

文章编号:1006-9941(2023)11-1150-08

2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪的高效液相色谱分析技术

陈玲^{1,2},赵颖彬^{1,2},冯志强^{1,2},张勇^{1,2},蒋丽春^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中物院含能材料测试评价中心, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了快速检验单质炸药2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(ANPZO)的质量,指导ANPZO合成工艺优化,建立了ANPZO和主杂质2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)含量分析的高效液相色谱法。采用C18色谱柱(250 mm×4.6 mm、5 μm),以甲醇、水、三氟乙酸混合溶剂为流动相,用紫外-可见光检测器,在425 nm检测波长下,对ANPZO试样溶液进行色谱分离,结果发现,ANPZO与反应中间体ANPZ分离良好,分析时间仅为7.0 min。在0.1~0.6 mg·mL⁻¹的浓度范围内,ANPZO的线性相关系数为0.9996。ANPZO检出限为20 ng·g⁻¹,定量限为67 ng·g⁻¹,重复性测试结果的相对标准偏差为0.30%。

关键词: 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪;副产物;高效液相色谱;含量分析

中图分类号: TJ55;TQ560.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023009

0 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(ANPZO)是美国劳伦斯·利弗莫尔实验室(LLNL)1994年报道的一种高能低感耐热单质炸药^[1-5],能量比三氨基三硝基苯(TATB)高25%,爆热约为奥克托今(HMX)的85%,爆速达8560 m·s⁻¹,热安定性与TATB接近(差示扫描量热放热峰值354℃),有望代替TATB用于战略武器及其它特殊用途的武器,如作为传爆药或主装药用于战略武器和有抗过载能力要求的钻地武器。

国际相关学者对ANPZO炸药有极大的兴趣。1997年,Pagorig P E等^[6-8]报道了ANPZO的合成方法,总收率36%,但存在硝化温度过高、易冒料,工艺难以放大等缺点。为了克服这些缺点,Tran T D等^[9]改进了合成工艺,相应的配方研制与定型工作在2003年就已纳入美国能源部重点研究计划。德国和英国也相继开展了该化合物的合成与应用研究。但目前国外对ANPZO的研究工作主要集中在改进合成途径、降

低成本、工艺放大以及进一步评价其性能并进行配方验证等^[6-12]。

我国于2004年首次合成了钝感含能材料ANPZO^[13-14],是以2,6-二氯吡嗪为原料,经过取代、硝化、氨化、氧化4步反应合成,经元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振对合成产物进行结构表征,确认为目标产物,总产率大于36%。随后,国内科研工作者对ANPZO进行了大量的研究,如不同形貌晶体制备^[15-16],放大制备^[17-18],几何结构优化、自然键轨道分析、振动光谱分析以及成键轨道分析^[19-20],性能表征^[21-24]等,但是未见ANPZO含量分析方法的文献报道,这不利于ANPZO的质量控制,也影响到ANPZO在钝感传爆药、超高温石油射孔弹等领域的应用研究,因此建立ANPZO定量分析方法非常必要。

本研究通过流动相、洗脱程序、检测波长等较系统的实验条件研究建立了ANPZO含量分析方法,同时可以测定ANPZO中可能存在的主要杂质ANPZ的含量,为ANPZO单质炸药的质量控制提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲醇(MeOH,色谱纯),三氟乙酸(TFA,色谱纯),二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),一级水(纯水机制备),

收稿日期:2023-01-09;修回日期:2023-02-12

网络出版日期:2023-07-27

作者简介:陈玲(1986-),女,主要从事含能材料理化性能表征工作。e-mail:chenglin_chenling@163.com

通信联系人:蒋丽春(1971-),女,主要从事含能材料研究。e-mail:18313421@qq.com

引用本文:陈玲,赵颖彬,冯志强,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪的高效液相色谱分析技术[J]. 含能材料,2023,31(11):1150-1157.

CHEN Ling, ZHAO Ying-bin, FENG Zhi-qiang, et al. Quantitative Analysis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide Purity based on High Performance Liquid Chromatography[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11):1150-1157.

2,6-二甲氧基吡嗪(DMP, 自制)、2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡嗪(DMDNP, 自制)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ, 自制), ANPZO 参比样(批号 ANPZO(B)-20001, ANPZO(B)-20004, ANPZO(B)-20005, ANPZO(B)-30000, 纯度 $\geq 99.5\%$), ANPZO 试样(化工材料研究所、575厂或805厂提供)。

0.1% 三氟乙酸溶液(0.1%TFA):取 1 mL 三氟乙酸,用一级水定容至 1000 mL,用 0.45 μm 有机相滤膜过滤,超声脱气 10 min 后密封保存。

高效液相色谱仪,包括 G1311C 四元梯度泵, G1316A 恒温柱温箱, G1315D 二极管阵列检测器, G1329B 自动进样器, B.04.05 版化学工作站;分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司,分辨力 0.01 mg); THERMO 7148 型超纯水机;超声波预处理器(德国 Elmasonic 公司);0.45 μm 过滤膜(有机相);50 mL 单标线容量瓶(A级)。

1.2 试液的制备

1.2.1 标准溶液的配制

选取编号为 ANPZO(B)-30000 的参比样,分别称取 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00 mg(精确至 0.01 mg)于 50 mL 容量瓶中,加入二甲基甲酰胺溶剂至容量瓶最高标线以下约 2 cm 处。采用超声波振荡器辅助溶解不少于 30 min,冷却至室温后定容,得到不同质量浓度的系列标准溶液。用 0.45 μm 有机相滤膜过滤出至少 5 mL 试液备用。

1.2.2 试样溶液的配制

称取 20.00 mg ANPZO 试样(精确至 0.01 mg)于 50 mL 容量瓶中,加入二甲基甲酰胺溶剂至容量瓶最高标线以下约 2 cm 处。采用超声波振荡器辅助溶解不少于 30 min,冷却至室温后定容。用 0.45 μm 有机相滤膜过滤出至少 5 mL 试液备用。

1.3 色谱条件优化

1.3.1 色谱条件

C_{18} 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm),柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 5 μL ;流速 1.0 mL \cdot min $^{-1}$;检测波长 425 nm;流动相为 MeOH-0.1%TFA,采用梯度洗脱,洗脱程序见表 1。

1.3.2 流动相系统考察

依次考察下列流动相洗脱对 ANPZO 试样溶液的分​​离效果。(1)甲醇-水;(2)甲醇-0.1% 三氟乙酸溶液;(3)甲醇-0.5% 三氟乙酸溶液;(4)乙腈-水;(5)乙腈-0.1% 三氟乙酸溶液;(6)乙腈-0.5% 三氟乙酸溶液。

表 1 ANPZO 含量分析的梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution parameter used for ANPZO content analysis

time / min	$V_{\text{MeOH}} / \%$	$V_{0.1\% \text{ TFA}} / \%$
0	5	95
2	5	95
7	100	0
11	100	0

Note: V_{MeOH} is the volume of MeOH. $V_{0.1\% \text{ TFA}}$ is the volume of 0.1%TFA.

1.3.3 洗脱程序选择

在其他色谱条件不变的情况下,考察等度洗脱程序(甲醇与 0.1% 三氟乙酸溶液的体积比为 5:95)与梯度洗脱程序(表 1)对 ANPZO 试样溶液中 ANPZO 与杂质分离效果的影响。

1.3.4 检测波长确定

对 ANPZO 试样溶液进行全波长扫描,根据全波段紫外吸收光谱图结合吸光度值选择最佳检测波长。

1.3.5 定量方法确定

采用 1.3.1 推荐的液相色谱条件进样测试 1.2.1 配置的不同质量浓度的标准溶液,记录色谱图以及目标峰的峰面积。以标准溶液的质量浓度与目标峰峰面积作图,得到标准工作曲线(多点校正)。同时,选取 0.4 mg \cdot mL $^{-1}$ 的标准溶液,以通过零点的方式确定一条质量浓度与目标峰峰面积的线性工作曲线(单点校正)。将编号为 ANPZO(B)-20001、ANPZO(B)-20004、ANPZO(B)-20005 的 ANPZO 参比样当成未知试样,按照 1.2.2 的方法分别配置 6 份试样溶液,用 0.45 μm 有机相滤膜过滤后采用 1.3.1 推荐的液相色谱条件进样测试,记录目标峰的峰面积。分别以多点校正工作曲线和单点校正工作曲线计算未知试样中 ANPZO 含量,考察单点校正和多点校正对定量分析准确性的影响。

1.4 方法学考察

1.4.1 线性

根据试样溶液浓度将标准曲线的范围设置为 0.1~0.6 mg \cdot mL $^{-1}$ 。将 1.2.1 配置的系列标准溶液按照 1.3.1 推荐的液相色谱分离条件进样测试,记录色谱图和目标峰的峰面积,以质量浓度为横坐标,目标峰峰面积为纵坐标绘制曲线图,得出回归方程,考察方法的线性。

1.4.2 检测限和定量限

将 0.4 mg \cdot mL $^{-1}$ 的 ANPZO 标准溶液逐步稀释,用 0.45 μm 有机相滤膜过滤后进样测试,分别用 3 倍和

10倍信号(S)与噪音(N)比表征 ANPZO 的检测限和定量限。

1.4.3 精密度试验

选取 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 ANPZO 标准溶液,采用 1.3.1 推荐的液相色谱条件重复进样 18 次,记录色谱图和目标峰的峰面积,计算 ANPZO 含量。按照公式(1)计算相对标准偏差(RSD),以 RSD 评估分析结果的精密度。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, n 为测量次数; x_i 为测定值; \bar{x} 为平均值。

1.4.4 重复性试验

按 1.2.2 试样溶液配制步骤平行称取 ANPZO 试样 8 份配置成试样溶液,分别命名为 ANPZO-①~ANPZO-⑧,采用 1.3.1 推荐的液相色谱条件进行分离,记录色谱图以及目标峰的峰面积,计算 ANPZO 含量。

1.5 方法应用

以单点校正峰面积定量测定多批不同合成路线、不同精制阶段的 ANPZO 试样中 ANPZO 含量。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱条件的建立

2.1.1 流动相的选择

流动相组成与配比是影响分离效果的一个重要因素^[25-26]。水是极性最强的溶剂,向其中加入不同浓度的有机溶剂,可以得到不同强度的流动相。甲醇(MeOH)和乙腈(ACN)是反相液相色谱常用的有机溶剂,二者的极性和溶剂强度相差不大,但运用于反相液相色谱还是有一些差异。为选用合适的二元流动相体系,对 MeOH 和 ACN 进行了比较,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,不论是使用 MeOH 与水做流动相还是 ACN 与水做流动相,ANPZO 都出现严重的拖尾现象,色谱峰对称因子仅 0.693。理论分析认为这是因为 ANPZO 显弱碱性,在碱性环境下, C_{18} 色谱柱的填料硅胶表面的硅羟基会通过阳离子交换电离出未键合的硅醇基团,引起色谱峰拖尾。

根据 ANPZO 显弱碱性的特点,在水中加入一定浓度的 TFA,使流动相显酸性,抑制液相色谱柱填料表面的硅羟基活性,减小拖尾,改善峰形。为了考察 TFA 对 ANPZO 分离效果的影响,比较了 0.1% TFA、0.5% TFA

以及不含 TFA 的流动相条件下 ANPZO 的色谱分离图,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,不论是使用 MeOH 做流动相还是 ACN 做流动相,在水中加入一定量的 TFA,ANPZO 拖尾现象都可以得到缓解,色谱峰峰形改善,对称性提升至 0.895 以上。同时,0.1% TFA 与 0.5% TFA 对 ANPZO 色谱峰峰对称性的改善效果基本没有差别。考

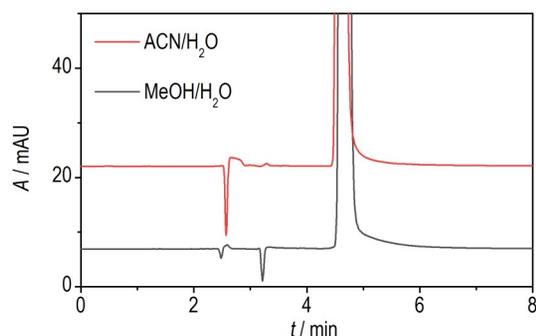
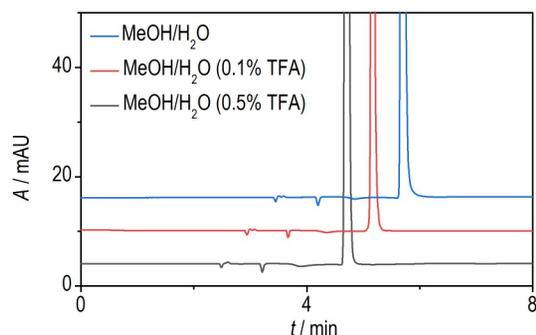
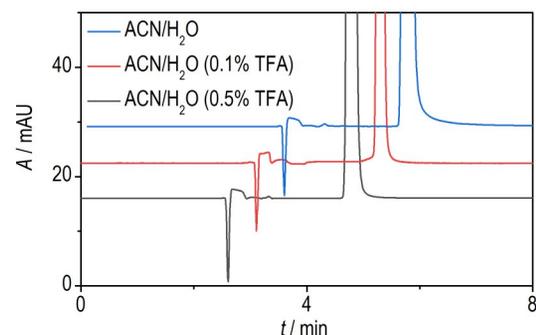


图 1 ANPZO 在 MeOH 与水混合流动相以及 ACN 与水混合流动相条件下的色谱分离图

Fig. 1 Chromatogram of ANPZO obtained by using methanol/water mixture and acetonitrile/water mixture as mobile phases



a. methanol and water



b. acetonitrile and water

图 2 不同浓度的 TFA 流动相条件下 ANPZO 的色谱分离图

Fig. 2 Chromatogram of ANPZO obtained by using mobile phases with different TFA concentration

虑到高浓度的酸会降低色谱柱柱效和寿命,最终将TFA的浓度确定为0.1%。

根据ANPZO的合成工艺^[27]推导其可能存在的杂质有2,6-二甲氧基吡嗪(DMP)、2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡嗪(DMDNP)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)。将ANPZO、ANPZ、DMP、DMDNP制成混合溶液,在选定色谱条件下,进样5 μL 。分别用MeOH和0.1% TFA、ACN和0.1%TFA做流动相进行分离条件试验,结果如图3所示。

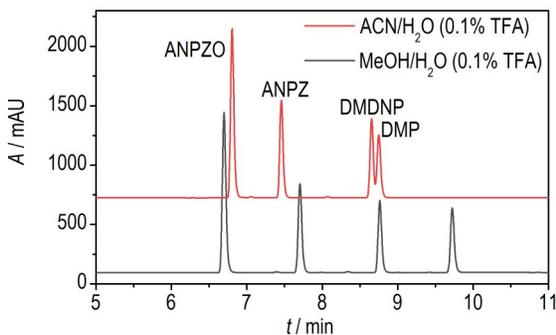


图3 不同流动相下ANPZO与副产物色谱分离图

Fig.3 Chromatogram of ANPZO and by-products obtained by using different mobile phases

比较ANPZO与杂质的分离效果,发现MeOH做流动相时,ANPZO与3种杂质以及杂质与杂质之间的分离度均大于1.5,而采用ACN做流动相时,ANPZO虽然与3种杂质分离开了,但是DMDNP与DMP未能完全分离开,因此,采用MeOH做流动相比ACN做流动相分离效果更好。

2.1.2 洗脱程序的确定

进行高效液相色谱分析时,常用2种洗脱方式:等度洗脱和梯度洗脱。试验优化了MeOH-0.1%TFA等度洗脱和梯度洗脱程序:等度洗脱程序为 $V_{\text{MeOH}}/V_{0.1\%TFA}=5\%/95\%$;梯度洗脱程序为0~2 min,5%MeOH;2~7 min,MeOH由5%增加至100%;7~11 min,100%MeOH。考察了不同洗脱程序下ANPZO的色谱分离情况,结果如图4所示。

由图4可知,在优化的等度洗脱程序和梯度洗脱程序下,ANPZO与杂质都能在最短时间内实现有效分离,且分离度好。但在等度洗脱程序下,ANPZO的保留时间约10.52 min,而在梯度洗脱程序下,ANPZO的保留时间仅为6.79 min,保留时间缩短1.5倍左右,可有效提升分析检测效率。同时,梯度洗脱程序下ANPZO的峰形更尖锐,更有利于准确定量。

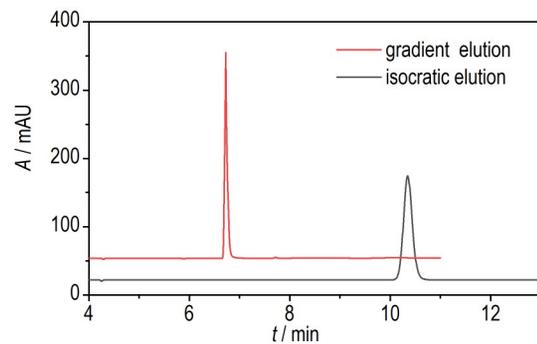


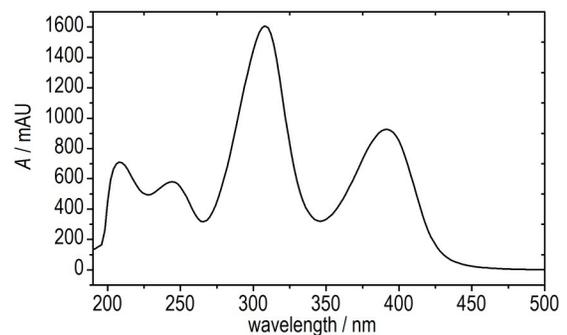
图4 等度洗脱和梯度洗脱比较图

Fig.4 Chromatogram of ANPZO obtained by using isocratic elution and gradient elution

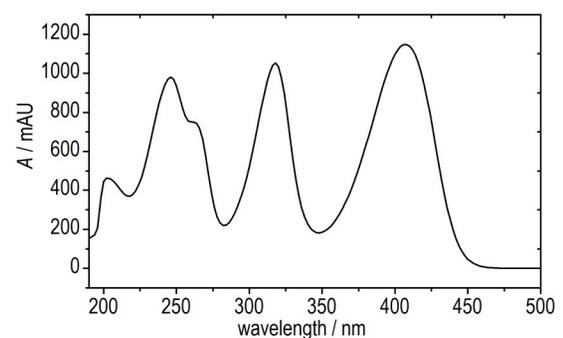
2.1.3 检测波长的确定

在合成ANPZO的过程中,其杂质2,6-二甲氧基吡嗪(DMP)、2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡嗪(DMDNP)已基本去除,副产物主要为未转化完全的ANPZ。因此,将ANPZO和ANPZ在190~600 nm进行紫外扫描,获得二者的紫外吸收光谱图如图5所示。

由图5可知,ANPZO在310 nm和395 nm有较大吸收,ANPZ在250,310,410 nm有较大吸收。当吸光度在0.2~0.8时,浓度测量的相对标准偏差都不大,考虑到样品溶液的配制浓度和比较适宜的吸光度范围,同时为了避免溶剂和杂质的干扰,且符合液相色谱



a. ANPZO



b. ANPZ

图5 ANPZO、ANPZ紫外扫描图

Fig.5 Ultraviolet spectra of ANPZO and ANPZ

谱检测的灵敏度和稳定性要求,将波长选在二者有较大吸收且波形平稳的 425 nm。

2.1.4 定量方法的确定

归一化法、外标定量法、内标定量法是常用的定量方法^[28]。由于归一化法准确定量的前提是所有组分都流出并被成功检测到,而该条件非常难以实现,因此,一般情况下不选用该方法。外标法和内标法均是通过校准曲线实现定量计算的。其中内标法测定结果较为准确,在一定程度上消除了操作条件的变化带来的误差,但是操作较麻烦,且内标物寻找困难。外标法虽然严格要求与标准物操作条件一致,但是操作简单方便,应对大批量样品时有快速、高效的优点,且样品与标准物操作条件一致较容易实现,所以试验选用外标法进行 ANPZO 定量。

根据标准溶液数量的不同,外标法可以分为单点校正法和多点校正法。多点校正法通常是采用系列含量不同的标准溶液确定一条浓度值与响应值线性关系

的工作曲线,根据试样溶液在工作曲线上的响应值求得其浓度值。而单点校正法是采用与试样溶液相近浓度的一个标准溶液,以通过零点的方式确定一条浓度值与响应值线性关系的工作曲线,然后根据试样溶液在工作曲线上的响应值求得其浓度值。由于实际情况中标准曲线的截距通常不为零,采用单点校正法与多点校正法所得的分析结果可能存在一定的差异。

单点(中间)校正和多点校正获得的 3 个批次的 ANPZO 参比样纯度结果见表 2。由表 2 可知,单点校正与多点校正获得的 ANPZO 纯度平均值以及标准偏差基本一致,表明多点校正结果与单点校正结果具有一致性。同时,采用单点校正法获得的 3 个批次的 ANPZO 参比样纯度平均值与该参比样的标称值(99.5%±0.3%)基本一致。这表明采用单点校正法进行 ANPZO 纯度测试是准确可行的。因此,在实际工作中,为了提高工作效率,缩短分析测定时间,采用单点校正法来进行 ANPZO 纯度定量分析。

表 2 单点校正与多点校正结果

Table 2 The results of single-point calibration and multi-point calibration

samples	calibration method	ANPZO / %	average / %	SD / %
ANPZO(B)-20001	single point	99.6, 99.3, 99.7, 99.2, 99.3, 99.5	99.4	0.20
	multi-point	99.5, 99.3, 99.8, 99.6, 99.4, 99.5	99.5	0.17
ANPZO(B)-20004	single point	99.1, 99.3, 99.7, 99.2, 99.5, 99.6	99.4	0.24
	multi-point	99.3, 99.4, 99.6, 99.7, 99.2, 99.8	99.5	0.24
ANPZO(B)-20005	single point	99.5, 99.7, 99.3, 99.6, 99.4, 99.6	99.5	0.15
	multi-point	99.5, 99.6, 99.3, 99.6, 99.8, 99.7	99.5	0.17

Note: SD is standard deviation.

2.2 方法学考察

2.2.1 线性范围

采用 1.3.1 推荐的液相色谱分离条件测试不同质量浓度的标准溶液,每个样品重复进样测试 2 次,记录色谱图和目标峰的峰面积。以目标峰 2 次峰面积(mAu.s)的平均值为纵坐标,标准溶液的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)为横坐标绘制标准曲线,如图 6 所示。

由图 6 可知,在 0.1~0.6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的范围内,ANPZO 的峰面积与质量浓度的线性回归方程为 $S=3998.6\times C+63.124$,相关系数 R^2 为 0.9996,因此在图 6 对应的浓度范围内,该方法具有比较好的线性关系。

2.2.2 检测限和定量限

按 3 倍信噪比(S/N)计算出检出限为 20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,按 10 倍信噪比(S/N)计算出定量限为 67 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

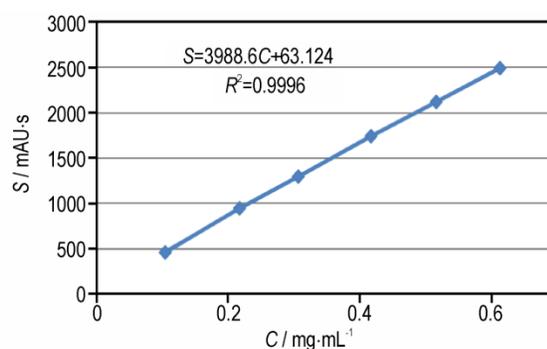


图 6 ANPZO 标准品的校正曲线

Fig.6 Calibration curve of ANPZO standard solution

2.2.3 精密度试验

将 0.4 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 ANPZO 标准溶液在 1.3.1 推荐的液相色谱条件重复进样 18 次,记录 ANPZO 色谱峰面积,计算 ANPZO 含量和相对标准偏差,结果见表 3。

表3 精密度试验结果

Table 3 Results of precision

name	results	average	RSD
peak area / mAu	1596.49, 1600.90, 1596.32, 1600.90, 1585.92, 1601.06	1595.14	0.26
	1590.76, 1596.16, 1599.59, 1591.91, 1590.76, 1596.65		
	1591.74, 1594.36, 1594.85, 1593.22, 1597.47, 1593.54		
content / %	97.66, 97.93, 97.65, 97.93, 97.01, 97.94	97.58	0.26
	97.31, 97.64, 97.85, 97.38, 97.31, 97.67		
	97.37, 97.53, 97.56, 97.46, 97.72, 97.48		

Note: RSD—relative standard deviation.

由表3可知, ANPZO峰面积的相对标准偏差RSD为0.26%, 表明建立的ANPZO纯度分析方法精密度较好。

2.2.4 重复性考察

采用外标法对8份ANPZO平行样的色谱峰峰面积进行定量, 得到ANPZO的纯度, 计算其重复性相对标准偏差, 结果见表4。由表4可知, 8份ANPZO平行样的纯度测定值相对标准偏差RSD为0.30%, 说明该方法的重复性较好。

2.3 方法应用

采用优化的液相色谱分离和定量条件测试多批次

表4 方法重复性实验结果

Table 4 The results of repeatability

samples	sample mass / mg	purity / %	RSD / %
ANPZO-①	20.14	97.8	0.30
ANPZO-②	20.72	97.6	
ANPZO-③	20.27	97.4	
ANPZO-④	20.55	96.9	
ANPZO-⑤	20.06	97.1	
ANPZO-⑥	20.70	97.5	
ANPZO-⑦	20.57	97.4	
ANPZO-⑧	20.45	97.6	

表5 不同ANPZO产品含量测定结果

Table 5 The results of different batches of ANPZO

samples	purity	average	RSD
ANPZO raw	95.4, 95.7, 95.1, 95.5, 95.3, 95.9	95.5	0.30
ANPZO-200	96.1, 96.3, 95.9, 95.6, 96.5, 96.4	96.1	0.32
ANPZO(w)-2205251	97.9, 97.6, 97.4, 96.9, 97.1, 97.5	97.4	0.28
ANPZO(wf)-202205	98.4, 98.9, 98.5, 98.3, 98.7, 98.6	98.6	0.22
ANPZO(B)-20001	98.6, 97.9, 97.7, 98.0, 98.3, 98.5	98.2	0.30
ANPZO recrystallization	99.7, 99.5, 99.6, 99.3, 99.4, 99.2	99.4	0.19
ANPZO-575	98.6, 98.8, 98.5, 98.6, 98.4, 98.7	98.6	0.14
ANPZO-805	99.0, 99.3, 99.1, 99.2, 99.3, 99.4	99.2	0.15

不同合成路线、不同精制阶段的ANPZO试验, 计算试样中的ANPZO含量, 结果列于表5。从表5中可以看出, 不同合成路线及精制阶段的ANPZO试样中ANPZO含量均不同, 表明该方法对于合成工作者及时调整合成路线、优化精制条件有一定的指导意义。

3 结论

(1)建立了基于梯度洗脱的液相色谱ANPZO含量测试技术。采用SB-C₁₈色谱柱, 以甲醇和含0.1%三氟乙酸的水为流动相, 在425 nm检测波长, 1.0 mL·min⁻¹的流速下, ANPZO及反应中间体ANPZ分离良好, 分析时间仅7.0 min。

(2)方法的线性良好, 在0.1~0.6 mg·mL⁻¹的范围内, ANPZO的峰面积与质量浓度的线性回归方程为 $S=3998.6 \times C+63.124$, 相关系数 R^2 为0.9996。

(3)按3倍信噪比(S/N)计算出检出限为20 ng·g⁻¹, 按10倍信噪比(S/N)计算出定量限为67 ng·g⁻¹。

(4)采用外标法单点校正峰面积对ANPZO纯度定量, 重复性测试结果的相对标准偏差为0.30%。可以用于不同路线、不同条件合成的ANPZO样品纯度测试, 实现产品的质量控制和把关。

参考文献:

- [1] WANG Jun-ke, GAO Chan, XU Zi-long, et al. Pressure effects on the thermal decomposition of the LLM-105 crystal[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24: 2396-2402.
- [2] JIANG Jun, LIU Jia-yun, CHEN Ya-hong, et al. Detonation response mechanism of shocked LLM-105 using ReaxFF-Ig and MSST[J]. *Molecular Simulation*, 2021, 47(8): 678-687.
- [3] WANG Hai-bin, WANG Yan-hong, LI Yong-xiang, et al. Scale-up synthesis and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Defence Technology*, 2014, 23(2): 1-6.
- [4] TRAN T D, PAGORIA P F, HOFFMAN D M, et al. Characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) as an insensitive high explosive material[C]//Proceedings of 33rd International Annual Conference on ICT. Karlsruhe: ICT, 2002.
- [5] 刘永刚, 黄忠, 余雪江. 新型钝感含能材料 LLM-105 的研究进展[J]. *爆炸与冲击*, 2004, 24(5): 465-469.
- LIU Yong-gang, HUANG Zhong, YU Xue-jiang. Progress of research of new insensitive energetic material LLM-105[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(5): 465-469.
- [6] PAGORIA P F, MITCHELL A R, SCHMIDT R D, et al. Synthesis scale-up and characterization of LLM-105 [R]. England: LLNL, 1998.
- [7] PAGORIA P F. Munitions technology development program [R]. UCRL-ID-103483-99, Los Alamos National Laboratory, 1999, II-5.
- [8] PAGORIA P F, MITCHELL A R, SCHMIDT R D, et al. The synthesis of amino-and nitro-substituted heterocycles as insensitive energetic materials[C]//2001 Insensitive Munition & Energetic Material Technology Symposium. Bordeaux: LLNL, 2001.
- [9] TRAN T D, PAGORIA P F, HOFFMAN D M, et al. Small-scale safety and performance characterization of new plastic binded explosives containing LLM-105[C]//12th International Detonation Symposium. San Diego: Office of Naval Research, 2002, 440-447.
- [10] TARVER U T. Sensitivity of LLM-105 [J]. *Energetic Materials*, 2005, 23(2): 183-203.
- [11] WEESE R K, BURHAM A K, TURNER H C, et al. Physical characterization of RX-55-AE-5 a formulation of 97.5% LLM-105 and 2.5%Viton A [C]//Proceeding of 33rd Annual Confence of NATA. CA: NATA, 2005.
- [12] PESCE-Rodriguez R A, BLAUDEAU L B. Experimental Determination of Physical Properties of DNGU, TNBA, LLM-105, HK-56, and DNP[R]. 2016, AD101725, ARL-TN-0788.
- [13] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成工艺优化[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 42-46.
- GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Optimization of the synthetical craft of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 42-46.
- [14] 李海波, 程碧波, 李洪珍, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成[J]. *有机化学*, 2007, 27(1): 112-115.
- LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(1): 112-115.
- [15] 苏俊, 刘玉存, 刘登程. 不同晶形 ANPZO 晶体制备与表征研究[J]. *火工品*, 2011, 06: 37-40.
- SU Jun, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Preparation and characterization of ANPZO explosive with different morphologies[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011, 06: 37-40.
- [16] 周小清, 单军辉, 陈东, 等. 花球状 LLM-105 晶体的构筑与性能[J]. *含能材料*, 2021, 29(12): 1168-1175.
- ZHOU Xiao-qing, SHAN Jun-hui, CHEN Dong, et al. Fabrication and performance of flower spherical LLM-105 crystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1168-1175.
- [17] 廖龙渝, 程碧波, 卢欢唱, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪放大合成及性能研究[C]//2011, 全国危险物质与安全应急技术研讨会, 重庆, 65-70.
- LIAO Long-yu, CHENG Bi-bo, LU Huan-chang, et al. Scale-up synthesis and properties of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyrazine[C]//2011, National seminar on hazardous substances and safety emergency technology, Chongqing, 65-70.
- [18] WANG Hai-bin, WANG Yan-hong, LI Yong-xiang, et al. Scale-up synthesis and characterization of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Defence Technology*, 2014, 04: 1-6.
- [19] 何文娣. 新型含能材料 LLM-105 及其类似物的理论研究[D]. 四川: 四川大学, 2002.
- HE Wen-di. Theoretical Study on the New Energetic Material LLM-105 and its Analogues[D]. Sichuan: Sichuan university, 2002.
- [20] 孟增睿, 尚丽平, 杜宇, 等. LLM-105 太赫兹波吸收特性及理论计算[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 1779-1782.
- MENG Zeng-rui, SHANG Li-ping, DU Yu, et al. Absorption Characteristics and Simulation of LLM-105 in the Terahertz Range[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(7): 1779-1782.
- [21] 刘玉存, 刘登程, 杨宗伟, 等. 耐热炸药 ANPZO 性能的实验研究[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 721-725.
- LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, YANG Zong-wei, et al. Characterization of heat-resistant explosive ANPZO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 721-725.
- [22] LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, XU Rong, et al. Anomalous sensitivity related to crystal characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 178-185.
- [23] 李强, 王林剑, 荆苏明, 等. ANPZO/HMX 共晶分子间相互作用及感度的理论研究[J]. *火工品*, 2022, 2: 54-57.
- LI Qiang, WANG Lin-jian, JING Su-ming, et al. Theoretical Study of Intermolecular Interactions of ANPZO/HMX Cocrystal and Their Sensitivities[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2022, 2: 54-57.
- [24] 刘皓楠, 王建华, 刘玉存, 等. HMX/ANPZO 共晶炸药的制备及表征[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(2): 47-52.
- LIU Hao-nan, WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, et al. Preparation and characterization of HMX/ANPZO cocrystal explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2): 47-52.
- [25] 何乃珍, 索志荣, 张勇, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱的纯度测定及杂质表征[J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 793-797.
- HE Nai-zhen, SUO Zhi-rong, ZHANG Yong, et al. Determination of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan and characteriza-

- tion of impurities [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 793-797.
- [26] 陈玲,赵颖彬,逢小青,等. HMX/TATB 混合炸药中 HMX 与 TATB 组分含量的液相色谱分析[J]. *含能材料*, 2020, 28(12): 1156-1162.
- CHEN Ling, ZHAO Yin-bin, PANG Xiao-qing, et al. Liquid chromatographic for component content in HMX/TATB explosive formulations [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1156-1162.
- [27] 唐超兰,陆大洪. 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪的合成及其微量杂质定性定量分析[R]. 国家级大学生创新创业训练项目, 2016.
- Tang Chao-lan, LU Da-hong. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide and analysis of its trace impurities [R]. National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program, 2016.
- [28] 罗莉,林培,熊秋萍,等. 特香型白酒甲醇和丙酸乙酯检测内、外标法比较研究[J]. *酿酒科技*, 2022, 4: 120-122.
- LUO Li, LIN Pei, XIONG Qiu-ping, et al. Comparison of internal standard method and external standard method in the detection of methanol and ethyl propionate in texiang baijiu [J]. *Liquor-making Science & Technology*, 2022, 4: 120-122.

Quantitative Analysis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide Purity based on High Performance Liquid Chromatography

CHEN Ling^{1,2}, ZHAO Ying-bin^{1,2}, FENG Zhi-qiang^{1,2}, ZHANG Yong^{1,2}, JIANG Li-chun^{1,2}

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. Energetic Materials Measurement and Evaluation Center of CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to rapidly analyze the product quality of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (ANPZO) and optimize the synthesis process, high-performance liquid chromatography (HPLC) method was developed to quantitatively analyze the purity of ANPZO. The effects of mobile phase composition, elution mode and detector wavelength on the resolution have been studied. The separation of ANPZO and its intermediate 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine (ANPZ) was accomplished by using C18 analytical column with size of 250×4.6 mm and 5 μm. The initial mobile phase composition was 0.1% trifluoroacetic acid and methanol (95:5, v/v). The methanol ratio was increased to 100% from 2 min to 7 min after the sample injection. Gradient elution was performed at a flow rate of 1.0 mL·min⁻¹, the column oven temperature was set at 30 °C, and detection wavelength was 425 nm. The validation of the developed methods showed good linearity ($R^2=0.9996$), repeatability (% Area RSD% = 0.30%) over the concentration range of 0.1 mg·mL⁻¹ to 0.6 mg·mL⁻¹. The limit of detection (signal/noise=3) and quantitation (signal/noise=10) of ANPZO were found to be 20 ng·g⁻¹ and 67 ng·g⁻¹, respectively. Therefore, the reported method is accurate, precise and sensitive, which can be used for the quality control of ANPZO.

Key words: 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide; byproduct; high performance liquid chromatography; content analysis

CLC number: TJ55; TQ560.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023009

(责编:王馨逸)