

Ж. Жубатов*, д.т.н, **Н. Б. Курманкулов**, д.х.н.,
С. Бисариева*, к.б.н., **Г. К. Кабулова***, к.х.н.,
Е. А. Бекешев*, **Н. А. Толегенова***

НИЦ «Фарыш-Экология» НКА РК*
Институт химических наук им. А. Б. Бектурова

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Предложен способ приготовления стандартных образцов для количественного определения ракетного топлива гептила и продуктов его распада.

Ключевые слова: стандартный образец раствора, ракетное топливо, 1,1-диметилгидразин.



Мақалада зымыран отыны – гептилді және оның ыдырау өнімдерін сандық анықтаудың стандартты үлгілерін жасау әдістері келтірілген.

Түйінді сөздер: сұйықтың стандартты үлгісі, зымыран отыны, 1,1-диметилгидразин.



The article provides a method of preparation of standard samples for the quantitative determination of rocket fuel heptyl and its decay products.

Key words: standard sample of the solution, rocket fuel, 1,1- dimethylhydrazine.

В настоящее время в Казахстане и России в аналитической химии в методиках определения продуктов распада гептила в объектах окружающей среды применяют в качестве калибровочных

растворов государственные стандартные образцы (ГСО) растворов 1,1-диметилгидразина (НДМГ или гептил) и нитрозодиметиламина (НДМА) с массовой концентрацией 1 мг/см^3 и относительной погрешностью не более $\pm 5\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$ (Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика»). Эти стандартные образцы могут быть использованы только с целью построения калибровочного графика для жидкостных хроматографов [1].

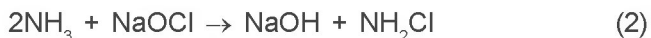
За рубежом в методиках определения продуктов распада гептила в объектах окружающей среды применяют в качестве стандартного образца раствор НДМА в метаноле, полученный путем смешивания НДМА и метанола, в последующем запаянных в ампулы (аналитический стандарт N-Nitrosodimethylamine «solution», номер продукта 40059, $5000 \text{ }\mu\text{g/ml}$ в метаноле, фирма «Supelco») [2]. Недостатком данных стандартных образцов является их ограниченный диапазон использования, не позволяющий повысить точность определения анализируемого вещества.

Стандартные растворы НДМГ и НДМА в ацетоне позволяют проводить количественное определение этих веществ в почве при использовании в качестве экстрагента ацетона и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

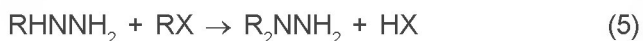
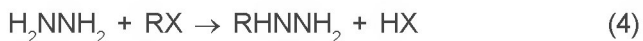
Для разработки стандартного образца предприятия необходимо было получить с высокой чистотой НДМГ и НДМА. Наиболее общим методом синтеза гидразинов является образование связи азот-азот при реакции хлораминов с аммиаком, первичными или вторичными аминами:



Простейший пример такого рода реакций – синтез Рашига – промышленный способ производства гидразина, осуществляемый в две стадии:



Неудобство применения хлораминов в лаборатории обусловлено их нестабильностью и трудностью точной дозировки [3]. Гидразин и его гомологи легко алкилируются при нагревании с галогенпроизводными. Однако для использования этих реакций в синтетических целях необходимо учитывать, что продукты алкилирования так же легко могут подвергаться дальнейшему алкилированию, причем преимущественно по тому же самому атому азота, вплоть до образования четвертичных гидразиновых солей [4]:



Исследование скорости реакции метилйодида с гидразином в водных растворах проведено в работе R.A. Nasty [5]. Однако эта реакция может с успехом применяться для синтеза монозамещенных, и реже 1,1-дизамещенных гидразинов, а также 1,1,1-тризамещенных гидразиновых солей. Очевидно, что необходимым условием обеспечения хороших выходов моноалкилгидразинов является применение большого (до 10-кратного) избытка гидразина, чтобы предотвратить более глубокое алкилирование [3]. Алкилирование монозамещенных гидразинов для получения 1,1-дизамещенных с различными радикалами возможно, но

используется редко ввиду необходимости применения избытка ценных моноалкилгидразинов и наличия более удобных путей синтеза несимметричных гидразинов.

Нитрозоамины были подвергнуты восстановлению цинковой пылью в водной уксусной кислоте уже в первых работах Э. Фишера по синтезу гидразинов [4]:



Более удобный и экономичный вариант – восстановление амальгамированным цинком в соляной кислоте – широко применяется в лабораторных условиях для получения несимметричных диалкилгидразинов, содержащих до 8-ми углеродных атомов [4]. Указанные выше методы получения несимметричных диалкилгидразинов и данные об их строении, синтезе и свойствах приведены в монографии [6]. В работе подробно рассмотрены проблемы обезвреживания и очистки промышленных стоков и охраны воздушного бассейна, а также вопросы токсикологии гидразинов, техники безопасности и охраны труда. Из последних работ можно отметить статью [7], посвященную новым путям утилизации НДМГ.

Таким образом, из проведенного краткого анализа литературных данных по синтезу НДМГ можно сделать вывод о том, что наиболее удобным в лабораторной практике методом является восстановление диметилнитрозоамина. Нами осуществлен синтез НДМА из диметиламина по методике [8]:



Выход продукта (2 и 3 фракции) с т.кип. 72-75°C/45мм составляет 58,0г (79% теоретического количества). НДМА представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета $n_d^{21.5} = 1,4365$ с чистотой выше 99%.

Чистоту определяли с участием ДГП «Центр физико-химических методов анализа» КазНУ им. аль-Фараби в ходе проведения межлабораторных сравнительных испытаний. Синтез НДМГ осуществлен восстановлением НДМА цинковой пылью в уксусной кислоте следующим образом.



Выход чистого белого продукта (НДМГ) с т.п. 81-82°C составляет 9,0-9,5 г (67-73% теоретического количества). Действуя на полученный гидрохлорид едким калием и перегоняя при атмосферном давлении можно получить НДМГ с чистотой 98%. Массовую концентрацию (С) НДМА в стандартном образце, мг/см³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{\mu \cdot m}{100 \cdot V} \quad (10)$$

где μ – массовая доля НДМА в исходном материале, %;

m – навеска НДМА, мг;

V – объем растворителя, см³.

При $C = 1 \text{ мг/см}^3$, $\mu = 98\%$ и $V = 100 \text{ см}^3$ масса навески НДМА составляет $m = 0,102 \text{ г}$. При плотности НДМА, равной $1,006 \text{ г/см}^3$, объем $V_{\text{НДМА}}$ составит $0,1014 \text{ см}^3$. Аналогично рассчитывали массовую концентрацию НДМГ.

Для приготовления стандартных образцов НДМА (НДМГ) с концентрацией 1 мг/см^3 поступают следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $0,128 \text{ см}^3$ НДМА ($0,102 \text{ см}^3$ НДМГ), разбавляют ацетоном до метки и тщательно перемешивают. Затем 5 мл раствора стандартного образца помещают в ампулу. Получаемый раствор НДМА (НДМГ) с массовой концентрацией 1 мг/см^3 , относительной погрешностью $\pm 2,1\%$ при $P = 0,95$ используют для анализа 10 г загрязненной НДМГ почвы методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Погрешность

определения составляет $\pm 4\%$. При приготовлении стандартного образца необходимо соблюдать требования техники безопасности, работая с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76. Раствор устойчив в течение 2 мес. при хранении в мерной колбе с шлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Таким образом, в результате использования стандартного образца раствора НДМА (НДМГ), приготовленного путем смешивания его и ацетона с последующим помещением полученного раствора в ампулу, с массовой концентрацией 1 мг/см^3 , относительной погрешностью $\pm 2,1\%$ при $P=0,95$, расширяется арсенал технических средств, используемых для количественного определения НДМА (НДМГ) различными методами хроматографии. Результаты исследований позволяют повысить точность анализа и дают возможность проводить метрологическую аттестацию методик количественного анализа НДМА и НДМГ в почве методом ГХ-МС.

Литература

1 ГСО 1,1-диметилгидразина, конц. 1 мг/см^3 . (№ в Госреестре 8838-2006). ЭАА «Экоаналитика». [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ecoanalytica.ru>.

2 Analytical Standards. Sigma-Aldrich Co. LLC. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html>.

3 Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина. – Л.: Химия, 1979. – 224 с.

4 Иоффе Б. В. Синтез несимметричных диалкилгидразинов // Журн. орг. химии. – 1958. – Т.28. – С.1296-1302.

5 Hasty R. A. The rate of reaction of methyl iodide and hydrazine in aqueous solution // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73(2). – P. 317-321.

6 Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. – Киев: Наукова думка, 1979. – 263 с.

7 Лопырев В. А., Долгушин Г. В., Ласкин Б. М. Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива – 1,1-диметилгидразина // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. XLV, Т 5-6. – С. 149-156.

8 Разработать новые методики определения компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды: отчет о НИР (заключ.) / РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология»; рук. Жубатов Ж.; исполн.: Бисариева Ш. С. – 2012. – С. 48-53. – № ГР 0108РК00171, Инв. № 0213РК00174.