/л НДМГ после on-line концентрирования на колонке Nucleosil 10 SA (4x50 мм). Разделяющая колонка Nucleosil 10 SA (4x250 мм) Элюент: 100 мМ ацетата аммония (рН 5,4). Скорость подачи элюента 1мл/мин

Таблица 6. Результаты проверки подхода методом «введено-найдено» (n=3, P=0,95)

Анализируемый образец	Введено НДМГ, мкг/л	Найдено НДМГ, мкг/л
Вода из скважины с содержанием солей 1,5 мМ	0,1	0,098±0,005
Синтетический образец, содержащий 1 мМ натрия	0,1	0,099±0,003

Список литературы

1. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М: Анкил. 2000. 640 с.
2. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.2307-07.
3. Потрохов В.К., Малинина А.М., Климова Н.И. Патент СССР № 262667G, приор. 02.11.1987. Бюл. изобр. 1987. №18.
4. Bailey L.C., Medwick T. Spectrophotometric determination of hydrazine and 1,1-dimethylhydrazine, separately or in admixtures. // Anal. Chim. Acta. 1966. V.35. P. 330-336.
5. Pinkerton M.K., Layer J.M., Diamond P., Thomas A. Colorimetric determination for 1,1-dimethylhydrazine in air, blood and water. // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1963. V.24. P.239.
6. Chen X., Xiang Y., Li Z., Tong A. Sensitive and selective fluorescence determination of trace hydrazine in aqueous solution utilizing 5-chlorosalicylaldehyde. // Anal. Chim. Acta. 2008. V.625. P.41-46.

7. Weeks R.W., Yasuda S.K., Dean B.J. Fluorescent detection of hydrazines via fluorescamine and isomeric phthalaldehydes. // *Anal. Chem.* 1976. V.48. P.159-161.
8. Collins G.E., Rose-Pehrsson S.L. Fluorescent detection of hydrazine, monomethylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by derivatization with aromatic dicarbaldehydes. // *Analyst.* 1994. V.119. P.1907-1913.
9. Collins G.E., Rose-Pehrsson S.L. Sensitive, fluorescent detection of hydrazine via derivatization with 2,3-naphthalene dicarboxaldehyde. // *Anal. Chim. Acta.* 1993. V.284. P.207-215.
10. Madjumdar T.K., Geno P.W., Yau A. Determination of daminozide residues at very low levels in fruits by gas chromatography/mass spectrometry. // *J. Agric. Food. Chem.* 1995. V.43. №6. P.1421-1423.
11. 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. 1238-1244.
12. Денисов А.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Определение 1,1- диметилгидразина методом обращенно- фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в виде производного с 4- нитробензальдегидом. // *Журн. аналит. химии.* 2004. V.59. №5. С. 511-515.
13. Wright D. New method for the determination of 1,1-dimethylhydrazine residues in apples and peaches. // *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1987. V.70. №4. P.718-720.
14. Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L. 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. 680-686.
15. Rutschmann A., Buser R. Determination of daminozide and dimethylhydrazine residues in Swiss apple juice concentrates using gas chromatography -mass spectrometry. // *J. Agric. Food. Chem.* 1991. V.39. №1. P. 176-181.
16. Сотников Е.Е., Московкин А.С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т.61. №2. С.139-142.
17. Евгеньев М. И., Евгеньева И. И., Гармонов С. Ю., Исмаилова Р. Н., Победимский Д. Г. Экстракционно-хроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в водах с диодно-матричным детектированием // *Заводская лабор.* 2000. Т.66. №7. С.14-16.
18. 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.492-498.
19. Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Shpigun O.A. Separation of hydrazine and its methyl derivatives by ion chromatography with amperometric detection. // *Anal. Sci.* 2001. V.17 (Suppl.). P.i769-i772.
20. 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. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2005. V. 85. No.14. P. 1089-1100.
21. Newsome W.H., Collins P. An improved method for the determination of 1,1-dimethylhydrazine in apple and cherry products. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1988. V.34. P. 155-166.

22. Abdou H. M., Medwick T., Bailey L. C. Determination of hydrazine and 1,1-dimethylhydrazine, separately or in mixtures, by high-pressure liquid chromatography. // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V.93. P. 221 -226.

23. Олиферова Л.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Ван Д., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа. // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 60. №5. С. 454-480.

Затираха Алла Валерьевна – аспирант 3 года обучения кафедры аналитической химии МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, тел.: +7 (495) 939-4608

Смоленков Александр Дмитриевич – к.х.н., доцент, химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, тел.: +7 (495) 939-4608

Елфимова Яна Андреевна – студент 5 курса химического факультета, МГУ им. М.В.Ломоносова

Шпигун Олег Алексеевич – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова

Zatirakha Alla V. – PhD student, 3rd year. M.V. Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, e-mail: zatirakha@rambler.ru

Smolenkov Alexander D. – PhD, associate professor, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, e-mail: smolenkov@bk.ru

Elfimova Yana A. – diploma student, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University

Shpigun Oleg A. – PhD, corresponding member of Russian Academy of Science, professor Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University