

文章编号: 1006-9941(2008)05-0585-03

四氮烯起爆药的电喷雾电离质谱裂解研究

刘俊伟, 张建国, 张丹丹, 张同来, 杨利

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了更好地了解含能材料燃烧和爆炸机理,对四氮烯进行了电喷雾电离质谱分析。根据质谱图中碎片离子的信息,总结了四氮烯的裂解途径,发现四氮烯裂解时主要有 NH_2 、 HCN 、 HCN_2 、 N_3 、 N_4 中性碎片的丢失,推测它的裂解机理是 C—N、N—N 键的断裂反应和分子内重排反应;同时发现四唑环碎片离子 m/z 68.9 的相对丰度较高,初步断定四氮烯分子结构中的四唑环是相对比较稳定的结构;并且由 m/z 68.9 峰和 m/z 95.8 峰的相对丰度接近,推测分子中 C(5)—N(1)键和 N(2)—N(3)键的键能相当(以四氮烯命名),且容易断裂,生成四唑自由基、氨基胍自由基和 N_2 。

关键词: 分析化学; 四氮烯; 电喷雾电离质谱; 裂解机理

中图分类号: TJ55; O6567.63; O626.28

文献标识码: A

1 引言

电喷雾电离质谱(ESI-MS)作为质谱分析中的一种,是一种先进的软电离技术,其离子化条件温和、谱图简单,在常温下进行,适合难挥发和热不稳定样品的分析。样品在测试中是处于高真空状态,可提供在无外界条件影响下物质的裂解情况^[1-3]。目前,质谱分析法在含能材料中应用比较广泛。1985年,Chafin和Erickson^[4]用EI对几种苯并氧化咪唑化合物进行了研究,得出不同位置的硝基取代,其裂分方式明显不同。近年来,张敏等^[5-7]运用大气压电喷雾质谱法研究了二硝化纤维素的裂解机理;并对HMX和RDX进行了系统质谱分析;系统地研究了BTTN与NG混合物的大气压电喷雾电离质谱行为,同时对其影响因素进行了探讨。

以往人们对固体含能材料热分解机理的研究主要是研究不同温度下热分解气体产物的组成和生成速度,从宏观角度研究其热分解机理。众所周知,固体受热分解是分子受热发生分子键断裂的过程,因此研究含能化合物分子中键的断裂,以及出现的碎片分子,发现它的裂解方式,分析可能的裂解规律是研究含能化合物热分解机理的基础。获得的结果可使人们对含能化合物的微观性质加深认识,为建立燃烧的化学模型提供依据,同时为含能化合物“燃烧性能-组成结构-化

学反应活性”的相关性研究提供基础信息^[8-9]。

四氮烯最初为费利(Thiele I)在1892年所发现,1910年霍夫曼(Hoffmann K A)制备和研究了这种物质。四氮烯是一富氮起爆药,具有适合的撞击和针刺感度,广泛做击发、针刺等混合药剂以及“共晶”起爆药的组分^[10-16]。本实验运用电喷雾电离质谱法对四氮烯进行裂解机理研究,根据质谱图推测其可能的裂解途径,总结出相关的裂解规律。

2 仪器及实验

2.1 试剂及仪器

Waters液相色谱-质谱联用仪,配有ZQ-4000, Waters 1525泵,2487紫外检测器,Masslynx V4.0工作站。色谱柱: VARIAN Pursuit C18(3 μ , 150 \times 020)。

差示扫描量热仪:上海天平仪器厂产CDR-1型差动热分析仪。

四氮烯(Tz)自制;色谱级甲醇;二次蒸馏水。

2.2 实验条件及方法

质谱条件:电喷雾离子源:ESI⁻,毛细管电压2.9 kV;锥孔电压(Cone):20~90 V;离子源温度:102 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气温度:350 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流速:300 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

质谱方法:称取样品,用甲醇-水(30:70)配成浓度为1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,利用蠕动泵推动注射器(5 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)通过三通由流动相(0.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 甲醇:水=30:70)带入质谱仪。

2.3 实验样品的制备

实验所用四氮烯(Tz)根据文献^[17]所报道的方法由本实验室自制得到,其结构式如图1所示。

收稿日期:2008-07-21;修回日期:2008-09-10

基金项目:国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院联合基金资助项目(NSAF No. 10776002)

作者简介:刘俊伟(1985-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。

通讯联系人:张建国(1974-),男,副教授,博士,主要从事含能材料的理论与实验研究。e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

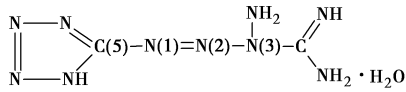


图1 四氮烯的结构式

Fig. 1 The structure of tetrazene

3 实验结果与讨论

按实验方法先对四氮烯进行电喷雾电离质谱分析,负离子全扫描优于正离子。实验中应用 Cone 电压为90 V,测得的四氮烯源内 CID 的质谱如图2所示。

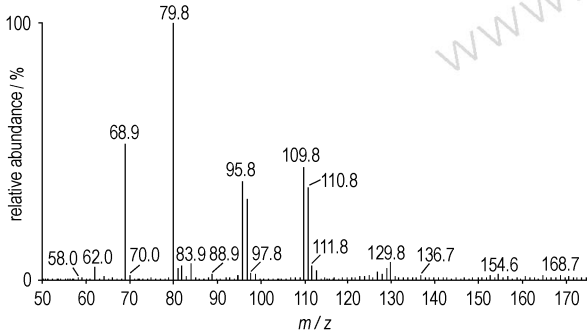


图2 四氮烯的 ESI(-) 质谱图 (Cone = 90)

Fig. 2 Negative ESI mass spectrum of tetrazene (Cone = 90)

在负离子质谱全扫描图中, m/z 168.7 是四氮烯溶于甲醇-水(30 : 70)混合液失去结晶水后,经过电喷

雾电离失去一个质子得到的准分子离子 $[M-H]^-$ (M 代表四氮烯失去结晶水后的分子),失去的质子 H^+ 为四唑环基团上的 H^+ 。

运用亚稳技术测定离子的亲缘关系(如图3所示),据此研究并推测四氮烯的裂解机理。

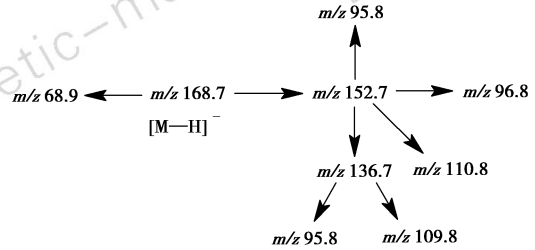


图3 由亚稳扫描技术测得四氮烯质谱离子间的关系

Fig. 3 Relationship among ions of tetrazene

四氮烯在电喷雾电离质谱下的裂解途径总述如图4所示。

四氮烯的准分子离子相继失去两个 NH_2 和一个 HCN_2 , 得到的碎片离子 $[M-H-NH_2-NH_2-HCN_2]^-$ m/z 95.8, 其裂解途径如 Scheme 1 所示。或者四氮烯的准分子离子直接失去一个 CH_5N_4 , 得到的碎片离子 $[M-H-CH_5N_4]^-$, 其裂解途径如 Scheme 2 所示。 m/z 68.9 是四氮烯的准分子离子经过 H 重排,再失去一个 CH_4N_6 得到的碎片离子 $[M-H-CH_4N_6]^-$, 其裂

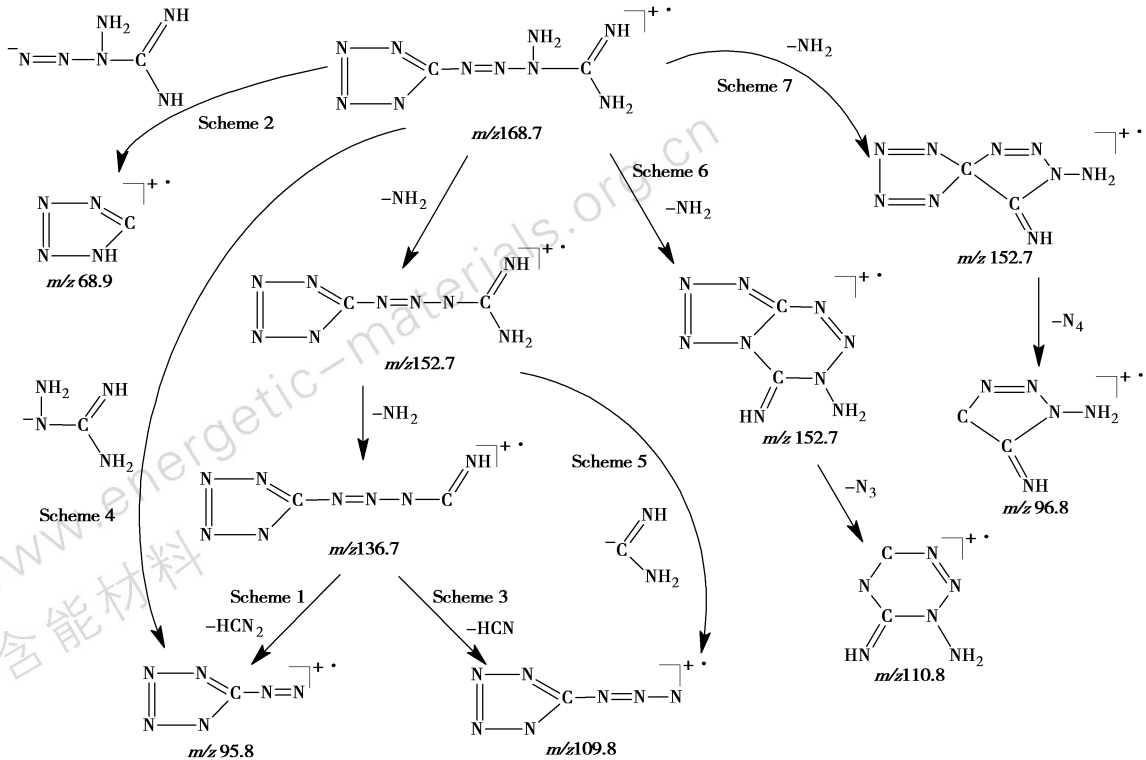


图4 四氮烯的 ESI-MS 裂解途径总述

Fig. 4 Summary of possible fragmentation pathways of tetrazene

解途径如 Scheme 3 所示。 m/z 68.9 是四唑环碎片离子,其相对丰度较高,说明四氮烯中的四唑环是相对比较稳定的结构,这一结论与文献[18]中用量子化学计算方法对四氮烯进行计算得到的分析结果相符,同时, m/z 68.9 和 m/z 95.8 相对丰度接近,从键能角度分析得到分子中 C(5)—N(1) 键和 N(2)—N(3) 键(以四氮烯命名,见图 1)的键能相当,且键能较弱,较易断裂,推测 C(5)—N(1) 键和 N(2)—N(3) 键可能同时断裂生成四唑自由基和氨基胍自由基,同时 N(1)—N(2) 键键长变短生成 N_2 。

m/z 109.8 峰为四氮烯的准分子离子相继失去两个 NH_2 和一个 HCN , 得到的碎片离子或者失去一个 NH_2 和 CH_3N_2 , 其裂解途径如 Scheme 4 和 Scheme 5 所示。 m/z 110.8 为四氮烯的准分子离子重排为六元环,再相继失去一个 NH_2 和 N_3 得到的碎片离子,其裂解途径如 Scheme 6 所示。 m/z 96.8 为四氮烯的准分子离子重排为五元环,再相继失去一个 NH_2 和 N_4 得到的碎片离子,其裂解途径如 Scheme 7 所示。

4 结 论

推测基峰 m/z 79.8 为四氮烯分子失去一个 NH_2 中性分子和两个 N_2 中性分子得到的碎片离子 $C_2N_4^-$ 。在四氮烯所有裂解途径中突出的反应机理是 C—N、N—N 键的断裂反应以及分子内重排反应,主要有 NH_2 、 HCN 、 HCN_2 、 N_3 、 N_4 中性碎片的丢失。

四氮烯分子中的四唑环是相对比较稳定的结构,且分子中 C(5)—N(1) 键和 N(2)—N(3) 键的键能相当,且键能较弱,较易断裂,推测 C(5)—N(1) 键和 N(2)—N(3) 键可能同时断裂生成四唑自由基和氨基胍自由基,同时 N(1)—N(2) 键键长变短生成 N_2 。

参考文献:

- [1] Fuzzati N, Gabetta B, Jayakar K, et al. Liquid chromatography electrospray mass spectrometry identification of ginsenosides in Panax ginseng roots[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 854: 69–79.
- [2] Tawab M A, Bahr Y, Danieli B, et al. Electrospray mass spectrometry with consecutive fragmentation steps as a tool for rapid and sensitive analysis of ginsenosides and their galactosyl derivatives[J]. *Chemica Acta*, 2000, 83: 739–747.
- [3] Leinonen A, Kuuranne T, Kostianen R. Liquid chromatography/mass spectrometry in anabolic steroid analysis-optimization and comparison of three ionization techniques: electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 37: 693–698.
- [4] Chafin A P, Erickson E D. The mass-spectra of benzofurocans-an example of an ortho-effect[J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1985, 20(4): 276–282.
- [5] 张敏, 孙莉霞, 魏俊发. 用大气压电喷雾电离质谱对二硝化纤维素(PYX)的研究[J]. *质谱学报*, 2003, 24(2): 356–358. ZHANG Min, SUN Li-xia, WEI Jun-fa. Study on PYX by atmospheric pressure ionization-electrospray ionization-mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2003, 24(2): 356–358.
- [6] 张敏, 孙莉霞, 陈智群. BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(3): 165–167. ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. API ESI HPLC MS analysis of the mixture of BTTN and NG[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 165–167.
- [7] 张敏. RDX 和 HMX 的大气压电喷雾电离质谱分析[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 77–80. ZHANG Min. Analysis of the mixture of RDX and HMX by the HPLC-ESI-MS[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 77–80.
- [8] Nazin G M, Manelis G B, Dubovitskii. Thermal decomposition of aliphatic nitro compounds[J]. *Russian Chemical Reviews*, 1968, 37: 603–612.
- [9] Farber M, Srivastava R D. Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of RDX[J]. *Chemical Physics Letters*, 1979, 64: 307–310.
- [10] 蒋荣光, 刘自镛. 起爆药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2005. JIANG Rong-guang, LIU Zi-tang. *Initiating Explosive* [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2005.
- [11] Duck J R C. X-Ray crystal and molecular structure of tetrazene $C_2H_8N_{10}$ [J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1971: 2–3.
- [12] Krien G. Thermoanalytical determination of tetrazene in primer mixtures[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1979, 4(3): 53–55.
- [13] Whelan D J, Spear R J, Read R W. The thermal decomposition of some primary explosives as studied by differential scanning calorimetry[J]. *Thermochemica Acta*, 1984, 80(1): 149–163.
- [14] Brede U, Hagel R, Redecker K H, et al. Primer compositions in the course of time: from black powder and SINOXID to SINTOX compositions and SINCO booster[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(3): 113–117.
- [15] Ryabykh S M, Zhulanova V P, Kholodkovskaya N V, et al. Initiation of primary explosives by electron pulses of microsecond duration[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1996, 32(3): 336–340.
- [16] Klapoke T M, Mayer T, Schulz A, et al. 1,4-Bis-[1-methyltetrazol-5-yl]-1,4-dimethyl-2-tetrazene: A stable, highly energetic hexamer of diazomethane[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(6): 325–332.
- [17] 刘自镛, 劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. LIU Zi-tang, LAO Yun-liang. *Experiments of Initiating Explosive* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995.
- [18] Mei G C, Pickett J W. Molecular modeling of tetrazene decomposition[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 172–178.

Review on Decreasing the Ignition Energy by Semi-Conductor Bridge

XU Lu, ZHANG Lin, FENG Hong-yan, LIU Li-juan, ZHU Shun-guan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Several effective routes to decrease the ignition energy of semi-conductor bridge (SCB) were summarized based on the analysis of the characteristics of SCB, the ignition mechanism, the properties of charge and the charge conditions. These routes will be: (1) choosing small size SCB ($23 \mu\text{m}(L) \times 67 \mu\text{m}(W) \times 2 \mu\text{m}(t)$); (2) choosing lead 2,4,6-trinitroresorcinate (LTNR) as ignition charge of SCB; (3) controlling the size of granule below $5 \mu\text{m}$; (4) pressing the charge at a pressure above 30 MPa; (5) adding the fine Zr powder; (6) using G10 as the shell material of charge.

Key words: military chemistry and pyrotechnic technology; semi-conductor bridge (SCB); ignition technique; reagent; ignition energy

(上接 587 页)

Electric Spray Ionization Mass Spectrum of Tetrazene

LIU Jun-wei, ZHANG Jian-guo, ZHANG Dan-dan, ZHANG Tong-lai, YANG Li

(School of Aerospace Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetrazene was analyzed by electric spray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to study its fragmentation pathways and mechanism. Fragments and structurally informative spectra of tetrazene were obtained. Results show that the atom N is most likely to dissociate in neutral fragment forms of NH_2 , HCN, HCN_2 , N_3 and N_4 , while the fragmentation mechanisms are the cleavage of C—N and N—N and the rearrangement. The relatively strong peak at m/z 68.9 indicates that tetrazole cycle is stable in the molecule. The presence of strong peaks at m/z 68.9 and m/z 95.8 suggests that the cleavages of C(5)—N(1) bond and N(2)—N(3) bond are ready to form tetrazole radical, amino-guanidiny radical and molecular nitrogen.

Key words: analytical chemistry; tetrazene; electrospray ionization mass spectrometry; fragmentation mechanism

(上接 591 页)

ZHANG Zeng-fu, LUO Guo-hua, FAN Zhuang-jun, et al. Complex permittivity and permeability spectra of different kinds of carbon nanotubes [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2006, 22(3): 296–300.

[10] 王红霞, 刘代志, 翟为刚. 不同碳纳米材料的微波衰减性能研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 148–151.

WANG Hong-xia, LIU Dai-zhi, ZHAI Wei-gang. Studies on microwave attenuation performance of different carbon nano-materials [J]. *Chinese*

Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(2): 148–151.

[11] 朱长纯, 邓宁. 碳纳米管薄膜对电磁波的吸收特性的研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2000, 34(12): 102–104.

ZHU Chang-chun, DENG Ning. Electro-magnetic wave absorption characteristics of carbon nano-tube films [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2000, 34(12): 102–104.

[12] 张立德, 牟季美. *纳米材料和纳米结构* [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Infrared Images Shielded Characteristics of Carbon Nano-Materials

WANG Hong-xia, LIU Dai-zhi, SONG Zi-biao

(Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Carbon nano-materials is a new kind of materials with good qualities such as small dimension, light weight, good characteristic of electrical conductivity and electromagnetic wave absorption etc. To explore the applications of carbon nano-materials on interference the imaging IR guidance weapons, using large smoke chamber, the shielded extinction performance for IR images of carbon nanotubes, carbon nanofibers, nano-graphite were tested in the wavelength range of 8–12 μm . Results show that carbon nano-materials smoke has excellent far infrared extinction capacity, the minimum and the maximum of far infrared extinction coefficients are $0.8884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.6226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively.

Key words: inorganic nonmetallic materials; infrared extinction; infrared smoke; nano-graphite; carbon nanotube; carbon nanofiber; smoke interference