

文章编号: 1006-9941(2015)01-0080-05

## 六硝基芪的高效液相色谱法分析

赵允颖<sup>1</sup>, 陈军<sup>2</sup>, 陈芳<sup>1</sup>, 曹端林<sup>1</sup>, 王建龙<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 湖北东方化工有限公司, 湖北襄阳 441404)

**摘要:** 建立了分析主成分六硝基芪(HNS)和主杂质六硝基联苯(HNBB)的高效液相色谱法。该法在 Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)进行, 以乙腈和水为流动相, 比例为 56:44, 流速为 0.7 mL·min<sup>-1</sup>, 用紫外-可见检测器, 检测波长 226 nm, 柱温 25 °C, 进样量 10 μL。在优化的色谱条件下, HNS 和 HNBB 分别在 5~100 mg·L<sup>-1</sup> 和 2~50 mg·L<sup>-1</sup> 浓度范围内, 线性关系良好, 线性相关系数  $r>0.999$ , 检出限分别为 0.60, 0.31 mg·L<sup>-1</sup>, 定量限分别为 2.00, 1.02 mg·L<sup>-1</sup>, 加标回收率为 99.60%~100.39%, 相对标准偏差为 1.63%~2.07%。该方法线性范围广, 灵敏度高, 重现性好, 结果准确可靠, 可用于 HNS 产品中有关物质的检测分析, 满足实际样品分析的需求。

**关键词:** 分析化学; 六硝基芪(HNS); 六硝基联苯(HNBB); 高效液相色谱法(HPLC)

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.016

### 1 引言

六硝基芪(Hexanitrostilbene, HNS)是一种热安定性良好的耐热炸药和感度性能优良的钝感炸药, 在宇航飞行器、空间技术、石油深井射孔作业及作为 TNT 熔铸炸药的添加剂等方面均有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。对 HNS 的研究始于 1964 年<sup>[4]</sup>, 半个世纪以来, 广大科研工作者对其合成工艺、晶体结构及形貌控制、热行为以及生产废水的处理方面都进行了大量的研究<sup>[5-9]</sup>, 但对于 HNS 质量分析方法的研究甚少, 分析其原因是 HNS 吸收光谱的非特性和在大多数溶剂中的相对不溶解性, 所以光谱法及一般的分析方法无法解决 HNS 的纯度测定问题。对 HNS 合成工艺分析可知, HNS 产品中除主要成分 HNS 外, 可能存在少量的杂质 HNBB。因此, 本研究旨在分析 HNS 产品中以上两者的含量。

曾有文献采用高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-质谱联用(LC-MS)和液相色谱-电喷雾离子阱质谱联用(LC-ESI-MS)方法分析 HNS<sup>[10-13]</sup>, 但是文献陈旧、分离度低、流动相系统复杂。本研究提供了一种可

靠的分析方法——反相高效液相色谱法(RP-HPLC)对 HNS 进行定量分析, 同时可以测定 HNS 粗品中可能存在的主要杂质 HNBB 的含量, 为 HNS 产品的质量控制在提供依据。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

P230 型高效液相色谱仪系统(大连伊利特分析仪器有限公司), 包括 P230 高压恒流泵、LU230 低压梯度混合器、UV230 紫外-可见检测器, 配有 Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 采用 EC2000 色谱数据处理系统工作站。超纯水仪(重庆阿修罗科技发展有限公司), 超声仪(郑州生元仪器有限公司), 分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 试剂公司), 超纯水(自制), 所有试剂均经 0.22 μm 微孔滤膜过滤并超声后使用。HNS、HNBB 标准品(自制), 经熔点测定法、高效液相色谱法和红外光谱法检测均满足色谱分析的要求。

#### 2.2 标准溶液的配制

HNS 标准溶液的配制: 精确称取 HNS 标准品 0.0050 g, 加入乙腈定容至 50 mL 棕色容量瓶中, 得到 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 HNS 储备液, 震荡、超声使之溶解, 于 4 °C 下避光保存备用。实验时, 将储备液用乙腈逐级稀释, 配制成 5, 10, 20, 50, 100 mg·L<sup>-1</sup> 的系列标准溶液。

HNBB 标准溶液的配制: 精确称取 HNS 标准品

收稿日期: 2014-03-27; 修回日期: 2014-05-04

基金项目: 兵器创新基金资助(xxCZ-ZB-02)

作者简介: 赵允颖(1990-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事含能化合物的合成与分析研究。e-mail: ying6257@163.com

通信联系人: 王建龙(1969-), 男, 教授, 主要从事含能化合物的合成及应用研究。e-mail: 619379961@qq.com

0.0025 g,加入乙腈定容至 50 mL 棕色容量瓶中,得到  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HNBB 储备液,震荡、超声使之溶解,于  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下避光保存备用。实验时,将储备液用乙腈逐级稀释,配制成  $2, 5, 10, 20, 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的系列标准溶液。

### 2.3 色谱条件

色谱柱: Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm,  $5 \mu\text{m}$ ); 流动相: 采用二元流动相体系,A 相为乙腈,B 相为水,两者体积比为 56 : 44; 流动相流速  $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 检测波长 226 nm; 柱温  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 进样量  $10 \mu\text{L}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件的建立

#### (1) 检测波长的确定

以乙腈作溶剂,配制质量浓度约为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HNS 和 HNBB 的乙腈溶液。由于乙腈的截止波长为 190 nm,为防止溶剂对分析结果造成干扰,扫描波长范围设置为 200 ~ 500 nm。用紫外-可见分光光度计下分别对 HNS 和 HNBB 溶液进行扫描,以确定两者的最大吸收波长,其紫外扫描图如图 1 所示。由图 1 可以读出, HNS 和 HNBB 的最大吸收波长分别为 226, 227 nm。可见在 226 nm 波长处,两者均有较强的紫外吸收响应,基质干扰较少,满足残留检测的要求。因此,选择 226 nm 为检测波长。

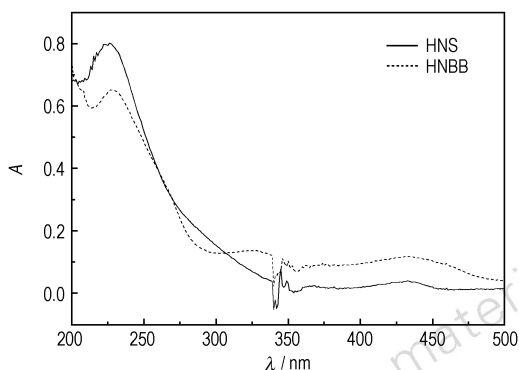


图 1 HNS 和 HNBB 的紫外光谱

Fig.1 UV spectra of hexanitrostilbene (HNS) and hexanitrobibenzyl (HNBB)

#### (2) 流动相的选择

对于反相高效液相色谱法,常用的有机溶剂为甲醇和乙腈。由于样品溶剂为乙腈,选用乙腈作为流动相的有机相可以有效避免溶剂对分析造成干扰<sup>[14]</sup>。实验分别对不同比例的流动相进行考察,使乙腈体积分数分别为 30%, 40%, 50%, 60% 和 70% (以下均使用体积分数)。不同流动相比例下 HNS 样品的高效

液相色谱图如表 2 所示。由图 2 可见,当乙腈 < 50% 时(图 2a),在 60 min 测定时间内不出峰,无法洗脱;当乙腈  $\geq 60\%$  时(图 2b, 2c), HNS 和 HNBB 的两峰相连,无法分离。随后对流动相比例进行微调,使乙腈分别为 52%, 54%, 56% 和 58%, 结果表明,随乙腈体积分数增大,流动相体系极性减小,洗脱能力增强,因此各组分保留时间缩短。其中以乙腈为 56% 时

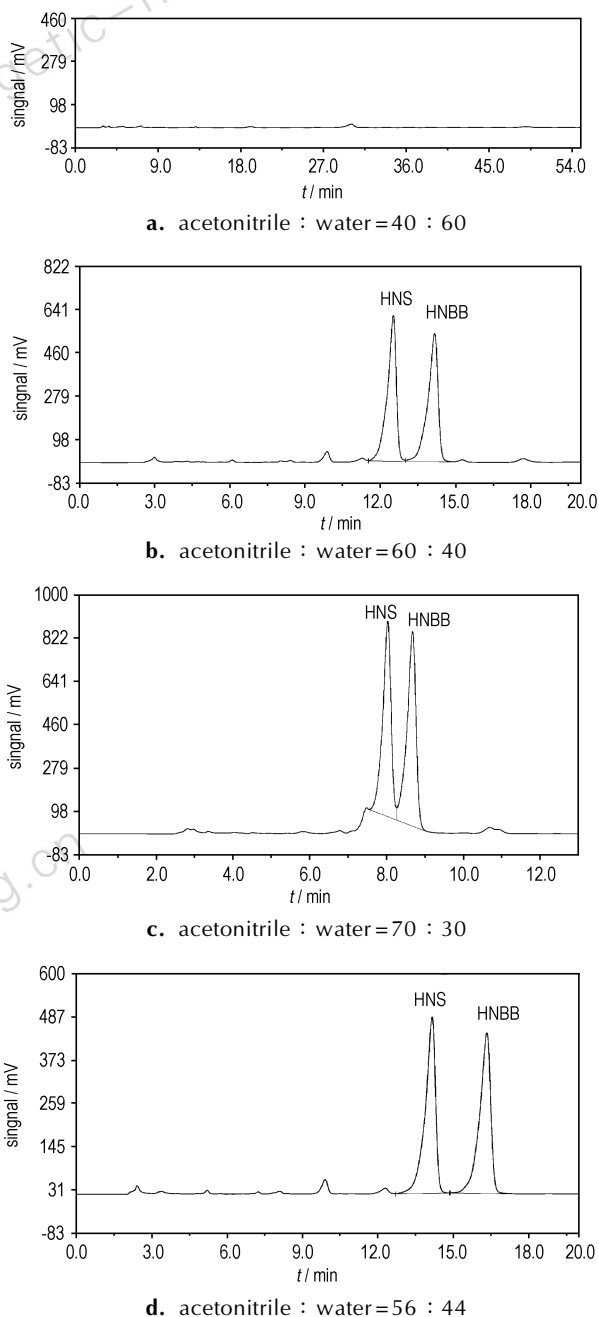


图 2 不同流动相比例下 HNS 样品的高效液相色谱图

Fig.2 High performance liquid chromatography (HPLC) chromatogram of HNS under different proportions of mobile phase

(图 2d), 峰形及峰展良好, 可实现基线分离, 多次试验分离度均大于 3, 且分析时间在 20 min 以内, 满足分析要求。由于 HNS 极性强于 HNBB, 根据“相似相溶”原理, HNS 更易存在于溶剂中, HNBB 则更易吸附在固定相上。因此, HNS、HNBB 依次出峰, 均可排除基质对目标峰的干扰作用。

### (3) 流动相流速的确定

实验考察了流动相流速分别为 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 mL · min<sup>-1</sup> 时的分离效果, 1.0, 0.4 mL · min<sup>-1</sup> 流速下的色谱图如图 3 所示(其他流速下的色谱图与此类似)。结果表明, 随着流动相流速的减小, 分离度及灵敏度提高, 但各组分保留时间延长, 色谱峰变宽, 峰形变差。而对于以上各流速, 均可以达到基线分离, 满足分析要求。由结果可知, 0.6 mL · min<sup>-1</sup> 为较适宜流动相流速。随后进一步考察流动相流速为 0.5, 0.7 mL · min<sup>-1</sup> 时的分离效果。综合考虑分离度、峰形、峰展和保留时间等因素, 选择 0.7 mL · min<sup>-1</sup> 为最佳流动相流速。

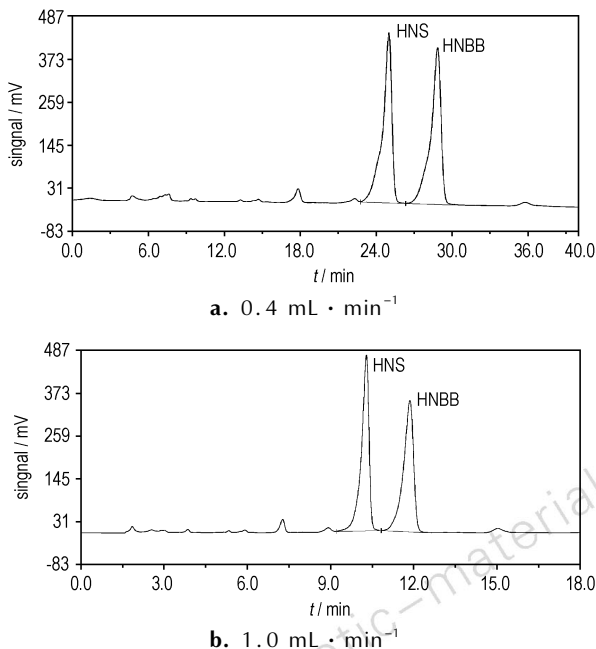


图 3 不同流动相流速下 HNS 样品的高效液相色谱图  
Fig. 3 HPLC chromatogram of HNS under different flow rates of mobile phase

### (4) 柱温及进样量的确定

有研究表明, 柱温对色谱分析的分离度和柱效有一定的影响, 并且精确控制柱温有利于保留时间的再现<sup>[15]</sup>。实验考察了柱温分别为 20, 25, 30, 40, 50 °C 时的分离效果, 25 °C 柱温下的色谱图如图 4 所示(其

他柱温下的色谱图与此类似)。结果表明, 随着柱温的升高, 各种组分保留时间缩短, 但分离度降低, 并且柱温过高会降低色谱柱的使用寿命。综合以上因素, 同时为了方便操作, 选择 25 °C 为最佳柱温。

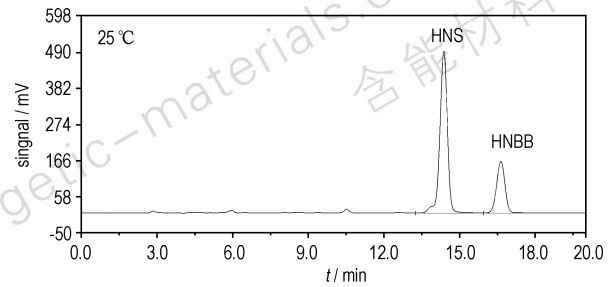


图 4 25 °C 柱温下 HNS 样品的高效液相色谱图  
Fig. 4 HPLC chromatogram of HNS at 25 °C column temperatures

实验还对不同进样量对分离效果的影响进行了考察, 使进样量分别为 20, 15, 10, 5 μL。结果表明, 当进样量为 10 μL, 既可以满足分离要求, 又可以达到较高的灵敏度。

在检测波长 226 nm、流动相乙腈: 水 = 56 : 44、流动相流速 0.7 mL · min<sup>-1</sup>、柱温 25 °C 和进样量 10 μL 的色谱条件下, 对标准混合溶液进行检测, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, HNS 和 HNBB 能够良好地检出和分离。

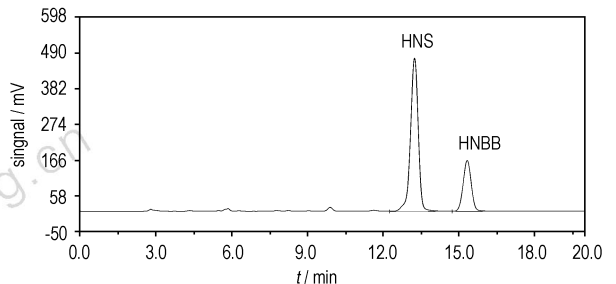


图 5 标准混合溶液的高效液相色谱图  
Fig. 5 HPLC chromatogram of the mixture of HNS and HNBB standards

## 3.2 方法学考察

### (1) 线性范围、检出限和定量限

在 2.3 节的色谱条件下, 将配制好的每个浓度水平的 HNS 和 HNBB 标准品溶液平行进样 3 次, 为避免干扰, 从低浓度到高浓度依次进样。以 3 次进样得到的峰面积 (mV) 的平均值为纵坐标, 各标准品的质量浓度 (mg · L<sup>-1</sup>) 为横坐标进行线性回归, 建立标准曲线。将 5 mg · L<sup>-1</sup> 的 HNS 标准溶液和 2 mg · L<sup>-1</sup> 的

HNBB 标准溶液逐步稀释,分别进行分析,直至响应值为仪器基线噪声的三倍,即信噪比  $S/N=3$  确定为检出限,以十倍信噪比( $S/N=10$ )确定定量限。HNS 和 HNBB 的线性回归方程、相关系数、线性范围以及检出限、定量限见表 1。表 1 结果表明,在选定的浓度范围内,所有目标物的质量浓度与峰面积的线性关系良好,线性相关系数均大于 0.999,说明该方法具有良好的线性相关性;检出限与定量限较低,说明该方法灵敏度较高,满足分析要求。

表 1 HNS 和 HNBB 的线性回归方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

Table 1 Regression equation, linear range, correlation coefficient ( $r$ ), detection limit (LOD) and quantification limit (LOQ) for HNS and HNBB

compound	regression equation	$r$	linear range / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	LOD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	LOQ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
HNS	$y=87.01085x-408.01961$	0.99974	5~100	0.60	2.00
HNBB	$y=79.72865x+8.62354$	0.99966	2~50	0.31	1.02

## (2) 准确度和精密度

在 2.3 节的色谱条件下进行加标回收试验,添加水平分别为样品中含量的 80%、100% 和 120%,每个添加水平进样 3 次,用外标法计算平均回收率及精密度。HNS、HNBB 的加标回收率和相对标准偏差(RSD)数据如表 2 所示。由表 2 可见,HNS、HNBB 的回收率为 99.60%~100.39%,因此,该方法的回收率较好;RSD 均不高于 2.07%,因此,该方法的精密度良好。

表 2 HNS、HNBB 的加标回收率和相对标准偏差

Table 2 Spiked recovery and relative standard deviation (RSD) for HNS and HNBB

compound	concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			spiked recovery /%	RSD /%
	background	added	detected		
HNS	40	32	71.97	99.91	1.72
		40	79.79	99.74	1.91
		48	88.34	100.39	2.07
HNBB	40	32	72.10	100.14	1.85
		40	79.84	99.60	1.63
		48	87.82	99.80	1.90

Note: RSD is relative standard deviation.

## (3) 稳定性和重现性

取一份样品溶液,一天内每间隔 3 h 进样一次,重

复 3 次,测定日内精密度;连续 3 天,每天进样一次,测定日间精密度。结果表明,日内及日间精密度范围为 0.54%~1.02%,该方法的稳定性和重现性良好。

## 4 结论

探索了流动相、流速、检测波长和柱温对 HNS 的分析效果的影响,建立了一种 HNS 的反相高效液相色谱分析方法,优化后的色谱条件为:以乙腈和水为流动相,比例为 56:44,流速为  $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采用紫外-可见检测器,检测波长 226 nm,柱温  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,进样量  $10 \mu\text{L}$ 。实验结果表明,该法分离度可达 3 以上,HNS 和 HNBB 能够良好地分离和分析。

通过对方法线性关系、检出限、定量限、回收率和精密度的考察,表明该方法简单、有效,可在 20 min 内完成 HNS 的快速分析,同时具有良好的稳定性和重现性,为 HNS 产品提供了简便实用的定性及定量分析手段。

## 参考文献:

- [1] Balwant Singh, Malhotra R K. Hexanitrostilbene and its properties[J]. *Terminal Ballistics Research Laboratory*, 1983, 33(2): 165-176.
- [2] 惠君明. 六硝基芪炸药及其应用[J]. *爆破器材*, 1990, 4(2): 9-12.  
HUI Jun-ming. Hexanitrostilbene(HNS) and its application[J]. *Demolition Equipments and Materials*, 1990, 4(2): 9-12.
- [3] 雷波, 史春红. 六硝基芪纯化工艺研究[J]. *火工品*, 2007, 4(4): 13-16.  
LEI Bo, SHI Chun-hong. Study on the purification process of HNS[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007, 4(4): 13-16.
- [4] Shipp K G. The Hexanitrostilbene: US3505413[P]. 1964-5-5.
- [5] Shipp K G. Hexanitrostilbene[J]. *J Org Chem*, 1964, 29(9): 2620-2623.
- [6] 陆明, 吕春绪, 惠君明. 提高六硝基芪得率的研究[J]. *含能材料*, 1998, 6(2): 78-81.  
LU Ming, Lü Chun-xu, HUI Jun-ming. A study on yield increase in hexanitro-stilbene (HNS) synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2): 78-81.
- [7] 周建华, 池钰, 王新锋, 等. 超细六硝基芪的热分解性能[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 38-40.  
ZHOU Jian-hua, CHI Yu, WANG Xin-feng, et al. Thermal decomposition property of superfine hexanitrostilbene (HNS-IV) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(6): 38-40.
- [8] 尚雁, 叶志虎, 王友兵, 等. HNS-IV 的制备及粒径、形貌控制[J]. *含能材料*, 2011, 19(3): 299-304.  
SHANG Yan, YE Zhi-hu, WANG You-bing, et al. Preparation particle size and crystal control of HNS-IV[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 299-304.
- [9] LIU Guo-hua, YE Zheng-fang, LI Hao-yang, et al. Biological treatment of hexanitrostilbene (HNS) produced wastewater using an anaerobic-aerobic immobilized microbial system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 118-124.

- [10] 李佩芳, 徐艳. 高效液相色谱法分析六硝基芪(HNS)[J]. 色谱, 1993, 11(3): 180-182.  
LI Pei-fang, XU Yan. Analysis of HNS (2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene) by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1993, 11(3): 180-182.
- [11] Schaffer C L. Assay of HNS by liquid chromatography with the use of an internal standard[R]. MHSMP-81-07, 1981.
- [12] Garofolo F, Longo A, Migliozi V, et al. Quantitative analysis of thermostable explosive compounds by combined liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1996, 10(10): 1273-1277.
- [13] 付晓芳, 张勇, 施沈华, 等. 六硝基芪炸药的 LC-ESI-MS 分析 [C]//第十五次全国色谱学术报告会文集(下册). 2005: 541-542.  
FU Xiao-fang, ZHANG Yong, SHI Shen-hua, et al. Analysis of hexanitrostilbene by LC-ESI-MS[C]//. The 15<sup>th</sup> national chromatographic academic report collection (Volume II). 2005: 541-542.
- [14] 孙毓庆, 胡育筑. 液相色谱溶剂系统的选择与优化[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 147-170.  
SUN Yu-qing, HU Yu-zhu. Selection and optimization of high performance liquid chromatography solvent system [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 147-170.
- [15] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 31.  
YU Shi-lin. High performance liquid chromatography methods and applications [M]. 2<sup>nd</sup> edition. Beijing: Chemical industry press, 2005: 31.

## Assay of Hexanitrostilbene by High Performance Liquid Chromatography

ZHAO Yun-ying<sup>1</sup>, CEHN Jun<sup>2</sup>, CHEN Fang<sup>1</sup>, CAO Duan-lin<sup>1</sup>, WANG Jian-long<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Norinco Group Hube DongFang Chemical Industry Co. Ltd, Xiangyang 441404, China)

**Abstract:** A high performance liquid chromatography (HPLC) to analyze main ingredient hexanitrostilbene (HNS) and the main impurity hexanitrobibenzyl (HNBB) was established. The method was carried out on a Hypersil ODS2 column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) using acetonitrile-water (56/44, V/V) as the mobile phase at a flow rate of 0.70 mL · min<sup>-1</sup>, and determined by a UV-visible detector at the wavelength of 226 nm. The column temperature was 25 °C and the injection volume was 10 μL. Results show that under the optimized chromatographic conditions, the calibration curves of HNS and HNBB have good linearity within the mass concentrations of 5-100 mg · L<sup>-1</sup> and 2-50 mg · L<sup>-1</sup>, and the linear correlation coefficient *r* is greater than 0.999. The detection limits for HNS and HNBB were 0.60 mg · L<sup>-1</sup> and 0.31 mg · L<sup>-1</sup>, respectively, and the quantification limits for the two were 2.00 mg · L<sup>-1</sup> and 1.02 mg · L<sup>-1</sup>. The spiked recoveries are 99.60% - 100.39% with the relative standard deviations (RSDs) between 1.63% and 2.07%. The method has wide linear range, high sensitivity and good reproducibility, and the results are accurate and reliable. The method can be used for the determination of the related substances in the product of HNS, and can meet the demand of the analysis of actual samples.

**Key words:** analytical chemistry; hexanitrostilbene (HNS); hexanitrobibenzyl (HNBB); high performance liquid chromatography (HPLC); assay

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.016