

气相色谱测定偏二甲肼纯度方法的改进*

陈曼华¹, 吴文键², 满亚辉²

(1. 第二炮兵工程学院, 陕西 西安, 710025; 2. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙, 410073)

摘要: 研究了气相色谱内标法代替常规的标准工作曲线法测定偏二甲肼纯度 (UDMH)。用内标与偏二甲肼混合样品, 避免了微量进样不准确的缺陷。结果表明, 该方法相对标准偏差接近于 1%, 回收率大于 98.0%。

关键词: 液体火箭推进剂; 肼类燃料; 纯度; 测量方法; 气相色谱法

中图分类号: V511.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055(2000)05-0081-02

Improved method for gas chromatographic determination of 1, 1-dimethylhydrazine

CHEN Man-hua¹, WU Wen-jian², MAN Ya-hui²

(1. The Second Artillery Engineering Coll., Xi'an 710025, China;

2. Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Gas chromatographic internal standard method was considered to determine purity for 1, 1-dimethylhydrazine (UDMH) instead of the standard working curve method. Weakness of trace impouring imprecisely was avoided by mixing UDMH and internal standard solution. The results show that relative standard deviation approaches 1% and the rate of collection is more than 98.0%.

Key words: Liquid rocket propellant; Hydrazine fuel; Purity; Measurement method; Gas chromatography

1 引言

对于高浓度 (97.0%~99.9%)、多组分、强挥发性的偏二甲肼, 通常选择气相色谱法测定其纯度。

气相色谱的归一化法虽然方便、准确, 且不受进样量影响, 但某些不需要定量的组分也必须测出峰面积, 求其校正因子值。通常, 偏二甲肼的氧化产物在 15 种以上, 一些氧化产物目前还无法确定成分结构, 更不知其校正因子值。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, 气相色谱标准工作曲线法测定偏二甲肼的操作规程^[1]要求平行测定的峰面积或峰高误差不大于 10%, 这是难以实现的。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影响, 有时还会受色谱进样口注射方式和进样口橡胶密封性影响。偏二甲肼是多组分体系, 各组分含量相差甚远, 微量组分的色谱峰很

不规范, 偏二甲肼外标法用归一化计算法求组分含量, 忽略了微量组分的影响。内标法常用于气相色谱的定量分析。现将气相色谱标准工作曲线法改为内标法, 测定偏二甲肼的纯度, 由于它是一种相对法, 便于进样量的控制。

2 实验

2.1 主要仪器与试剂

上海分析仪器厂 103 色谱仪, 分析天平, 偏二甲肼, 丙酮, GDX-403 高分子多孔微球。

由于丙酮、偏二甲肼都非常容易挥发, 故在严格密封的操作条件下, 将样品称量定量, 稀释为水溶液。分别准确称取无色透明的偏二甲肼溶液 0.794 0, 1.588 0, 2.382 0, 3.176 0, 3.970 0 g 于 25 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 作为标准溶液。准确称取 5.9550 g 丙酮于 50 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 作为内标溶液。以水为稀释剂是由于

* 收稿日期: 1999-10-08; 修订日期: 1999-11-19。

作者简介: 陈曼华 (1964—), 男, 硕士, 讲师, 研究领域为液体推进剂 (肼, 偏二甲肼及 N_2O_4) 仪器测试及废水处理监测。

水与偏二甲肼、丙酮完全相溶,而且水的大量存在抑制了偏二甲肼、丙酮挥发,减少测试系统误差。

2.2 色谱条件选择

色谱条件的选择取决于气相色谱理论、仪器性能及待测物质性质。偏二甲肼为多组分体系,主要组分的沸点为:甲胺(30℃~45℃),偏脞及偏二甲肼(63.5℃~65℃),水(100℃),亚硝基二甲胺(150℃~153℃)。经反复调试,获得了分离效果显著的偏二甲肼色谱图。

色谱条件确定如下:色谱柱温110℃,汽化室140℃,热导温度160℃,桥流180mA,柱后氢气流量50ml/min~80ml/min,进样量2μl,色谱分析时间16min。

2.3 内标选择

内标法的气相色谱操作条件和进样量不必特别严格,但内标的选择很关键,要求条件为:(1)内标与样品互溶。(2)内标与样品组分峰明显分开。(3)内标峰尽量和被测样峰接近,同时,内标加入量与组分含量接近。经过多次实验,我们选取丙酮内标,基本满足这些要求。丙酮、偏二甲肼都是非常容易挥发的液体,故实验中样品移取要严格密封。

偏二甲肼组分(水分、二甲胺、偏脞等)的色谱峰因含量大小不同而区别很大,本实验仅考虑偏二甲肼和丙酮峰的合理配比,根据偏二甲肼标样的GC色谱图谱保留时间,确定偏二甲肼的峰位。在所选定的色谱条件下,偏二甲肼的保留时间为5min36s,偏二甲肼与丙酮、水得到很好的分离。随着偏二甲肼氧化程度加深,其氧化产物也越来越复杂。除了水、胺类、偏脞,还产生了偶氮甲烷、四甲基四氮烯、亚硝基二甲胺等多种氧化产物。这些物质含量甚微,反映在色谱图上,峰面积太小不易计算。内标法适宜于偏二甲肼中某些主要组分的测定。

3 结果与讨论

内标法计算公式为

$$G_i/G_o = A_i f_i / (A_o f_o),$$

$$A_i/A_o = f_o G_i / (f_i G_o) = k G_i/G_o.$$

式中 G_o , G_i 分别为内标和组分重量; A_o , A_i 分别为内标和组分峰面积; f_o , f_i 分别为内标和组分重量校正因子; k 为 f_o/f_i 的比值。实验中,样品与内标重量配比为1:1,各次内标加入量相等,于是有 $A_i/A_o = k' G_i$ 故偏二甲肼含量对 A_i/A_o 作图,应为

直线,其斜率为 k' 。

实验通过测定内标标准曲线、平行样品精密度和加标回收率,对该实验方法加以讨论。

3.1 线性回归分析

在前述色谱条件下,测绘上述标准溶液的色谱图,以偏二甲肼与内标的峰面积比为纵坐标,以标准溶液的浓度为横坐标作图,得一条直线。其直线回归方程为

$$y = 0.0234x - 0.5744$$

相关系数为: $r = 0.9957$ 。说明在30mg/ml~160mg/ml范围内,浓度与峰面积比线性关系良好。

3.2 样品精密度测定

称取待测样品1.9850g于25ml容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,作待测液。在前述色条件下,测绘上述标准溶液的色谱图,求出其实际浓度。七次试验的UDMH纯度分别为:98.95%,98.94%,98.97%,98.96%,98.95%,98.97%,98.95%,平均值为98.96%,相对偏差为1.13%。

3.3 回归率测定

分别称取已知含量的样品和标准物适量,混合于25ml容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度。按样品测定方法测量,计算回收率,结果见表1。

Table 1 Results of recovery's determination

Prepared conc. / (mg/ml)	Found conc. / (mg/ml)	Recovery/ %
47.64	46.83	98.30
142.92	140.53	98.33

结果表明,以丙酮为内标,气相色谱测定偏二甲肼纯度的方法,满足仪器分析的基本要求,分析效果比较理想。它具有实验条件易于控制,操作简便,分析速度快,可靠性高的特点,可用于偏二甲肼质量检测。

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.
- [2] 佚名. 液体推进剂 [R], 国防科工委后勤部, 1979.
- [3] 杜廷发. 现代仪器分析 [M], 长沙: 国防科大出版社, 1991.

(责任编辑: 史亚红)