

偏二甲肼纯度分析方法的改进

杨宝军¹, 陈建平², 焦天恕², 李志鲲², 梁开伦², 吕功煊¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国酒泉卫星发射中心, 甘肃 酒泉 732750)

摘要: 采用毛细管气相色谱内标法代替标准工作曲线法测定偏二甲肼纯度 (UDMH), 内标法的使用避免了微量进样不准确的缺陷。结果显示, 该方法线性范围宽, 偏二甲肼的标准曲线相关系数为 0.9959, 样品加标回收率 98.39%, 样品的测定标准偏差为 0.0015, 方法的准确度高、重现性好。

关键词: 偏二甲肼; 纯度; 毛细管气相色谱; 内标法

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2006)04-0243-03

偏二甲肼 (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) 是肼 (hydrazine, HZ) 的一种甲基衍生物, 又称 1, 1-不对称甲基肼。它和一甲基肼 (methylhydrazine, MHZ) 及肼本身, 都具有很大的燃烧热、高比冲以及高密度冲量, 因此, 广泛用来作为高能火箭燃料。肼类燃料的纯度高对于保证火箭的顺利发射具有重要意义。在有关标准和技术规范中, 对其质量指标和分析技术均有严格的要求。

在偏二甲肼的分析中, 由于其组分多、杂质含量低、挥发性强, 所以通常采用气相色谱法^[1]。然而, 气相色谱一般通过微量 (μL) 注射器进行液体进样, 很难保证每次进样量的准确性和平行性。微量的进样量, 会受注射器中的气泡或颗粒物以及取样时注射器抽取次数和抽取速度的影响。采用气相色谱面积归一化法, 虽然方便、准确, 而且不受进样量的影响, 然而它要求所有组分都出峰, 且要求各个组分的校正因子, 通常偏二甲肼中氧化产物在 15 种以上^[2], 有些氧化产物到目前为止仍无法确定其成分结构, 当然更无法求其校正因子, 因此, 不能用归一化法定量。在军用标准^[3]中规定用热导检测器检测, 使用外标法, 以峰高定量。但是, 热导检测器是浓度型检测器, 峰面积才是定量的基础。另外, 偏二甲肼是多组分体系, 主组分偏二甲肼与其余各微量组分含量也相差甚远, 微量组分的色谱峰不规范, 如, 水和二甲胺的峰形尖锐, 峰高对含量的变化敏感, 而偏

胺的色谱峰扁而平, 其峰高对含量的变化很不敏感, 因而用外标法定量还是不够准确。内标法常用于气相色谱的定量分析。当试样中所有组分不能全部出峰, 或只要求测定试样中部分组分时, 可采用此法。该方法的优点是进样量不要求严格控制, 可避免进样量变化造成的误差。

本实验选用毛细管气相色谱内标法对偏二甲肼的纯度进行检测分析, 由于毛细管柱相对于填充柱理论塔板数高、分离效果好、分析用时间短、峰形更对称、吸附及催化性小, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

天美 GC7890 型气相色谱仪 (带 FID 检测器); 浙江智达公司 N2000 色谱工作站;

色谱柱为 SE-54 (50 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm)。

苯、乙醇均为分析纯, 偏二甲肼纯品由 63605 部队提供, 其纯度约为 98.93%。

1.2 色谱条件

采用程序升温: 色谱柱起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 进样口温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; FID 检测器温度: 200 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 高纯氮气, 流量 0.3 mL/min; 氢气: 40 mL/min; 空气: 400 mL/min; 分流比: 20 : 1; 进样量: 0.5 μL 。

收稿日期: 2006-09-29; 修订日期: 2006-10-23。

作者简介: 杨宝军 (1974 -), 男, 助理研究员, 主要从事能源与环境催化方面的研究。

1.3 试样的制备

1.3.1 标准样品的配制

在 7 个 1.5 mL 样品瓶(带密封盖)中,分别向各瓶中准确注入 1.00 mL 乙醇作为稀释剂,再用 50 μL 微量进样器依次向各瓶中注入 5.0、10.0、15.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μL 偏二甲肼纯品,记为 W_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$),再分别向各瓶中注入 10.0 μL 内标物苯并称重,记为 W_s 。

1.3.2 试样的配制

在 1.5 mL 样品瓶(带密封盖)中,准确注入

1.00 mL 乙醇,再用 50 μL 微量进样器分别注入 10.0 μL 偏二甲肼样品(该样品为偏二甲肼纯品,暴露于空气中若干时间之后由于偏二甲肼的自氧化而使得其纯度有所下降)和内标物苯并称重,分别记为 W_m 和 W_s 。

1.4 标准曲线的绘制

取 1.3.1 中标准样在 1.2 条件下进样,色谱图样见图 1,记录各组分的峰面积,偏二甲肼峰面积记为 A_i ,内标物峰面积记为 A_s ,以 A_i/A_s 为横坐标,以相应的 W_i/W_s 为纵坐标绘制标准曲线(图 2)。

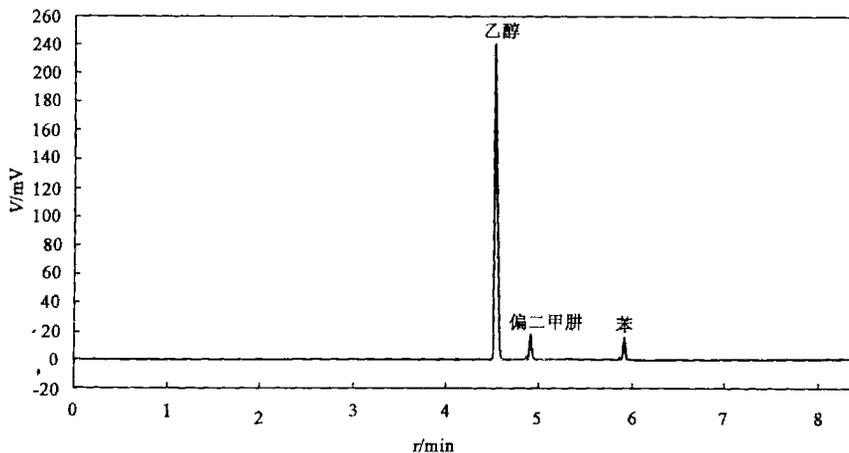


图 1 偏二甲肼与内标的色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of UDMH and internal standards

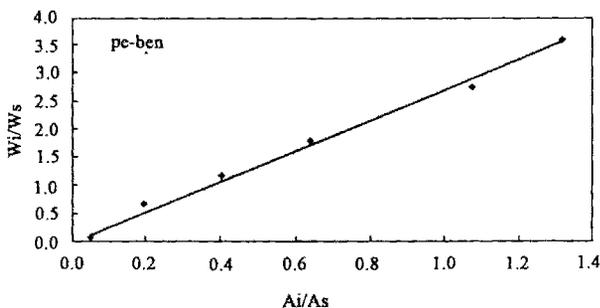


图 2 偏二甲肼的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of UDMH

1.5 试样的测试分析

在 1.2 条件下取试样进样,记录各组分的峰面积,由标准曲线计算各组分含量。

2 结果与讨论

内标法计算公式为

$$f_w = \frac{f_{wi}}{f_{ws}} = \frac{A_s \times W_i}{A_i \times W_s} \quad (1)$$

$$\frac{W_i}{W_s} = f_w \times \frac{A_i}{A_s} \quad (2)$$

$$W_i \% = f_w \times \frac{A_i}{A_s} \times \frac{W_s}{W_m} \times 100 \% \quad (3)$$

式中 W_s 、 W_i 和 W_m 分别为内标、组分和待测样品的重量; A_s 和 A_i 分别为内标和组分峰面积; f_{ws} 、 f_{wi} 和 f_w 分别为内标、组分和组分相对于内标的重量校正因子。

2.1 该方法的线性范围

方法的线性范围指方法校准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度或量的变化范围。经过对每种标准溶液进样 5 次,取峰面积比的平均值,得出峰面积比对标准溶液质量比的回归方程为: $y = 2.6979x$,相关系数: $r = 0.9959$,表明线性关系良好。

2.2 方法的精密度试验

取 1.3.2 中样品在前述色谱条件下进行色谱分析,平行进样 7 次,计算算术平均值、标准偏差和变

异系数,结果见表 1.

2.3 加标回收率实验

分别准确称量适量偏二甲肼纯品和苯溶于 1.00 mL 乙醇中,按试样的分析方法进行色谱分析,计算加标回收率,结果列于表 2 中.

2.4 结论

从实验结果来看,SE-54 毛细管柱能很好地分离乙醇、偏二甲肼和苯,同时使用内标来定量更减少了测定误差.因此,利用该法可以很好地检测偏二甲肼的纯度.建立的方法具有定量准确的特点外,其线

表 1 偏二甲肼的测定精密度

Table 1 Determined precision of UDMH

测定值/ %	平均值/ %	标准偏差	变异系数
97.218, 97.219, 97.222, 97.221, 97.220, 97.222, 97.220	97.220	0.0015	1.5429

表 2 偏二甲肼的测定回收率

Table 2 Determined recovery of UDMH

编号	乙醇/ g	苯/ g	偏二甲肼/ g	偏二甲肼/ %	测定值/ %	回收率/ %
1 [#]	0.9543	0.0172	0.0086	0.8761	0.8576	97.89
2 [#]	0.9404	0.0175	0.0309	3.0916	3.0525	98.74
3 [#]	0.9308	0.0172	0.0542	5.3502	5.2723	98.54

性范围宽、准确度与精密度试验结果亦令人满意.

参考文献:

[1] 佚名.航天发射场化验员手册[R].国防科工委后勤

部,1995.153-156.

[2] 李志鲲,邹利鹏,胡文祥,等.偏二甲肼自氧化产物的气质联用分析[J].现代仪器,2003(2),25-26.

[3] 国家军用标准-偏二甲肼,GB 753-1989.

Improved Analytical Method for Determining the Purity of Unsymmetrical Dimethylhydrazine

YANG Bao-jun¹, CHEN Jian-ping², JIAO Tian-shu², LI Zhi-kun²,
LIANG Kai-lun², LU Gong-xuan¹

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation,
Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. China Jiuquan Satellite Launch Center, Jiuquan 732750, China)

Abstract: Capillary gas chromatographic internal standard method was used to determine the purity of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) instead of the standard working curve method. Weakness of trace impouring imprecisely was avoided by using internal standard method. The results showed that the method has broad linear scope and the correlation coefficient for UDMH is 0.9959. The average recovery for the sample is 98.39 % and standard deviation is 0.0015. In addition, this method had high accuracy and good repeatability.

Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine; purity; capillary gas chromatography; internal standard method

Classifying number: O657.7