

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01817

## 气相色谱/质谱法测定空气中痕量偏二甲胍

曹 晔<sup>\* 1 2</sup> 张光友<sup>2</sup> 王力<sup>2</sup> 彭清涛<sup>2</sup> 刘建国<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中科院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031) <sup>2</sup>(总装备部防疫大队,北京 100101)

**摘 要** 建立了气相色谱/质谱法测定空气中痕量偏二甲胍的分析方法。以 2-硝基苯甲醛为衍生化试剂,以含有衍生化试剂的甲醇溶液为吸收液,气体发生装置发生的偏二甲胍气样用吸收液直接吸收后,与衍生化试剂在甲醇中发生反应,对气体采样和衍生化反应条件进行了优化,考察了气相色谱/质谱法测定空气中痕量偏二甲胍的加标回收率为 75% ~ 92%; 检出限(  $S/N = 3$  )为 0.019 mg/L。采样 2 L 时,最低检测浓度为 9.5 ng/m<sup>3</sup>。当采样流量为 0.2 L/min 时,平均采样效率为 99%。本方法灵敏快速,简便易行,可实现对空气中痕量偏二甲胍的检测。

**关键词** 偏二甲胍; 2-硝基苯甲醛; 衍生化反应; 气相色谱/质谱法

### 1 引 言

偏二甲胍( Unsymmetrical dimethylhydrazine ,UDMH) 是运载火箭的主体燃料,易燃易爆,且具有高毒性和可疑致癌性,GB18059-2000 规定居住区 UDMH 最高允许浓度为 0.08 mg/m<sup>3</sup>。环境空气中 UDMH 测定方法有滴定法<sup>[1]</sup>、电化学法<sup>[2]</sup>、化学发光法<sup>[3]</sup>、比色法<sup>[4]</sup>及色谱法<sup>[5-6]</sup>等,目前国标规定采用固体吸附/分光光度法<sup>[7]</sup>,但固体吸附剂制备和吸附解吸过程繁琐,检测耗时,灵敏度和准确度低,难以满足环境中痕量 UDMH 检测要求。

因 UDMH 具有很强的吸附性和反应活性,利用色谱法直接测定不仅存在准确度和重复性差,而且有峰拖尾、柱寿命短等缺点。为了提高检测灵敏度,利用气相色谱法测定时通常先对 UDMH 进行衍生化反应<sup>[5-6,8,9]</sup>。此外发生痕量的 UDMH 气体以及高效的采样方法也是建立高灵敏度 UDMH 检测方法需要解决的问题。本研究利用动态 UDMH 气体发生装置发生痕量浓度的 UDMH 气体,使 UDMH 与衍生化试剂 2-硝基苯甲醛发生化学反应,生成稳定的衍生产物,利用气相色谱/质谱法( GC/MS) 对衍生产物进行定量分析,实现了空气中痕量 UDMH 的灵敏检测。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

Agilent 6890N/5973N 气相色谱-质谱仪,配备 HP 7683 自动进样器; HP-5MS( 5% 苯甲基硅烷) 石英毛细管柱( 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm ); HW-02 精密恒温水浴; QT-2A 大气采样器; 自行研制的动态偏二甲胍气体发生装置; 棕色多孔玻板吸收瓶。

UDMH( 纯度 ≥ 98% ,青海黎明化工厂); 甲醇( 色谱纯,天津西华特种试剂厂); 2-硝基苯甲醛( 分析纯,北京化学试剂公司)。

#### 2.2 实验方法

**2.2.1 标准储备液、衍生化试剂和采样吸收液的配制** 标准储备液: 称取适量 UDMH 于干燥容量瓶中,加甲醇配制成 0.2 g/L UDMH 标准储备液,UDMH 系列标准溶液用甲醇进一步稀释而得。

衍生化试剂: 称取适量 2-硝基苯甲醛,加甲醇配制成 100 g/L 2-硝基苯甲醛溶液。采样吸收液: 将衍生化试剂与甲醇以体积比 1:4 混合配制而成。

**2.2.2 UDMH 气体样品的发生和采集** 为解决 UDMH 的强吸附性所导致的气体浓度不稳定问题,采

2010-02-04 收稿; 2010-06-30 接受

本文系全军“十一五”项目( No. AJZZ07HX.01) 资助

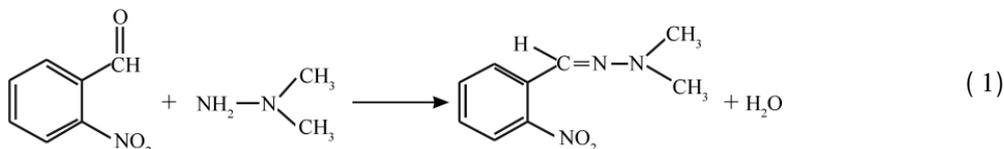
\* E-mail: cyzhjx@sina.com

用自行研制的动态气体发生装置模拟发生环境中痕量的 UDMH 气体。该装置通过精密控制的微量注射泵连续注射微量 UDMH 液体,以氮气或空气为载气,使 UDMH 液体在优化的恒定温度条件下瞬间形成气态 UDMH,通过调整注射速度和稀释气体流量发生  $0 \sim 100 \text{ mg/m}^3$  范围内不同浓度的 UDMH 气体。该装置示意图见图 1。

在两只串联连接的棕色多孔玻板吸收瓶中分别加入 10 mL 采样吸收液,吸收瓶的进气口与气体发生装置的气体出口端连接,气体发生装置配制某一恒定浓度的 UDMH 气体,采样速度为  $0.2 \text{ L/min}$ ,采样时间为  $10 \sim 60 \text{ min}$ 。大气采样器的流量用皂膜流量计校准。

**2.2.3 UDMH 气体样品的衍生化** 将两只吸收瓶采集的样品摇匀后全部转移到 25 mL 具塞比色管中,在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴

中,UDMH 和 2-硝基苯甲醛发生衍生化反应,生成 2-硝基苯甲醛-2-2-甲基肼 (2-nitrobenzaldehyde-2-2-dimethylhydrazone, 2-NDH)。衍生化反应见式 (1),反应 40 min 后,进入 GC/MS 分析。



**2.2.4 GC/MS 条件** 载气:高纯氮气;柱流量为  $0.8 \text{ mL/min}$ ;进样方式为不分流进样;进样口温度为  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;程序升温:柱温为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 2 min,以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  升温到  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 5 min。

电离源:电子轰击离子源 (EI);电离电压:  $70 \text{ eV}$ ;离子源温度:  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ;连接口温度为  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ;四极杆分析器质量扫描范围为  $40 \sim 400 \text{ amu}$ ;采集方式为选择离子检测方式 (SIM),选择两个检测离子  $m/z$  74 和 193;进样量为  $1 \text{ } \mu\text{L}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 采样方式的优化

UDMH 极易溶于极性有机溶剂中,以含有衍生化试剂的甲醇溶液为吸收液,采用溶液吸收方式将 3 支多孔玻板吸收瓶串联方式采样。以前 2 支吸收瓶中 UDMH 含量之和占 3 支吸收瓶 UDMH 总量的百分数作为采样效率,考察采样流量对采样效率的影响。

用动态气体发生装置发生浓度恒定为  $0.05$  和  $1.2 \text{ mg/m}^3$  的 UDMH 气体,将 3 支多孔玻板吸收瓶串联连接,分别以  $0.2$ ,  $0.5$  和  $1.0 \text{ L/min}$  的流量采样  $10 \sim 50 \text{ min}$ ,采样体积约为  $10 \text{ L}$ ,不同浓度和流量各采 3 组,按实验方法分别测定每个吸收瓶中的 UDMH 的含量,计算采样效率。

测定结果显示,当用  $0.2$ ,  $0.5$  和  $1.0 \text{ L/min}$  不同流量采样,平均采样效率分别为  $99\%$ ,  $92\%$  和  $88\%$ 。因此用含有衍生化试剂的甲醇溶液作为吸收液,两支 U 型多孔玻板吸收瓶串联连接作为气体收集器,选择  $0.2 \text{ L/min}$  作为采样流量,获得了较高的 UDMH 采样效率。

### 3.2 衍生化反应条件的优化

**3.2.1 反应温度的选择** 分别取  $0.2 \text{ g/L}$  UDMH 标准储备液  $1 \text{ mL}$  于 4 支  $25 \text{ mL}$  棕色具塞试管内,用采样吸收液定容至  $10 \text{ mL}$ ,按实验方法在相同反应时间 ( $30 \text{ min}$ ) 下比较衍生化温度对衍生化反应的影响。 $20$ ,  $30$ ,  $40$  和  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时,衍生物 2-NDH 的峰面积分别为  $6756$ ,  $7293$ ,  $7313$  和  $7349$ 。结果显示,温度越

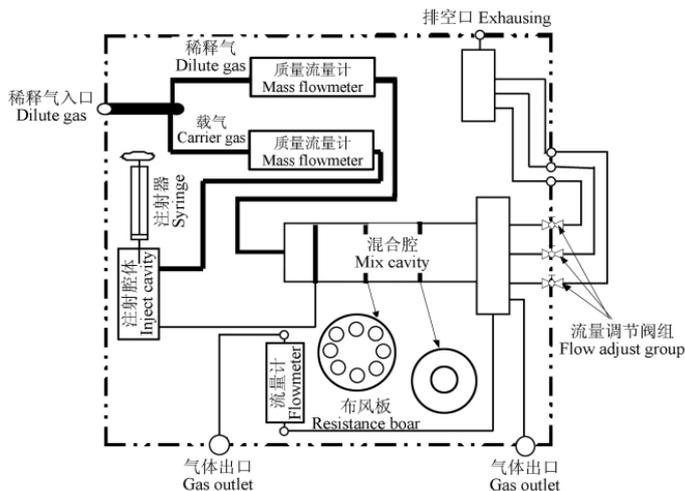


图 1 UDMH 气体发生装置示意图

Fig. 1 General sketch of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) generating system

高,生成的 2-NDH 的峰面积越大,说明衍生物产率越高。但温度过高,会促进 UDMH 分解<sup>[10]</sup>,影响测定结果的准确性,因此衍生化反应温度选择为 30 ℃。

**3.2.2 反应时间的选择** 分别取 0.2 g/L UDMH 储备液 1 mL 于 4 支 25 mL 棕色具塞试管中,用采样吸收液定容至 10 mL,在相同温度条件(30 ℃水浴)下比较不同衍生化时间对衍生化反应的影响。按 2.3 节测定,衍生化时间为 30,40,50 和 60 min 时,衍生物 2-NDH 的峰面积分别为 7293,7429,7438 和 7442。结果显示,衍生化反应时间为 40 min 时衍生物的峰面积大于 30 min 时的峰面积,但当衍生化时间超过 40 min 衍生物的峰面积无显著变化,因此选择 40 min 为衍生化反应时间。

**3.2.3 衍生试剂的选择** 以水杨醛作为衍生试剂,采用同种气体采集方法,用 GC/MS 检测空气中 UDMH<sup>[11]</sup> 检出限为 0.878 mg/L,发生衍生化反应的时间(3 h)比本方法的反应时间长得多。此外,采用水杨醛作衍生剂在进样前还需经过萃取等处理过程,经本方法衍生化后可直接进样。因此选择 2-硝基苯甲醛作为衍生化试剂检测空气中 UDMH 更简便和快速。

### 3.3 工作曲线与检出限

按优化的衍生化反应条件和实验条件,将 0.6,4,10,16,32 和 60 mg/L UDMH 系列标准溶液衍生化后进行测定。图 2 为 16 mg/L UDMH 标准溶液衍生化后生成衍生物的总离子流色谱图,以峰面积对标准溶液的质量浓度绘制工作曲线,线性回归方程为  $y = 2.69 \times 10^3 x + 3.089 \times 10^3$ ,相关系数为 0.9998,线性范围为 0.6 ~ 60 mg/L。本方法检出限( $S/N = 3$ )为 0.019 mg/L(进样 1  $\mu$ L),若采样 2 L,最低检出浓度为 9.5 ng/m<sup>3</sup>。

### 3.4 方法的回收率和精密度

改变动态气体发生装置微量注射泵的注射速度,在事先采集的样品中分别加入 7.4,75.6 和 220 g UDMH(每个加标水平平行测定 3 次),考察方法的回收率。3 种加标回收率和精密度结果见表 1。UDMH 气体的加标回收率为 75% ~ 92%,相对标准偏差为 2.6% ~ 3.2%。

表 1 回收率和精密度实验结果( $n = 3$ )

Table 1 Result of recovery and precision test( $n = 3$ )

UDMH 加入量 ( $\mu$ g)	UDMH 回收量 ( $\mu$ g)	回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD (%))
7.4	5.55	75	2.7
75.6	73.6	84	3.2
220	196	92	2.6

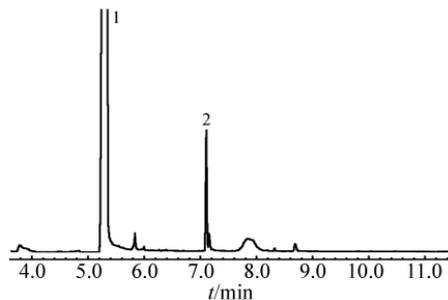


图 2 UDMH 衍生产物总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of UDMH derivatization product

1. 2-硝基苯甲醛(2-Nitrobenzaldehyde); 2. 2-硝基苯甲醛-2,2-甲基胂(2-Nitrobenzaldehyde-2,2-dimethylhydrazine)。

### 3.5 与固体吸附-分光光度法的比较

用动态气体发生装置发生 3 种恒定浓度的 UDMH 气体样品,按照本方法和固体吸附-分光光度法同时采集和测定样品,每份样品重复测定 3 次,结果见表 2。

表 2 固体吸附/分光光度法和溶液吸收/气相色谱质谱法测定结果比较

Table 2 Contrast of determination results of solid sorbent/spectrophotometry and solution absorption/GC-MS

样品 Sample	固体吸附/分光光度法 Solid sorbent/spectrophotometry (mg/L)				溶液吸收/气相色谱-质谱法 Solution absorption/GC-MS (mg/L)			
	测定值 Found		平均值 Mean		测定值 Found		平均值 Mean	
1	0.0867	0.0869	0.0862	0.0864	0.0899	0.0902	0.0896	0.0899
2	0.2864	0.2859	0.2852	0.2858	0.2905	0.2899	0.2890	0.2898
3	0.4818	0.4815	0.4802	0.4812	0.4807	0.4802	0.4796	0.4802

对两种方法测定结果进行显著性检验( $F$  检验):分别计算每个样品两种方法的标准差  $S_1$  和  $S_2$ ;当置信度为 95% 时,计算  $F = S_{\text{大}}^2 / S_{\text{小}}^2$ ,并与相应的临界值比较,如  $F <$  临界值,则两种方法无显著性差异。计算结果表明,本方法与固体吸附-分光光度法测定结果无显著性差异。但本方法检出限显著优于固体

吸附/分光光度法( 采样 120 L, 最低检测浓度为  $0.015 \text{ mg/m}^3$  ), 也优于采用水杨醛作为衍生试剂的方法<sup>[11]</sup>。采用吸收液吸收 UDMH 气样的富集方法与固体吸附/分光光度法相比, 省时省力, 并且可使采样效率高达 99%, 避免了固体吸附/分光光度法在解吸过程中产生的样品损失, 保证了测量结果的可靠性。因此本研究建立的空气中痕量浓度 UDMH 的检测方法灵敏快速, 简便易行, 可用于空气中痕量 UDMH 的快速灵敏检测。

## References

- 1 Malone H E. *Anal. Chem.*, **1984**, 38(6): 1037 ~ 1039
- 2 Stetter J R, Tellefsen K A, Saunders R A, Decorpo J J. *Talanta*, **1979**, 26(9): 799 ~ 804
- 3 Safavi A, Baezzat M R. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 358(2): 121 ~ 125
- 4 Pinkerton M K, Lauer J M, Diamond P, Tamas A A. *Blood and Water. Am 2nd Hyg Assoc J.*, **1963**, 24(3): 239 ~ 244
- 5 Mazur J F. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1980**, 41(1): 66 ~ 69
- 6 Holtzclaw J R, Rose S L, Wyatt J R, Rounbehler D P, Fine D H. *Anal. Chem.*, **1984**, (14): 2952 ~ 2956
- 7 Zhu Ming-Sheng( 朱明生). *Journal of Propulsion Technology( 推进技术)*, **1998**, 19(1): 78 ~ 81
- 8 Steinbrecher K, Saxton W L, Oehler G A. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, **1990**, 73(4): 512 ~ 515
- 9 Brinkman J H, Dijk A G, Wagenaar R, Quirijns J K. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 723(6): 355 ~ 360
- 10 ZHANG You-Zhi( 张有智), LI Zheng-Li( 李正莉), WANG Xuan-Jun( 王煊军), WANG Hong-Yan( 王红艳). *Chemical Propellants & Polymeric Materials( 化学推进剂与高分子材料)*, **2008**, 6(3): 20 ~ 23
- 11 CAO Ye( 曹晔), WANG Li( 王力), HAN Zhuo-Zhen( 韩卓珍), ZHANG Guang-You( 张光友), LIU Jian-Guo( 刘建国). *Physical Testing and Chemical Analysis-Chemical Analysis( 理化检验-化学分册)*, **2010**, 46(10): 1184 ~ 1186

## Determination of Trace Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Air by Gas Chromatographic/Mass Spectrometry

CAO Ye<sup>\*1,2</sup>, ZHANG Guang-You<sup>2</sup>, WANG Li<sup>2</sup>, PENG Qing-Tao<sup>2</sup>, LIU Jian-Guo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

<sup>2</sup>(Epidemic Prevention Team, Headquarters of General Equipment, Beijing 100101)

**Abstract** A method was developed for the determination of trace unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) in air by gas chromatographic/mass spectrometry. Choosing 2-nitrobenzaldehyde as derivatization reagent, methanol solution as absorber, trace unsymmetrical dimethylhydrazine in air generated by dynamic UDMH gas generating system was absorbed and directly enriched by solution of methanol with 2-nitrobenzaldehyde. Unsymmetrical dimethylhydrazine was then reacted with 2-nitrobenzaldehyde in methanol. The conditions of derivatization and UDMH collecting method were optimized. The limit of detection and recovery were studied. The values of recovery were found to be 75% - 92%, and the limit of detection ( $3S/N$ ) was  $0.019 \text{ mg/L}$ , and the lowest UDMH concentration in air was  $9.5 \text{ ng/m}^3$  when sampling volume was 2 L. Mean sampling efficiency was found to be 99% when flux of the sampling pump was  $0.2 \text{ L/min}$ . In comparison with the traditional method, the pretent method developed was highly sensitive, fast and easy to operate.

**Keywords** Unsymmetrical dimethylhydrazine; 2-Nitrobenzaldehyde; Derivatization reaction; Gas chromatography/mass spectrometry

(Received 4 February 2010; accepted 30 June 2010)