

文章编号:1006-9941(2005)04-0252-03

改性双基推进剂中 HMX 含量的高效液相色谱测定

宁艳利, 王亚鑫, 葛彦平, 田宏远, 毛永康

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:建立了一种准确测定硝化棉(NC)与奥克托今(HMX)共存分离的高效液相色谱(HPLC)分析方法,样品制备采取乙腈溶解水析出法;HPLC外标法测定HMX的含量,结果表明在HMX含量为21%时相对偏差为0.82,加标回收率为99.62%。

关键词:分析化学;奥克托今(HMX);硝化棉(NC);溶解析出法;高效液相色谱(HPLC)

中图分类号:TJ55;V512

文献标识码:A

1 引言

近年来,为了提高战术武器的性能,各国都在研制含奥克托今(HMX)的推进剂。以HMX部分或全部代替高氯酸铵,不仅使推进剂燃气火焰温度和相对平均分子量降低,而且减少了烟雾和强腐蚀性的气体排出,可获得性能更好无烟推进剂。但含HMX改性双基推进剂多年以来一直没有快速、准确测定HMX含量的方法。由于HMX与双基药中的主要成分硝化棉(NC)的溶解性质极为相似,其良溶剂相同,不能用普通的溶剂提取方法来分离HMX和NC,因此双基推进剂中的HMX含量无法测定。为了解决这个问题,我们查阅了相关文献,发现有关报道很少,其一是用凝胶色谱测定高能火药中的HMX和NC,但方法相对误差较大^[1];其二是用紫外光谱法测定复合改性双基推进剂和HMX-NC球药中的HMX,但操作繁琐,重现性不好^[2];其三是用乙腈水提取法分离HMX和NC,并采用高效液相色谱测定,但缺少实验细节^[3]。本实验在文献^[3]的基础上,进行了测试条件的选择性试验,改进了高效液相色谱的流动相及色谱柱,成功地建立了改性双基推进剂中奥克托今含量的测定方法。

2 实验

2.1 方法提要

试样经被HMX饱和过的乙醚提取,残渣恒量后用乙腈溶解,逐滴加水析出NC,取一定量上层HMX乙腈溶液清液,稀释,制成一定浓度的溶液,用液相色

谱外标法定量测定改性双基推进剂中奥克托今含量。

2.2 试剂和材料

二次蒸馏水,GB/T6682-1992 二级(用前须过滤);甲醇,GB/T683-1993(用前须过滤);乙醚,GB/T12591-1990;奥克托今,CJB2335-1995;3[#]硝化棉(干量),GJB3204-1998;乙腈,分析纯。

2.3 仪器设备

液相色谱 Varian 5000 型或其它等效仪器;色谱柱:填料 C18, 不锈钢柱 $\Phi 4.6 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, 粒径 $10 \mu\text{m}$; 检测器:紫外分光光度检测器,波长连续可调。柱箱:具有恒温装置;数据处理:3295 型积分仪或其它等效仪器。进样器:10~20 μL 手动进样阀;微量注射器:100 μL ;磨口具塞试管:10 mL;磨口具塞锥形瓶:50 mL;离心机:最大转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;快速提取器水浴:控温精度 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 实验准备

2.4.1 试样准备

按 GJB 770A-97 方法 101.1 火药实验方法中 6.2.2 对试样进行处理。

2.4.2 HMX 标准溶液的制备

根据 1 g 某新型改性推进剂配方中 HMX、NC(干量)的含量,准确称取 HMX 0.21 g,精确至 0.00005 g,NC(干量)0.34 g,精确到 0.0005,于 50 mL 磨口具塞锥形瓶中,移入 25 mL 乙腈,放入磁子,在磁力搅拌器上搅拌至 NC 和 HMX 完全溶解,并在不断搅拌下加入 $55 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 热水 3~5 mL 使 NC 析出。静置 3~5 min,取上层清液 10 mL 左右于磨口具塞试管中,离心 5 min,用移液管移取离心液 4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用乙腈定容、备用。

2.4.3 试样溶液的制备

称取某新型改性推进剂试样 $(1.0000 \pm 0.0005) \text{ g}$

收稿日期:2005-02-22;修回日期:2005-04-04

作者简介:宁艳利(1979-),女,工程师,从事有机质谱及液、气相色谱分析。e-mail: Ningyl_204@eyou.com

于3#滤杯中, 盖上滤纸片, 放入快速提取器中, 用被 HMX 饱和过的乙醚于 55 ~ 60 °C 水浴上提取 2 h。提取后的残渣恒量后定量转入磨口具塞 50 mL 锥形瓶中, 然后按 2.4.2 节移入 25 mL 乙腈以后的制备步骤。

2.5 实验步骤

2.5.1 色谱测定条件

流动相: 甲醇/水 = 46/54 (体积比), 检测波长 (λ) 为 254 nm, 柱温为 (40 ± 1) °C, 流速为 1.0 mL · min⁻¹, 进样量为 20 μL。

2.5.2 测定

将标样和试样溶液分别注入液相色谱仪中, 重复测定 3 次。测量标样和试样的峰高, 结果见图 1。纯 HMX 乙腈水溶液中 HMX 的相对保留时间为 2.430 min, 在按 2.4.3 节所制备的的试样溶液中 HMX 的相对保留时间为 2.434 min。

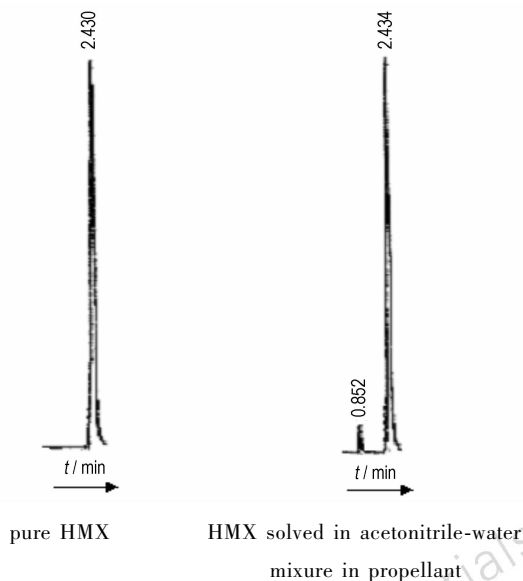


图 1 标样和试样色谱

Fig. 1 Chromatogram of pure HMX and HMX samples

2.5.3 结果计算

HMX 含量按下式计算:

$$w_{\text{HMX}} = \frac{h_{\text{样}} \times w_{\text{标}}}{h_{\text{标}} \times w_{\text{样}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_{HMX} 为试样中 HMX 的质量分数, %; $h_{\text{样}}$ 为 HMX 样品的峰高平均值; $h_{\text{标}}$ 为 HMX 标准的峰高平均值; $w_{\text{标}}$ 为按比例称取的 HMX 的质量, g; $w_{\text{样}}$ 为提取时所称取试样的质量, g。

3 结果与讨论

3.1 试样溶解条件

按某新型改性推进剂配方中 HMX、NC 的比例, 分别称取 3 份试样于磨口具塞 50 mL 锥形瓶中, 用移液管分别移入 15, 20, 25 mL 乙腈, 均可完全溶解 NC 和 HMX。为了防止温度对 NC 和 HMX 溶解的影响, 同时减小后边操作带来的误差, 选用 25 mL 乙腈来溶解试样。

3.2 NC 析出条件试验

按某新型改性推试样配方中 HMX、NC 的比例, 称取试样多份于磨口具塞 50 mL 锥形瓶中, 用移液管分别移入 25 mL 乙腈, 放入磁子, 在磁力搅拌器上搅拌至 NC 和 HMX 完全溶解, 并在不断搅拌下缓慢加入热水使 NC 析出。发现温度对滴析加水量影响很大。在 15 °C 左右加入 3 ~ 5 mL 热水时 NC 即可大量析出并不析出 HMX, 加水量若大于 5.5 mL 则有 HMX 析出。在 20 °C 左右时析出 NC 加水量比在 15 °C 左右加水量要大。而对空白 HMX, 用 25 mL 乙腈溶解后, 加入 40 mL 左右水后才有 HMX 析出。实验中加入水量应视具体情况而定, 加水速度要慢。

3.3 色谱条件的选择

3.3.1 检测波长的选择

HMX 乙腈溶液的紫外吸收图谱如图 2 所示, 最大吸收波长在 227 nm 处。本试验通过在 227, 254 nm 检测波长下对 HMX 的比较试验, 在检测波长为 254 nm 时, 可采用较小的稀释倍数, 这样就可以降低稀释时带来的误差, 所以, 本方法选 254 nm 为检测波长。

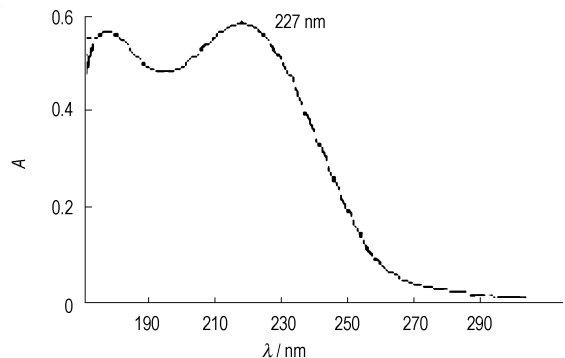


图 2 HMX 乙腈溶液的紫外吸收图谱

Fig. 2 UV spectrum of HMX solved in acetonitrile-water mixture

3.3.2 流动相比例的选择

由于 HMX 标准样品中存在杂质, 为了保证主体和杂质出峰时间有重复性, 比较了甲醇/水 = 75/25、50/50、54/46, 发现甲醇/水 = 46/54 时试验重复性好。

所以本试验选流动相比例为甲醇/水 = 46/54。

3.3.3 检测浓度的选择

试样溶解析出后,取上层清液离心后进行色谱测定,在 280 nm 时测量吸光度仍超过 2。所以本试验根据实际情况对试样进行稀释,稀释倍数为 12.5 倍,即移取离心液 4.00 mL 稀释到 50 mL。在检测波长为 254 nm 时其吸光度为 0.6 左右。这样还同时降低了 NC 对分析柱的堵塞和由此带来的影响。

3.4 线性关系

按方法“2.4.2”节配制标准溶液的方法配制一份试样,分别稀释 10, 11.36, 12.5, 13.8, 15.625 倍,按“2.5.1”节所述色谱条件进行色谱测定。以样品稀释倍数 x 为横坐标,测的样品峰高 y 为纵坐标,求出 HMX 回归方程为 $y = 118.14x - 12.398$, R^2 为 0.9982。

3.5 精密度试验

按方法“2.4.3”节配制样品溶液的方法配制 6 份样品,按“2.4.2”节所述色谱条件,由液相色谱进行精密度试验,结果见表 1。

表 1 精密度试验
Table 1 Precision test

detenuination time/n	determination results/%	mean value	experimental relative standard deviation/%
6	20.66 20.87 20.52	20.72	0.82
	20.53 20.85 20.88		

3.6 回收率试验

按方法“2.4.3”节配制标准溶液的方法配制 6 份试样,按“2.5.1”节所述色谱条件,液相色谱进行回收率试验得表 2。平均回收率为 99.62%。

表 2 回收率测定结果

Table 2 Determination results of recovery

No.	HMX addition/g	HMX determination/g	recovery/%
1	0.21365	0.21286	99.63
2	0.21182	0.21202	100.09
3	0.21152	0.21336	100.87
4	0.21316	0.20909	98.09
5	0.21165	0.21148	99.93
6	0.21153	0.20713	97.92

4 结论

采用溶解析出法对 HMX 和 NC 进行了分离,以高效液相色谱法测定了改性双基推进剂中 HMX 含量,回收率为 99.62%,HMX 含量为 21% 时相对偏差为 0.82,可以满足本项目的分析要求。该方法目前已通过鉴定,且应用到某新型推进剂,分析了大批样品,收到满意的结果。

参考文献:

- [1] 田林祥. 用凝胶渗透色谱法(GPC)测定高能火药中的 NC 和 HMX [J]. 兵工学报, 1992(1): 75-79.
TIAN Lin-xiang. Determination of NC and HMX in high capacity propellant by GPC[J]. *Acta Armamentarii*, 1992(1): 75-79.
- [2] Zhong L A, Shcu Zh R. Joint symposium entitled compatibility of plastic/materials with explosives[J]. *Pyrotechnics, Propellants Ingredients Processing*, 1982(2): 45.
- [3] Sopranetti A, Reich H U, Wimmis C H, et al. Anwendung der hochleistungsflüssigkeits-chromatographie zur simultanen analyse von nitraminen, nitraten, weichmachern und stabilisatoren in mehrbasigen treibladungspulvern [A]. 11th International Annual Conference of ICT [C], 1980, 167-180.

Determination of Octogen in Composite Modified Double-base Propellant by HPLC

NING Yan-li, WANG Ya-xin, GE Yan-ping, TIAN Hong-yuan, MAO Yong-kang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Octogen HMX is separated from nitrocellulose by acetonitrile dissolved water separated out in composite modified double-base propellant and determined by HPLC on C18 alkyl-bond column (4.6 mm × 200 mm, 10 μm), using a mixture of acetonitrile and water with the ratio of 46 to 54 by volume as the mobile phase, at a flow-rate of 1.0 mL · min⁻¹, UV-detection at 254 nm for the final determination. Tests for relative standard deviation and recovery are made; 0.82% for relative standard deviation's and 99.62% for recovery are obtained for octogen at the content of 21% by quality in propellant.

Key words: analytic chemistry; octogen (HMX); nitrocellulose (NC); acetonitrile dissolved water separated out; high pressure liquid chromatogram (HPLC)