

文章编号: 1006-9941(2004)02-0089-04

气相色谱/质谱法分析偏二甲肼初期氧化产物

王焯军, 刘祥萱, 郭和军, 李正莉

(第二炮兵工程学院 503 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 利用气相色谱/质谱表征偏二甲肼及其初期氧化产物, 确定主要氧化产物浓度。结果表明, 偏二甲肼在空气中氧化不大于 100 h 的初期阶段, 氧化产物有 7 种; 二甲胺、偏脞和亚硝基二甲胺浓度缓慢上升, 其后随着偏二甲肼氧化的继续进行, 二甲胺浓度下降, 亚硝基二甲胺浓度迅速上升, 并有新的氧化产物出现。含氮有机物质谱中均含有 $m/z = 42 \sim 43$ 的碎片离子峰, 说明偏二甲肼和含氮有机氧化物分子 N—N 键受热易于断裂。

关键词: 分析化学; 偏二甲肼; 氧化产物; 气相色谱/质谱法

中图分类号: V511.1; O65

文献标识码: A

1 引言

通常偏二甲肼(UDMH)的最终氧化产物在 15 种以上, 但目前大多数氧化产物尚无法确定分子结构^[1]。本文采用气相色谱/质谱法研究发现偏二甲肼初期氧化样品中含有 7 种化合物, 其中 3 种是氧化后新产生的, 文中对初期氧化阶段主要氧化产物浓度变化规律进行考察, 通过研究化合物的质谱裂解规律对氧化新产生的这 3 种化合物的结构进行分析, 为采用 GC-MS 法对偏二甲肼贮存期进行质量监测奠定基础。

2 实验

2.1 偏二甲肼原样

外观, 无色透明; 化学分析法测定样品各组分含量见表 1, 符合国军标使用要求。

2.2 实验条件与仪器

采用 HP6890 GC-5973 MS 色质联用仪分析。进样量 0.1 μL 。SE-30 毛细管柱, 50 m \times 0.53 mm \times 1 μm 。载气为高纯氮气, 流速 1 mL \cdot min⁻¹。柱温: 50 $^{\circ}\text{C}$ (30 min), 以 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 程序升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 min。电离电压 70 eV, 质量扫描范围: 15 ~ 350 a. m. u., 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 偏二甲肼氧化样

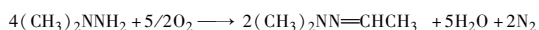
将缓冲瓶、浓硫酸洗气瓶、NaOH 吸收瓶、CaCl₂ 干燥瓶和偏二甲肼反应烧瓶依次用橡胶管连接, 由空气压缩机提供氧化性气体空气, 反应后的废气经高锰酸钾吸收瓶吸收后排出。控制空气流量为 15 mL \cdot min⁻¹, 150 mL 偏二甲肼试样在室温氧化, 每间隔 10 h 取样分析。

3 结果与讨论

3.1 偏二甲肼氧化前的组成分析

采用气相色谱/质谱联用技术, 检测了符合国军标使用要求的偏二甲肼原样品中各组成的保留时间、相对校正因子见表 1。

表 1 中前 3 种成分是偏二甲肼出厂产品中就有的组分, 并有常规的分析方法^[2]。在国外研究的偏二甲肼氧化过程中也发现乙醛二甲基脞[(CH₃)₂NN=CHCH₃], 其结构与偏脞[(CH₃)₂NN=CH₂]即甲醛二甲基脞相似, 应是由于贮存过程偏二甲肼氧化而产生:



乙醛二甲基脞与偏脞性质相似, 能使推进剂的能量下降。

3.2 氧化处理后样品的组成与含量

合格的偏二甲肼样品经空气氧化 60 ~ 100 h, 氧化产物中共发现有 7 种杂质(见表 2)。偏二甲肼的氧气氧化实验、金属或金属氧化物催化氧化实验, 在反应初期也均只检测出这 7 种杂质, 因此可认为它们是偏二甲肼的初期氧化产物。实验发现, 偏二甲肼初期氧化

收稿日期: 2003-08-05; 修回日期: 2003-10-08

作者简介: 王焯军(1965 -), 男, 博导, 教授, 从事环境工程、火箭推进剂分析与检测的教学科研与设计工作。

e-mail: xiangjun@pub. xaonline. com

阶段的主要杂质为偏脒、二甲胺和亚硝基二甲胺,其浓度变化见表3。

由表3可知,合格的偏二甲肼经空气氧化60~100 h,二甲胺、偏脒和亚硝基二甲胺浓度上升,其中二

甲胺浓度增长速度最快,但氧化120 h后,二甲胺浓度下降,亚硝基二甲胺浓度迅速上升,而且有新的氧化产物出现^[3]。

表1 偏二甲肼原样色谱/质谱分析数据

Table 1 GC/MS data of unsymmetrical dimethylhydrazine sample

organic compound	retention time/min	relative peak area/%	relative correction factor	content/%
dimethylamine	3.915	0.56	0.342	0.20
UDMH	3.969	95.06	1.00	99.2
unsymmetrical dimethylhydrazone	4.332	4.10	0.100	0.41
acetaldehyde dimethylhydrazone	4.950	0.29		-

表2 偏二甲肼初期氧化样品的色谱/质谱数据

Table 2 Initial oxidation products of unsymmetrical dimethylhydrazine and their GS/MS data

compound	M. W.	B. P.		retention time /min	relative peak area /%	essential ion peak (abundance)
		/°C				
water	18	100		3.641	0.015	18(100), 17(30), 16(6)
dimethylamine	45	7.4		3.730	6.33	44(100), 45(64), 28(29), 42(15)
UDMH	60	63.3		3.973	71.24	60(100), 42(94), 45(52), 59(51), 28(42), 18(36)30(30), 15(26)
unsymmetrical dimethylhydrazone	72			4.331	14.75	72(100), 71(65), 42(54), 57(23), 30(8)
dimethyl-dizene	58			4.446	2.6	58(100), 57(74), 43(25), 28(17), 30(14), 42(14)
acetaldehyde dimethylhydrazone	86			4.942	0.80	86(100), 42(34), 43(16), 30(5)
N-nitroso dimethylamine	74	152		6.232	2.06	74(100), 42(34), 43(15.6), 30(5), 44(4)
1,1,4,4-tetramethy-1,2-tetrazene	116	130		6.516	0.64	116(100), 43(40), 72(34), 42(28), 44(24)

表3 偏二甲肼氧化过程主要氧化产物的相对百分含量变化

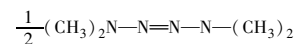
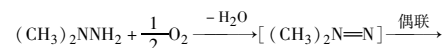
Table 3 The change on percent content of main components in initial oxidation process

oxidation time/h	0	60	80	100	120
UDMH	99.2	94.31	91.65	89.73	89.65
dimethylamine	0.2	2.81	5.01	6.02	5.60
formaldehyde dimethylhydrazone	0.41	1.96	2.64	3.12	3.82
N-nitroso dimethylamine	0.00	2.06	3.30	3.84	14.02

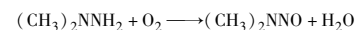
样品经空气氧化60 h的色谱/质谱分析结果见表2。偏二甲肼含量已降低至94%,而且水分和偏脒的含量均已超标。除主要氧化产物外,其他氧化产物的含量不高,一般小于1%。

对比表1和表2可知:

(1) 偏二甲肼氧化后产生3种新的化合物:二甲基二氮烯、亚硝基二甲胺和四甲基四氮烯。偏二甲肼氧化首先生成中间体,当发生分子重排时生成二甲基二氮烯,而发生偶合时,生成四甲基四氮烯:



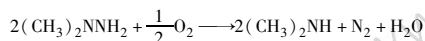
亚硝基二甲胺可以由二甲胺与亚硝酸反应产生,而本实验条件下采用NaOH对空气进行吸收,流经试样的空气中不含有NO_x,因此亚硝基二甲胺只能是由偏二甲肼的直接氧化产生:



从上述反应式可以看出,偏二甲肼氧化可生成各氧化产物,其中亚硝基二甲胺比转化为其他氧化产物所耗O₂的量小。

由于亚硝基二甲胺结构中含有亚硝基,四甲基四氮烯和二甲基二氮烯结构中含有N=N基团,因而这3种化合物都呈黄色,使偏二甲肼出现氧化变黄现象。同时大分子量的四甲基四氮烯的产生引起体系粘度的增大。

(2) 与氧化前的原样相比,二甲胺的含量明显增大,甚至比偏肼的增量还要明显,此说明二甲胺也是偏二甲肼的氧化产物,由于N—N键不稳定,在氧化过程中表现为偏二甲肼氧化脱去—NH₂,形成二甲胺:

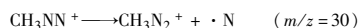
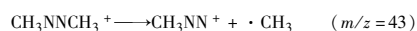


(3) 样品各组分在色谱柱的流出时间基本按照分子量由小到大的次序流出,但是个别组分如亚硝基二甲胺和二甲基二氮烯拖后流出,其中亚硝基二甲胺的沸点高、粘度大,因而保留时间延长。

3.3 偏二甲肼氧化产物的质谱裂解分析

3.3.1 二甲基二氮烯

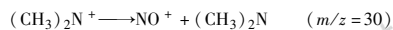
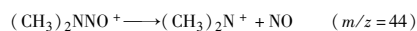
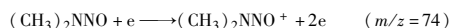
二甲基二氮烯的相对分子量58,主要离子峰(丰度)数据见表2。离子化过程可由下式表示:



而质荷比为57、42、28的碎片离子峰分别由质荷比为58的分子离子峰和43、30的碎片离子峰失去1~2个质子而形成。

3.3.2 亚硝基二甲胺

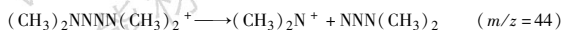
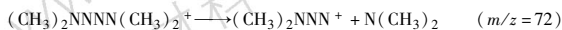
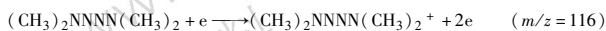
亚硝基二甲胺相对分子量74,经电子轰击的离子化过程为^[3]:



(CH₃)₂N⁺分别失去1个和2个H,形成质荷比为43、42的离子峰。

3.3.3 四甲基四氮烯

四甲基四氮烯相对分子量116,经电子轰击分子断裂过程为:



同理,(CH₃)₂N⁺分别失去1个和2个H,形成

m/z = 43、42的离子峰。

以上分析可知,上述3种偏二甲肼氧化产物,在电子轰击作用下,具有相似的裂解规律,即裂解出·CH₃、·H,N—N键可以发生断裂并以不对称裂解方式产生碎片离子峰。偏二甲肼和其他含氮氧化产物与这3种化合物的裂解规律相似,而且都含有C₂H₄N⁺(m/z = 42)的离子峰,说明C₂H₄N⁺结构较为稳定。

4 结论

采用气相色谱/质谱分析表明,偏二甲肼初期氧化产物中含有亚硝基二甲胺、二甲基二氮烯,四甲基甲氮烯等7种杂质,偏二甲肼等含有2个以上氮原子的有机化合物,易发生N—N键断裂并产生m/z = 42~44碎片离子峰。N—N键不稳定,在氧化过程中表现为偏二甲肼氧化脱去—NH₂,形成二甲胺,偏二甲肼经空气氧化后二甲胺浓度明显上升。

参考文献:

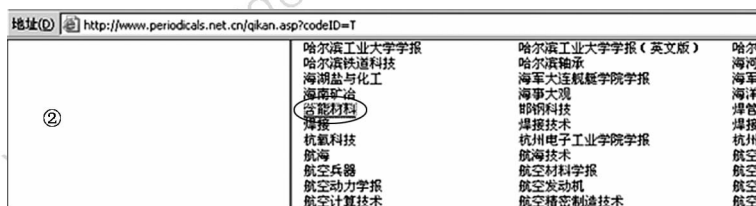
- [1] 陈曼华,吴文键,满亚辉. 气相色谱测定偏二甲肼纯度方法的改进[J]. 推进技术,2000,21(5): 81-82.
CHEN Man-hua, WU Wen-jian, MAN Ya-hui. Improved method for gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000,21(5): 81-82.
- [2] 国防科工委后勤部编著. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社,1993.
Rear Service Department of National Defence Scientific and Industrial Committee. Rocket propellant monitoring, protection and pollution treatment [M]. Changsha: Publishing House of National Defence Science & Technology University, 1993.
- [3] 刘祥萱,王焯军,郭和军,等. 气相色谱/质谱法分析液体推进剂偏二甲肼氧化产物[J]. 分析实验室,2003,22(增刊): 481-484.
LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, GUO He-jun, et al. GC-MS analysis of liquid propellant unsymmetrical dimethylhydrazine and its oxidation products [M]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2003,22(Suppl.): 481-484.

GC-MS Analysis of Unsymmetrical Dimethylhydrazine and its Initial Oxidation Products

WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, GUO He-jun, LI Zheng-li
(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: The unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH) and initial oxidation products were characterized by gas chromatography-mass spectrometry, and the content of main components were identified. The results show that the oxidation sample contains dimethylamine, UDMH, unsymmetrical dimethylhydrazone, formaldehyde dimethylhydrazone, *N*-nitroso dimethylamine, acetaldehyde dimethylhydrazone, 1,1,4,4-tetra-methy-1,2-tetrazene and dimethyldizene in initial oxidation stage under oxidation time minor to 100 h in air, and the content of dimethylamine, formaldehyde dimethylhydrazone and *N*-nitroso dimethylamine increas in this stage, but the content of dimethylamine decreases and that of *N*-nitroso dimethylamine increas quickly while forming new oxidation substances in the following process. The presentation of fragment ion peak of $m/z = 42 \sim 43$ in all the MS spectra of the compounds containing nitrogen proves that the break reaction of N—N bond in molecules of UDMH and organic oxidation products containing nitrogen easily take place under heating.

Key words: analytical chemistry; unsymmetrical dimethylhydrazine; initial oxidation product; gas chromatography-mass spectrometry



《含能材料》作为中国数字化期刊群期刊可通过 www.periodicals.net.cn 网上浏览。首先输入该网址进入网页①,再点击“工业技术”进入网页②,最后点击“含能材料”进入《含能材料》主页面。