

Возможности по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды

¹Кенесов Б.Н.*, ¹Бакайкина Н.В.,
²Бимаганбетова А.О.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан
²Научно-исследовательский центр «Фарыш-Экология», г. Алматы, Казахстан
*E-mail: bknesov@cfhma.kz

Большинство ракет среднего и тяжелого класса, запускаемых с территории Казахстана, России, Китая и других стран по сей день используют в качестве топлива высокотоксичный несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Изучение путей миграции, распространения и накопления продуктов трансформации НДМГ в окружающей среде, а также оценка влияния ракетно-космической деятельности на здоровье населения в настоящий момент затруднена ввиду отсутствия методик определения следовых концентраций данных соединений в анализируемых образцах. В данной работе сделан краткий обзор методов и подходов, которые могут быть использованы для разработки подобных методик. Пределы обнаружения на уровне триллионных долей могут быть достигнуты за счет применения наиболее селективных и чувствительных методов на основе газовой и жидкостной хроматографии с детектированием методом tandemной масс-спектрометрии либо масс-спектрометрии высокого разрешения. Также необходима 1000-кратное концентрирование образцов в ходе пробоподготовки либо использование интегрированных подходов, таких как динамический парофазный анализ. Особое внимание при разработке и использовании таких методик необходимо уделять чистоте воздуха в лаборатории, реактивов, посуды и используемого оборудования.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения; tandemная масс-спектрометрия; динамический парофазный анализ; анализ следовых концентраций; несимметричный диметилгидразин; окружающая среда.

Қоршаған орта объектілеріндегі симметриялы емес диметилгидразиннің трансформация өнімдерін анықтау әдістемелерінің анықтау шектерін төзмендету мүмкіндіктері

¹Кенесов Б.Н.*, ¹Бакайкина Н.В.,
²Бимаганбетова А.О.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан
²«Фарыш-Экология» ғылыми-зерттеу орталығы, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: bknesov@cfhma.kz

Қазіргі кезде Қазақстан, Ресей, Қытай және басқа елдер территорияларынан ұшырылатын орта және ауыр класты зымырандардың көбі жанармай ретінде жоғары ұятты симметриялы емес диметилгидразинді (СЕДМГ) қолдануда. Қоршаған ортада СЕДМГ трансформация өнімдерінің миграциясын, таралуын және жинақталуын зерттеу, сондай-ақ зымыран-ғарыштық қызметтің тұрғындар денсаулығына әсеріне баға беру қазір талданылатын сынамаларда осы заттардың аса аз концентрацияларын анықтау әдістемелерінің жоқ болуына байланысты қиын. Берілген мақалада осындай әдістемелерді шығаруда қолданылуы мүмкін әдістер мен тәсілдерге шолу жасалынған. Триллионды үлестер деңгейіндегі анықтау шектері ең селективті және сезімтал әдістерді қолдану арқылы қол жетілуі мүмкін. Осы әдістер tandemді масс-спектрометрия немесе жоғары бөліну масс-спектрометриясы әдісімен детектрлеуі бар газды және сұйықтықты хроматографияға негізделген. Осыған қоса, сынама дайындау барысында сынамаларды 1000-еселік концентрлеу немесе динамикалық бу фазалық талдау сияқты интеграцияланған тәсілдерді қолдану қажет. Осындай әдістерді шығаруда және қолдануда зертханадағы ауаның, реактивтердің, ыдыстардың және қолданылып жатқан құрал-жабдықтардың тазалығына ерекше көңіл бөлу керек.

Түйін сөздер: жоғары бөліну масс-спектрометриясы; tandemді масс-спектрометрия; динамикалық бу фазалық талдау; аса аз концентрацияларды анықтау; симметриялы емес диметилгидразин; қоршаған орта.

Possibilities for decreasing detection limits of analytical methods for determination products of unsymmetrical dimethylhydrazine in environmental samples

¹Kenessov B.N.*, ¹Bakaikina N.V.,
²Bimaganbetova A.O.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan
²Scientific Research Center "Garysh-Ecologiya", Almaty, Kazakhstan
*E-mail: bknesov@cfhma.kz

Most rockets of middle and heavy class launched from Kazakhstan, Russia, China and other countries still use highly toxic unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) as a liquid propellant. Study of migration, distribution and accumulation of UDMH transformation products in environment and human health impact assessment of space rocket activity are currently complicated due to the absence of analytical methods allowing detection of trace concentrations of these compounds in analyzed samples. This paper reviews methods and approaches, which can be applied for development of such methods. Detection limits at a part-per-trillion (ppt) level may be achieved using most selective and sensitive methods based on gas or liquid chromatography in combination of tandem or high-resolution mass spectrometry. In addition, 1000-fold concentration of samples or integrated sample preparation methods, e.g., dynamic headspace extraction, are required. Special attention during development and application of such methods must be paid to purity of laboratory air, reagents, glassware and analytical instruments.

Keywords: high-resolution mass spectrometry; tandem mass spectrometry; dynamic headspace extraction; analysis of trace concentration; unsymmetrical dimethylhydrazine; environment.



Возможности по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды

¹Кенесов Б.Н.*, ¹Бакайкина Н.В., ²Бимаганбетова А.О.

¹ Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

² Научно-исследовательский центр «Фарыш-Экология», г. Алматы, Казахстан

*E-mail: bknesov@cfhma.kz

1. Введение

В качестве основного компонента ракетного топлива в ракетах-носителях среднего и тяжелого классов используется высокотоксичный несимметричный диметилгидразин (НДМГ) [1]. НДМГ является соединением первого класса опасности, обладающим канцерогенными и мутагенными свойствами [2,3]. При его попадании в окружающую среду образуется широкий круг продуктов его трансформации – N-нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, гидразоны, триазолы, пиразолы, тетразолы, диметилформамид, диметиламиноацетонитрил, 1-формил-2,2-диметилгидразин и др. [4]. Некоторые метаболиты НДМГ являются известными токсичными соединениями, тогда как токсичность большинства образующихся соединений не изучена, что обусловлено дороговизной подобных исследований [3,5,6]. Согласно расчетным методам, большинство продуктов трансформации НДМГ токсичны по отношению к живым организмам, что вызывает необходимость контроля их концентраций в объектах окружающей среды.

Контроль концентраций НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды является неотъемлемой частью системы экологической безопасности ракетно-космической деятельности [7]. Для определения летучих и термически стойких метаболитов НДМГ наибольшей эффективностью обладают методики на основе газовой хроматографии (ГХ) и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), а для мало- и нелетучих соединений – методики, использующие жидкостную хроматографию (ЖХ) или ее вариант с масс-спектрометрическим детектированием (ЖХ-МС).

Большинство имеющихся методик рассчитаны на определение продуктов трансформации на уровне их предельно-допустимых концентраций [8]. Принято считать, что определение более низких концентраций нецелесообразно, так как они не оказывают негативного воздействия на экосистему и здоровье живых организмов. Однако, учитывая тот факт, что токсичность большинства продуктов трансформации НДМГ не изучена, гарантировать 100% экологическую безопасность малых концентраций невозможно. Кроме того, определение малых концентраций токсичных соединений необходимо для выявления путей их миграции и установления мест их накопления в экосистеме. Актуальным является оценка воздействия на окружающую среду и среду обитания транспортировки НДМГ, в ходе которой сам компонент ракетного топлива и продукты его трансформации могут загрязнять окружающий атмосферный воздух, воду и почву. Таким образом, существует потребность в разработке методик, позволяющих обнаружить следовые концентрации продуктов трансформации НДМГ.

Цель данной обзорной статьи – показать и оценить возможности по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды.

2. Анализ почв

Как известно, почва является основным аккумулятором загрязнения гидразиновым ракетным топливом [4]. Коэффициенты диффузии органических соединений в почве намного меньше, чем в воде и воздухе, поэтому

загрязнение почвы является локальным. Это и показывают результаты большинства исследований, согласно которым загрязнение ракетным топливом обнаруживается только в эпицентрах штатных мест падения первых ступеней ракет-носителей площадью около 100 м² [4]. Однако причина таких наблюдений может лежать в недостаточно низких пределах обнаружения применяемых методик, которые в большинстве случаев лежат в диапазоне 10-100 мкг/кг. Для эффективной оценки миграции часто требуются пределы обнаружения на уровне 1 нг/кг.

Наибольшую селективность и чувствительность определения обеспечивают методы газовой и жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием. Чувствительность большинства ГХ-МС систем в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) составляет около 1 пг. Для большинства продуктов трансформации НДМГ данное значение составляет около 10 пг и может быть выше при анализе сложных матриц из-за перекрытия пиков аналитов пиками матрицы. Почва является наиболее сложной матрицей, поэтому реальные пределы обнаружения могут достигать 100 пг. При использовании тандемного масс-спектрометрического детектора (МС/МС) значительно повышается селективность детектирования аналитов и снижается уровень шума на хроматограмме, в результате чего пределы обнаружения в реальных образцах могут достигать 1 пг и менее [9]. Еще более высокую чувствительность возможно достичь с использованием масс-спектрометрического детектирования высокого разрешения, которое позволяет селективно детектировать точную массу интенсивного иона аналита [10]. Согласно спецификациям производителя ГХ-МС Thermo DFS, инжектирование в систему 20 фг 2,3,7,8-тетрахлордифенилоксиана обеспечивает соотношение его сигнала к шуму 200:1. Повысить чувствительность также возможно с использованием метода химической ионизации, который является более мягким по сравнению с электронным ударом и позволяет получить интенсивный молекулярный ион [11,12].

Реальная чувствительность ГХ-МС систем зависит от множества факторов. Наибольшее влияние на чувствительность оказывают утечки в устройстве для ввода пробы и вакуумной системе масс-спектрометра. При недостаточной герметичности инжектора ГХ большая часть аналитов будет теряться, что особенно выражено при вводе образцов в режиме без деления потока. Утечки в вакуумной системе приводят к повышенным концентрациям азота, кислорода и воды в камере масс-спектрометра, что негативно сказывается на эффективности ионизации молекул аналитов и снижению устойчивости образующихся ионов.

Приведенные выше значения соответствуют массе аналита, которая должна попасть в детектор (*m_a*). Реальные пределы обнаружения методик (MDL) на основе ГХ зависят от следующих факторов:

- масса навески анализируемого образца (*m_s*);

- степень концентрирования (или разбавления) в ходе пробоподготовки (CF);
- объем вводимой в прибор пробы (*V_i*);
- коэффициент деления потока (SF).

Предел обнаружения может быть рассчитан по следующей формуле:

$$MDL = \frac{m_a \times (SF + 1)}{V_i \times CF \times m_s}$$

Если взять наиболее простой способ пробоподготовки, основанный на экстракции продуктов трансформации из 2 г почвы 10 мл органического растворителя с последующим вводом 1 мкл экстракта в ГХ-МС без деления потока, то при чувствительности детектора 10 пг предел обнаружения составит 50 нг/г или 50 мкг/кг. Для влажных почв может потребоваться деление потока 5:1, что приведет к увеличению предела обнаружения до 300 мкг/кг. При использовании тандемного масс-спектрометрического детектора и очистки экстрактов от воды предел обнаружения возможно снизить до 5 мкг/кг.

Наиболее эффективным способом извлечения органических загрязнителей из почв является ускоренная экстракция растворителем. За счет экстракции при повышенных давлении и температуре возможно добиться высоких степеней извлечения при малых объемах растворителя [9]. Также данный метод позволяет существенно снизить временные затраты на проведение анализа.

Дополнительно снизить пределы обнаружения возможно, внедрив в пробоподготовку стадию концентрирования упариванием растворителя [13]. При упаривании с 10 до 0,1 мл теоретическая степень концентрирования составит 100. Однако пропорционального снижения пределов обнаружения может и не произойти, так как при упаривании растворителя теряются и летучие продукты трансформации НДМГ, что делает невозможным их количественное определение. Кроме того, параллельно с увеличением концентраций аналитов увеличиваются и концентрации компонентов матрицы, что приводит к увеличению уровня шума на хроматограмме. Во избежание ввода больших объемов воды в прибор перед упариванием растворителя обязательным является ее удаление из экстракта. В лучшем случае за счет концентрирования упариванием возможно снизить пределы обнаружения наименее летучих аналитов на 1 порядок.

Главным недостатком методик на основе экстракции органическим растворителем является невозможность определения наиболее летучих продуктов трансформации НДМГ, которые перекрываются пиком растворителя при хроматографировании либо теряются при концентрировании упариванием.

Этого недостатка лишен метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), который является одним из наиболее простых и эффективных методов пробоподготовки,

используемых при определении летучих органических соединений в почвах [14,15]. Метод ТФМЭ основан на сорбции аналитов из газовой фазы над образцом почвы микрополимерным покрытием с последующей их десорбцией в испарителе ГХ [16]. Предел обнаружения аналита методом ТФМЭ напрямую зависит от эффективности его экстракции из почвы, которая, в свою очередь, зависит от его гидрофобности и летучести [17]. Эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из почвы может достигать 1% для гидразонов при экстракции из газовой фазы над образцом массой 1 г в виале объемом 20 мл. Так как десорбция аналитов из экстракционного покрытия осуществляется без деления потока, пределы их обнаружения методом ТФМЭ-ГХ-МС могут достигать 1 мкг/кг, а при использовании МС/МС детектирования – 100 нг/кг. Однако для большинства продуктов трансформации НДМГ эффективность экстракции составляет от 0,01 до 0,1%, что соответствует на 1-2 порядка большим пределам их обнаружения. Повысить эффективность экстракции и снизить пределы обнаружения возможно охлаждением экстракционного покрытия [18]. В целом, из применяемых в данный момент подходов метод ТФМЭ-ГХ-МС обеспечивает наилучшее сочетание пределов обнаружения и количества определяемых продуктов трансформации НДМГ [19-21].

Наибольшей перспективностью для определения ультрамалых концентраций обладает метод динамического парового анализа (dynamic headspace), еще называемый «продувка и улавливание» (purge and trap) [22-24]. Данный метод включает количественный перенос летучих аналитов из почвы в адсорбент продувкой инертным газом (гелий) с последующей термодесорбцией аналитов из адсорбента в устройство для ввода проб газового хроматографа и колонку (рисунок 1) [25]. При массе навески 5 г, 100% переносе аналитов из образца в колонку и чувствительности ГХ-МС 10 пг теоретический предел обнаружения составит 2 нг/кг, а при использовании ГХ-МС/МС – 0,2 нг/кг. Использование МС/МС детектирования предпочтительно, так как метод динамического парового анализа является неселективным и компоненты матрицы переносятся в адсорбционную ловушку и колонку ГХ, что приводит к увеличению шума на хроматограмме. Другой потенциальной проблемой метода является длительная десорбция аналитов из ловушки и необходимость криофокусирования. Продукты трансформации НДМГ являются полярными соединениями и требуют использования ловушек, также улавливающих воду, содержащуюся во всех почвах. Для удаления воды необходимо использовать дополнительную ловушку, устанавливаемую перед основной адсорбционной ловушкой, в ходе продувки почвы инертным газом. Несмотря на все

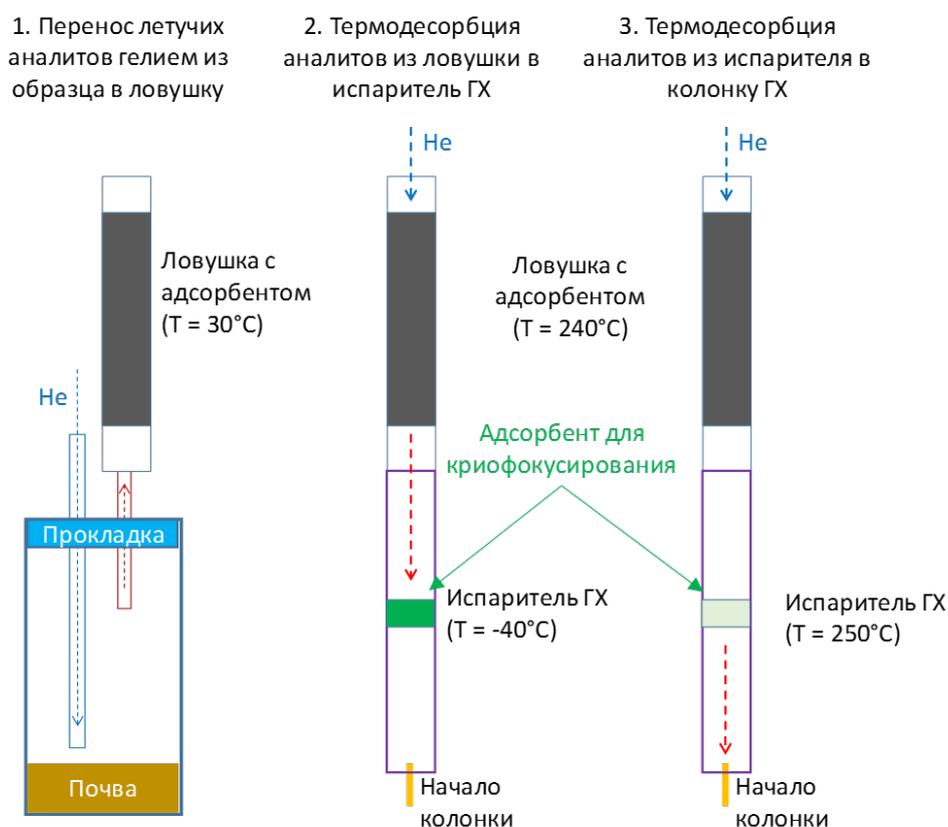


Рисунок 1 – Принцип метода динамического парового анализа для определения следовых концентраций летучих органических соединений в образцах почвы и воды. Красные стрелки показывают перенос летучих аналитов.

недостатки метод динамического парофазного анализа позволяет достичь наименьших пределов обнаружения, а также может быть полностью автоматизирован с использованием имеющихся в продаже автосамплеров.

3. Анализ воды

Для анализа водных образцов более подходящими методами являются ЖХ-МС или ЖХ-МС/МС, которые не требуют проведения пробоподготовки, так как водные образцы могут быть напрямую инжесктивированы в систему [26,27]. Пределы обнаружения зависят от множества факторов и, как правило, находятся в диапазоне 1-10 мкг/л. Для снижения предела обнаружения может быть использована он-лайн твердофазная экстракция (ТФЭ), которая теоретически позволяет увеличить объем вводимой пробы на 2-3 порядка и добиться пропорционального снижения предела обнаружения [28,29]. Основная сложность при проведении онлайн ТФЭ связана с высокой полярностью большинства продуктов трансформации и сложностью их эффективного адсорбционного фокусирования в картридже для ТФЭ.

С использованием динамического парофазного анализа (рисунок 1) теоретически возможно достигнуть пределов обнаружения на уровне десятых нг/л [30]. Главная сложность заключается в сильном сродстве большинства полярных продуктов трансформации к воде, из-за которой требуется достаточно длительная продувка образца инертным газом. Ускорить процесс возможно добавлением сильного электролита (например, хлорида натрия) до концентрации его насыщенного раствора.

Большой популярностью для анализа воды пользуется метод микроэкстракции на магнитной мешалке (stir-bar sorptive microextraction, SBSE) [31]. Метод основан на экстракции аналитов полимерным покрытием, нанесенным на поверхность магнитной мешалки, с последующим ее нагревом в термодесорбере ГХ. В сравнении с классической ТФЭ, объем полимерного покрытия значительно больше, что позволяет пропорционально увеличить эффективность экстракции [32]. Это особенно актуально для полярных соединений, к которым относятся все продукты трансформации НДМГ. Для увеличения эффективности микроэкстракции возможно также добавить сильный электролит. При эффективности экстракции 10% из 10 мл образца достижимы пределы обнаружения на уровне 1 нг/л. Для достижения таких значений также необходима десорбция без деления потока, которая для наиболее летучих аналитов возможна с использованием криогенного фокусирования перед вводом в колонку.

4. Анализ воздуха

Высококчувствительный анализ воздуха на содержание продуктов трансформации НДМГ возможен с использованием следующих подходов [33]:

- отбор воздуха в канистры [34] или другие емкости с последующим концентрированием или фокусированием аналитов перед вводом в колонку [35];
- продувка воздуха через слой адсорбента с последующей термодесорбцией в ГХ [36];
- продувка воздуха через жидкий поглотитель с последующим анализом аналогично образцам воды.

Для достижения пределов обнаружения на уровне 1 нг/м³ с использованием первого подхода необходимо вводить в прибор не менее 1 м³ образца воздуха. Недостатком данного подхода является возможное окисление аналитов кислородом воздуха в процессе хранения, а также их адсорбция на стенках канистр, что особенно проблематично для полярных аналитов.

Наиболее популярным при определении ЛОС в воздухе является второй способ. Аналиты адсорбируют селективным адсорбентом, после чего десорбируют под воздействием повышенных температур (рисунок 1, этапы 2 и 3) [37]. В качестве адсорбентов для широкого круга аналитов используют многослойные ловушки. Для полярных аналитов могут быть использованы адсорбенты типа Chromosorb 102, Porapak Q и Porapak N. Для N-нитрозодиметиламина рекомендуется Thermosorb/N [38]. Предел обнаружения зависит от объема воздуха, пропущенного через адсорбент, от эффективности улавливания аналитов и режима их переноса из адсорбента в колонку. Для увеличения эффективности улавливания возможно использовать охлаждение сорбционной ловушки.

Третий способ является наиболее простым и подходящим для гидрофильных продуктов трансформации НДМГ. Для достижения пределов обнаружения на уровне 1 нг/м³ необходимо пропустить 10 л воздуха через поглотитель объемом 10 мл. Затем можно воспользоваться одним из методов анализа образцов воды, обеспечивающим пределы обнаружения на уровне 1 нг/л.

5. Особенности определения следовых концентраций

С уменьшением целевых пределов обнаружения существенно ужесточаются требования к чистоте окружающей среды, посуды, материалов и оборудования. Даже минимальные количества аналитов, попавшие в анализируемые образцы, существенно снижают точность анализа. Также значительно возрастает вероятность того, что незагрязненные образцы могут быть приняты за загрязненные. Для контроля чистоты процесса анализа необходимо обязательно анализировать холостые образцы, заведомо не содержащие аналиты.

Также крайне не рекомендуется анализировать высокие (например, на уровне мг/кг) и низкие (например, на уровне нг/кг) концентрации аналитов в одной лаборатории, так как это непременно приведет к перекрестному загрязнению образцов. В данном случае необходимо проанализировать образцы в лаборатории, предназначенной для анализа высоких концентраций,

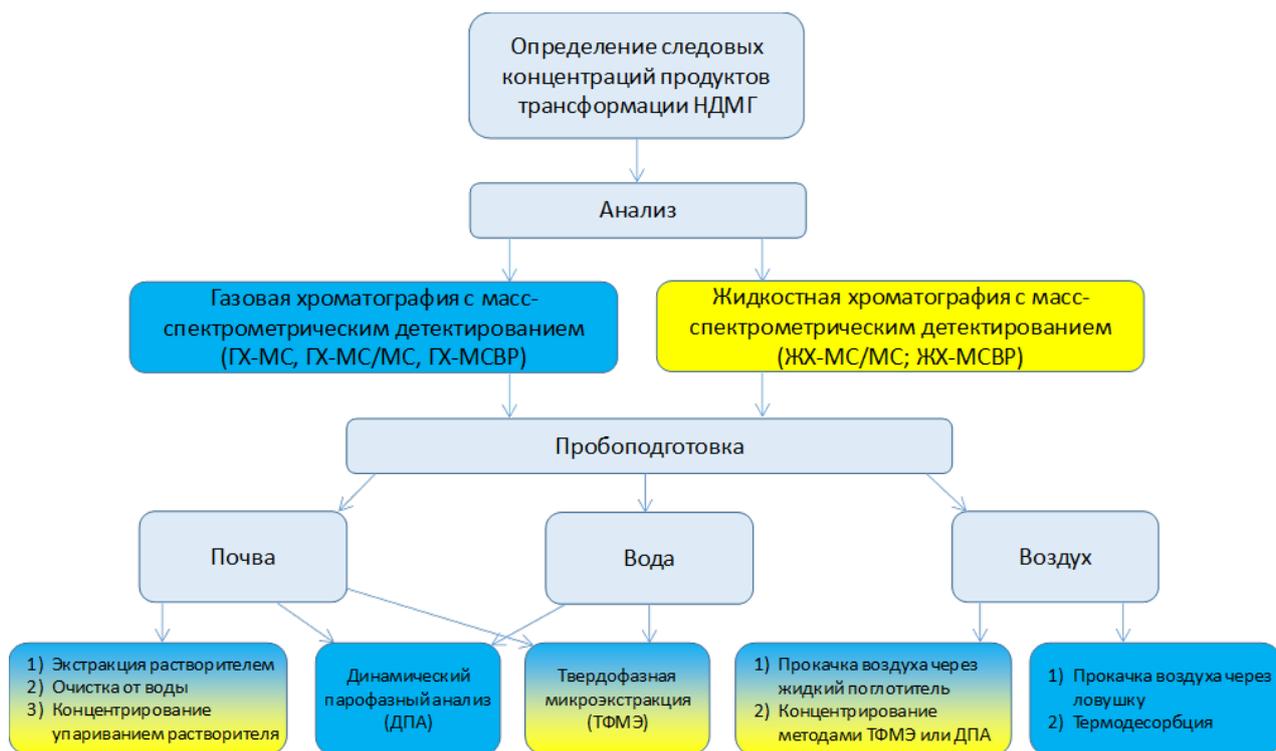


Рисунок 2 – Основные методы и подходы, которые могут быть использованы для определения следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ

после чего образцы, в которых аналиты не обнаружены, передать для анализа в лабораторию, ответственную за анализ следовых концентраций. Готовить калибровочные образцы, особенно для летучих аналитов, также необходимо в отдельной лаборатории, так как в ходе приготовления будет загрязнен воздух в лаборатории и мерная посуда.

6. Заключение

В целом, определение следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ представляет собой сложную задачу. Основные методы и подходы, которые могут быть использованы для определения следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ обобщены на рисунке 2. Даже при использовании наиболее селективных и чувствительных методов анализа, таких как ГХ-МСВР, ГХ-МС/МС или ЖХ-МС/МС, требуется минимум 1000-кратное концентрирование образцов. Для определения наиболее летучих аналитов в воде, почве и барботированном через воду воздухе целесообразно

использовать метод динамического парофазного анализа. Для почвенных образцов возможно использовать экстракцию растворителем с последующей очисткой экстракта от воды и концентрированием упариванием растворителя. Для водных образцов возможно применять ЖХ-МС/МС в сочетании с онлайн ТФЭ или ГХ-МС в сочетании с микроэкстракцией на магнитной мешалке. Для определения метаболитов НДМГ в воздухе наиболее эффективным методом является пропускание анализируемого образца через сорбционные трубки с последующей термодесорбцией в ГХ.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 0384/ГФ4 «Исследование воздействия на окружающую среду и среду обитания транспортировки гептила по территории Республики Казахстан».

Список литературы

- 1 Carlsen L., Kenesova O.A., Bатырбекoвa S.E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities // Chemosphere. – 2007. – Vol.67, Is.6. – P.1108-1116.
- 2 Carlsen L., Kenesov B.N., Bатырбекoвa S.Y., Kolumbaeva S.Z., Shalakhmetova T.M. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethyl hydrazine // Environmental toxicology and pharmacology. – 2009. – Vol.28, Is.3. – P.448-452.

- 3 Kolumbayeva S., Begimbetova D., Shalakhmetova T., Saliev T., Lovinskaya A., Zhunusbekova B. Chromosomal instability in rodents caused by pollution from Baikonur cosmodrome // *Ecotoxicology*. – 2014. – Vol.23, Is.7. – P.1283-1291.
- 4 Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Naurzybayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Vol.427-428. – P.78-85.
- 5 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products. Multicriteria hazard ranking based on partial order methodologies // *Environmental toxicology and pharmacology*. – 2009. – Vol.27, Is.3. – P.415-423.
- 6 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine and its transformation products // *Environmental Health Insights*. – 2008. – Vol.1. – P.11-20.
- 7 Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е. Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1-диметилгидразина // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. – 2012. – №2. – P.124-131.
- 8 Zhubatov Z., Kozlovskiy V.A. Report on the project "Evaluation of stability of natural ecosystems affected by space rocket activity. Experimental studies on justification of maximum allowable concentrations of toxic rocket fuel components and their transformation products". – Almaty, Kazakhstan, 2012.
- 9 Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol.95, Is.14. – P.1321-1337.
- 10 Hernández F., Sancho J. V., Ibáñez M., Abad E., Portolés T., Mattioli L. Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2012. – Vol.403, Is.5. – P.1251-1264.
- 11 Black R.M., Clarke R.J., Read R.W., Reid M.T.J. Application of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of chemical warfare samples, found to contain residues of the nerve agent sarin, sulphur mustard and their degradation products // *Journal of Chromatography A*. – 1994. – Vol.662, Is.2. – P.301-321.
- 12 EPA Method 521. Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column and solid phase extraction and capillary column gas chromatography. US Environmental Protection Agency, USA, 2004.
- 13 Kenessov B., Batyrbekova S., Naurzybayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils affected by rocket fuel spills in Central Kazakhstan // *Chromatographia*. – 2008. – Vol.67, Is.5. – P.421-424.
- 14 Llompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol.48, Is.2. – P.451-459.
- 15 Guo J., Jiang R., Pawliszyn J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrices using automated cold fiber headspace solid phase microextraction technique // *Journal of chromatography A*. – 2013. – Vol.1307. – P.66-72.
- 16 Zhang Z., Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction // *Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol.65, Is.14. – P.1843-1852.
- 17 Zhang Z., Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction device // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol.67, Is.1. – P.34-43.
- 18 Ghiasvand A.R., Hajipour S., Heidari N. Cooling-assisted microextraction: Comparison of techniques and applications // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol.77. – P.54-65.
- 19 Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol.674, Is.1. – P.32-39.
- 20 Yegemova S., Bakaikina N., Kenessov B., Koziel J., Naurzybayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography-mass spectrometry // *Talanta*. – 2015. – Vol.143. – P.226-233.
- 21 Bakaikina N., Kenessov B., Yegemova S., Koziel J. Fast quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soil using solid-phase microextraction and GC-MS // *Abstracts of "Pacifichem-2015" Symposium*. – Honolulu, USA, 2015. – P.ANYL664.
- 22 Larreta J., Bilbao U., Vallejo A., Usobiaga A., Arana G., Zuloaga O. Multisimplex optimisation of the purge-and-trap preconcentration of volatile fatty acids, phenols and indoles in cow slurries // *Chromatographia*. – 2008. – Vol.67, Is.1-2. – P.93-99.
- 23 Buszewski B., Ligor T., Ulanowska A. Determination of volatile organic compounds: Enrichment and analysis // *Handbook of Trace Analysis*. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P.403-430.
- 24 Askari M.D.F., Maskarinec M.P., Smith S.M., Beam P.M., Travis C.C. Effectiveness of purge-and-trap for measurement of volatile organic compounds in aged soils // *Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol.68, Is.19. – P.3431-3433.
- 25 Kolb B., Ettre L.S. *Static headspace-gas chromatography: Theory and practice*. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- 26 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 // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol.94. – P.1254-1263.
- 27 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 University Chemistry Bulletin*. – 2012. – Vol.67, Is.5. – P.229-235.
- 28 Chen L., Wang H., Zeng Q., Xu Y., Sun L., Xu H., Ding L. On-line coupling of solid-phase extraction to liquid chromatography – a review // *Journal of Chromatographic Science*. – 2009. – Vol.47, Is.8. – P.614-623.
- 29 Choi K.-J., Kim S.-G., Kim C., Kim S.-H. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD // *Chemosphere*. – 2007. – Vol.66, Is.6. – P.977-984.
- 30 Barco-Bonilla N., Plaza-Bolaños P., Fernández-Moreno J.L., Romero-González R., Frenich A.G., Vidal J.L.M. Determination of 19 volatile organic compounds in wastewater effluents from different treatments by purge and trap followed by gas-chromatography coupled to mass spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol.400, Is.10. – P.3537-3546.
- 31 Nogueira J.M.F. Novel sorption-based methodologies for static microextraction analysis: A review on SBSE and related techniques // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol.757. – P.1-10.
- 32 Vrana B., Komancová L., Sobotka J. Calibration of a passive sampler based on stir bar sorptive extraction for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water // *Talanta*. – 2016. – Vol.152. – P.90-97.
- 33 Herrington J.S. Ambient air sampling with whole-air, in-field concentration and Particulate Matter (PM) Methodologies (Chapter 4 in *Monitoring of Air Pollutants: Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques*). – Oxford: Elsevier, 2015. – P.109-153.
- 34 Herrington J.S. Whole air canister sampling coupled with preconcentration GC/MS analysis of part-per-trillion levels of trimethylsilanol in semiconductor cleanroom air // *Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol.85, Is.16. – P.7882-7888.
- 35 EPA Method TO-15. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS). US Environmental Protection Agency, USA, 1999.
- 36 Kim K.-H., Kim Y.-H., Brown R.J.C. Conditions for the optimal analysis of volatile organic compounds in air with sorbent tube sampling and liquid standard calibration: demonstration of solvent effect // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – Vol.405, Is.26. – P.8397-8408.
- 37 EPA Method TO-17: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second Edition. Compendium method TO-17 Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. US Environmental Protection Agency, USA, 1999.
- 38 EPA Method TO-7. Method for the determination of N-Nitrosodimethylamine in ambient air using gas chromatography. US Environmental Protection Agency, USA, 1986.

References

- 1 Carlsen L, Kenesova OA, Batyrbekova SE (2007) *Chemosphere* 67:1108-1116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.046>
- 2 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY, Kolumbaeva SZ, Shalakhmetova TM (2009) *Environ Toxicol Pharmacol* 28:448-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2009.08.004>
- 3 Kolumbayeva S, Begimbetova D, Shalakhmetova T, Saliev T, Lovinskaya A, Zhunusbekova B (2014) *Ecotoxicology* 23:1283-1291. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-014-1271-1>
- 4 Kenessov B, Alimzhanova M, Sailaukhanuly Y, Baimatova N, Abilev M, Batyrbekova S, et al. (2012) *Sci Total Environ* 427-428:78-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>
- 5 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY (2009) *Environ Toxicol Pharmacol* 27:415-423. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2009.01.005>
- 6 Carlsen L, Kenessov BN, Batyrbekova SY (2008) *Environ Health Insights* 1:11-20.
- 7 Kenessov BN, Batyrbekova SY (2012) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 2:124-131. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2012_2124-131
- 8 Zhubatov Z, Kozlovskiy VA (2012) Report on the project "Evaluation of stability of natural ecosystems affected by space rocket activity. Experimental studies on justification of maximum allowable concentrations of toxic rocket fuel components and their transformation products." Almaty, Kazakhstan.
- 9 Kosyakov DS, Ul'yanovskii N V, Pokryshkin SA, Lakhmanov DE, Shpigun OA (2015) *Int J Environ Anal Chem* 95:1321-1337. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2015.1090569>
- 10 Hernández F, Sancho J V., Ibáñez M, Abad E, Portolés T, Mattioli L (2012) *Anal Bioanal Chem* 403:1251-1264. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-012-5844-7>
- 11 Black RM, Clarke RJ, Read RW, Reid MTJ (1994) *J Chromatogr A* 662:301-321. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80518-0](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(94)80518-0)
- 12 US EPA (2004) Method 521. Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column and solid phase extraction and capillary column gas chromatography.
- 13 Kenessov B, Batyrbekova S, Nauryzbayev M, Bekbassov T, Alimzhanova M, Carlsen L (2008) *Chromatographia* 67:421-424. <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-008-0535-4>

- 14 Llompарт M, Li K, Fingas M (1999) *Talanta* 48:451-459. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00263-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00263-X)
- 15 Guo J, Jiang R, Pawliszyn J (2013) *J Chromatogr A* 1307:66-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.110>
- 16 Zhang Z, Pawliszyn J (1993) *Anal Chem* 65:1843-1852. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00062a008>
- 17 Zhang Z, Pawliszyn J (1995) *Anal Chem* 67:34-43. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00097a007>
- 18 Ghiasvand AR, Hajipour S, Heidari N (2016) *TrAC Trends Anal Chem* 77:54-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.008>
- 19 Kenessov BN, Koziel JA, Grotenhuis T, Carlsen L (2010) *Anal Chim Acta* 674:32-39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>
- 20 Yegemova S, Bakaikina N, Kenessov B, Koziel J, Naurzybayev M (2015) *Talanta* 143:226-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.045>
- 21 Bakaikina N, Kenessov B, Yegemova S, Koziel J (2015) Fast quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soil using solid-phase microextraction and GC-MS. Abstract of "Pacifichem-2015" Symposium, Honolulu, USA. ANYL 664.
- 22 Larreta J, Bilbao U, Vallejo A, Usobiaga A, Arana G, Zuloaga O (2008) *Chromatographia* 67:93-99. <http://dx.doi.org/10.1365/s10337-007-0441-1>
- 23 Buszewski B, Ligor T, Ulanowska A (2016) Determination of volatile organic compounds: Enrichment and analysis. *Handbook of Trace Analysis*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2016. P.403-430. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-19614-5_14
- 24 Askari MDF, Maskarinec MP, Smith SM, Beam PM, Travis CC (1996) *Anal Chem* 68:3431-3433. <http://dx.doi.org/10.1021/ac960009c>
- 25 Kolb B, Ettre LS (2006) *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and practice*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <http://dx.doi.org/10.1002/0471914584>
- 26 Kosyakov DS, Ul'yanovskii NV, Bogolitsyn KG, Shpigun OA (2014) *Int J Environ Anal Chem* 94:1254-1263. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>
- 27 Smolenkov AD, Rodin IA, Smirnov RS, Tataurova OG, Shpigun OA (2012) *Moscow Univ Chem Bull* 67:229-235. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027131412050057>
- 28 Chen L, Wang H, Zeng Q, Xu Y, Sun L, Xu H, et al. (2009) *J Chromatogr Sci* 47:614-623. <http://dx.doi.org/10.1093/chromsci/47.8.614>
- 29 Choi K-J, Kim S-G, Kim C, Kim S-H (2007) *Chemosphere* 66:977-984. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.037>
- 30 Barco-Bonilla N, Plaza-Bolaños P, Fernández-Moreno JL, Romero-González R, Frenich AG, Vidal JLM (2011) *Anal Bioanal Chem* 400:3537-3546. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5014-3>
- 31 Nogueira JMF (2012) *Anal Chim Acta* 757:1-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.10.033>
- 32 Vrana B, Komancová L, Sobotka J (2016) *Talanta* 152:90-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.040>
- 33 Herrington JS (2015) Ambient air sampling with whole-air, in-field concentration and Particulate Matter (PM) Methodologies (Chapter 4 in *Monitoring of Air Pollutants: Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques*). Elsevier, Oxford, UK, 2015. P.109-153. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2015.09.004>
- 34 Herrington JS (2013) *Anal Chem* 85:7882-7888. <http://dx.doi.org/10.1021/ac401522p>
- 35 U.S. EPA (1999) Method TO-15. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS).
- 36 Kim K-H, Kim Y-H, Brown RJC (2013) *Anal Bioanal Chem* 405:8397-8408. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-013-7263-9>
- 37 U.S. EPA (1999) Method TO-17: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second Edition. Compendium method TO-17 Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.
- 38 U.S. EPA (1986) Method TO-7. Method for the determination of n-nitrosodimethylamine in ambient air using gas chromatography.