

文章编号: 1006-9941(2001)01-0044-05

# HNIW 纯度测定方法研究

黄志萍, 曹庆玮, 郭兴玲

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 对测定 HNIW 纯度的高效液相色谱法进行了研究。采用紫外分光光度检测器, YWG - C18 硅胶键合相高效反相色谱柱, 乙腈 - 水流动相, 比较了校正曲线法、内标法和峰面积归一法等三种定量方法。结果表明, 三种方法标准偏差均小于 1%, 但归一法准确度受条件限制; 内标法虽准确度较高而操作较为繁琐; 而校正曲线法不仅准确度较高且操作方便。建议采用校正曲线法测定 HNIW 纯度。

**关键词:** 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 纯度; 测定; 高效液相色谱法

**中图分类号:** TQ560.72

**文献标识码:** A

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)为多环硝胺笼形化合物, 是一种具有较好应用前景的高能量密度材料<sup>[1]</sup>。由于 HNIW 在高温下易分解, 其纯度用高效液相色谱(HPLC)法测定较为合适。目前国外 HPLC 法测定 CL-20 纯度的文献不多, 且给出色谱条件和定量方法<sup>[2]</sup>。Erica 等<sup>[3]</sup>用 HPLC 校正曲线法测定了  $\epsilon$ -CL-20 在不同物质中的溶解度, 但未测定其纯度, 亦未给出色谱条件。田林祥<sup>[4]</sup>采用 Sepelco LC-18 色谱柱, 紫外检测器, 检测波长 230 nm, 以甲醇 - 水为流动相, 按峰面积归一化法测定了 CL-20 的纯度。本文拟采用高效液相色谱法, 对色谱柱、流动相等主要实验条件进行系统研究, 对不同定量方法进行比较, 以期给出较为理想的 HNIW 纯度测定方法。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和实验条件

高效液相色谱仪, 紫外分光光度检测器, 检测波长 230 nm, YWG - C18 (>4.6 mm × 250 mm) 硅胶键合相高效反相色谱柱, 体积比 60/40, 乙腈 - 水流动相, 流速 1.00 ml · min<sup>-1</sup>, 柱温 35 °C, 进样体积 10 μl。

收稿日期: 2000-08-31; 修回日期: 2000-11-28

作者简介: 黄志萍(1965 - ), 女, 硕士, 高级工程师, 发表学术论文十余篇。

### 2.2 试剂及标样

乙腈, HPLC 纯(R: 11 - 23/24/25, S: 16 - 27 - 44, UN 1 648); 甲醇, HPLC 纯(R: 11 - 23/25, S: 2 - 7 - 16 - 24, UN 1 230); 蒸馏水, 满足 GB 6682 三级水的要求; 黑索今(RDX), 纯度大于 99% (液相色谱归一法测), 作为内标; HNIW, 纯度大于 99% (液相色谱归一法测), 作为标样。

### 2.3 校正曲线法测定步骤

#### 2.3.1 校正曲线制定

称取 HNIW 标样 0.01 ~ 0.05 g (精确至 0.000 1 g) 两份, 分别置于 25 ml 容量瓶中, 用适量乙腈溶解后定容。用乙腈将此母液逐级稀释, 配制 3 ~ 5 个不同浓度的标准测试溶液 (浓度在  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$  范围内), 在 2.1 实验条件下进行色谱测定, 绘制其色谱谱图, 记录标样色谱峰高, 按公式(1)计算校正曲线参数 A、B 值, 其线性相关系数 R 值应不小于 0.995。

$$C_s = A \cdot h_s + B \quad (1)$$

其中,  $C_s$  为标样浓度,  $h_s$  为标样色谱峰高。

#### 2.3.2 样品测定

称取待测 HNIW 样品 0.01 ~ 0.05 g (精确至 0.000 1 g), 置于 25 ml 容量瓶中, 用适量乙腈溶解后定容。再将该母液用乙腈逐级稀释, 配制成浓度与标样相近的溶液, 在与标样同样色谱条件下进样。记录样品色谱峰高, 将其代入公式(1), 计算校正曲线法校准的 HNIW 溶液浓度, 再根据样品原始质量、样品溶液稀释倍数等求出 HNIW 含量。取两次平行结果的算术平

均值作为最终测定值,允许差不大于 2%。

## 2.4 内标法测定步骤

### 2.4.1 校正因子测定

称取 HNIW 标样和内标 RDX 各 0.01 ~ 0.05 g (精确至 0.000 1 g) 两份,分别放入 25 ml 容量瓶中,按 2.3.1 校正曲线测定步骤,记录标样和内标色谱峰高,按公式(2)计算校正因子  $S$ ,其变异系数应不大于 1.0%。

$$S = h_s \cdot C_R / h_R \cdot C_s \quad (2)$$

其中,  $C_R$  为内标的浓度,  $h_R$  为内标色谱峰高。

### 2.4.2 样品测定

称取 HNIW 样品和内标 RDX 各 0.01 ~ 0.05 g (精确至 0.000 1 g),放入 25 ml 容量瓶中,其余步骤与 2.3.2 校正曲线法样品测定相同。记录样品和内标色谱峰高  $h_Y$ 、 $h_R$ ,将样品及内标峰高、样品和内标浓度  $C_Y$ 、 $C_R$  等数据代入公式(3),求出样品的  $S_Y$ ,再根据校正因子  $S$  及标样纯度,计算 HNIW 含量。取两次平行结果算术平均值作为最终测定值,允许差不大于 2%。

$$S_Y = h_Y \cdot C_R / h_R \cdot C_Y \quad (3)$$

## 2.5 归一法测定步骤

称取 HNIW 样品 0.01 ~ 0.05 g (精确至 0.000 1 g),先用 10 ml 乙腈溶解,再用乙腈稀释 10 ~ 50 倍作为测试溶液,在 1.1 实验条件下进行色谱测定,绘制其色谱图,剔除出峰较早的溶剂峰后,用峰面积归一法计算 HNIW 含量。以两次平行色谱测定数据的算术平均值作为最终结果,允许差不大于 1%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验条件选择

#### 3.1.1 色谱柱

采用 50/50 乙腈 - 水流动相, HNIW 在不同反相色谱柱中的色谱分离谱图见图 1。从图 1 可以看出,选用的 C18、C8、ODS(硅胶键合相)、DS-613(非极性凝胶)等反相色谱柱均能将 HNIW 与其杂质的色谱峰分离。但 C8、ODS 柱分离样品的峰形较宽,且不能将杂质两个组分分离; DS-613 柱虽能将两个杂质分离,但保留时间太长。C18 柱不仅分离效果好,且分离时间短,峰形尖锐,柱效和分辨率较高,故选用 C18 柱作为测定用色谱柱较为合适。

#### 3.1.2 流动相

采用 C18 色谱柱,同样流速,不同溶剂流动相,同一批 HNIW 样品典型色谱图见图 2。结果表明,乙腈、甲醇单溶剂作为流动相, HNIW 色谱图仅为单一峰,不能与其杂质分离。60/40 乙腈 - 水作为流动相, HNIW 可与杂质分离。虽然进一步增加水的比例不仅可使 HNIW 主峰与杂质分离,且杂质亦分为两个单峰(图 2 中 d),但样品色谱峰形不对称,且保留时间过长。选用甲醇 - 水作流动相,样品色谱峰较宽,且不对称。在采用 RDX 内标法时, RDX 出峰较早,其保留值受流动相影响较小,选择 60/40 乙腈 - 水作流动相时,内标与 HNIW 主峰更接近。故选用体积比为 60/40 乙腈 - 水作为流动相比较合适。

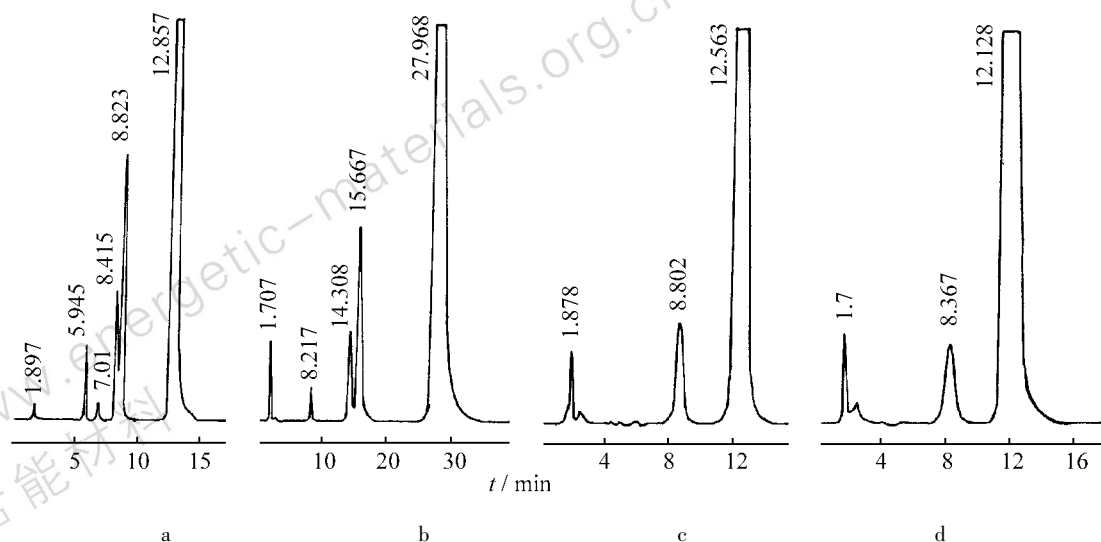


图 1 使用不同色谱柱时 HNIW 色谱分离谱图

a—C18, b—DS-613, c—C8, d—ODS

Fig. 1 HPLC spectra of HNIW with different chromatographic columns

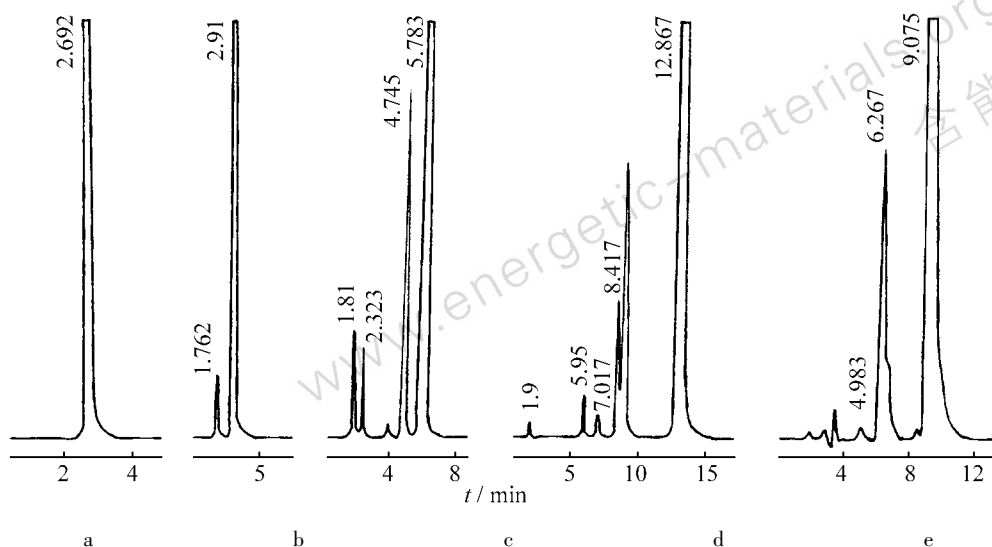


图 2 使用不同流动相时 HNIW 色谱分离谱图

a—乙腈, b—甲醇, c—乙腈 - 水 (60/40), d—乙腈 - 水 (50/50), e—甲醇 - 水 (50/50)

Fig. 2 HPLC spectra of HNIW with different mobile phase

a—CH<sub>3</sub>CN, b—CH<sub>3</sub>OH, c—CH<sub>3</sub>CN - H<sub>2</sub>O (60/40), d—CH<sub>3</sub>CN - H<sub>2</sub>O (50/50), e—CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O (50/50)

### 3.1.3 进样体积

在 2.1 实验条件下,进样体积分别选用 50  $\mu\text{l}$  或 10  $\mu\text{l}$  进行色谱测定。结果表明,进样体积为 50  $\mu\text{l}$  时,由于溶剂量较大,溶剂扩散效应明显,得到的均为宽而矮的搭肩峰。进样体积为 10  $\mu\text{l}$  时,溶剂峰可与 HNIW 色谱峰分离,色谱峰形尖锐而对称。若进样体积进一步减小,进样重复性差,不利于定量测定。故选用 10  $\mu\text{l}$  进样器较为合适。

### 3.1.4 溶剂

HNIW 在许多常用溶剂中均有较大溶解度。25  $^{\circ}\text{C}$  时, HNIW 在乙腈、丙酮或四氢呋喃 (THF) 中溶解度均大于 50 g, 在乙酸乙酯中溶解度为 40 g, 在甲醇中溶解度为 6 g, 而其饱和水溶液浓度仅 2  $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。由于丙酮、THF、乙酸乙酯有较大溶剂峰, 易影响色谱测定, 甲醇、水又非 HNIW 良性溶剂, 均不适合作 HNIW 溶剂。乙腈不仅是 HNIW 良性溶剂, 且与流动相组成之一相同, 故选择乙腈作为溶剂。

### 3.1.5 检测波长

HNIW 在乙腈中的紫外特征吸收峰值为 226 nm, 选择短波长作为检测波长, 灵敏度较高, 如用 230 nm 波长检测, 灵敏度是采用 280 nm 时的 15 倍。由于校正曲线法和内标法采用标样浓度直接校准色谱峰高 (面积), 故不同波长对测定结果不会产生明显影响

(表 1)。而归一法是由峰面积相对比值表征的, 不同波长可能会对测定结果产生较大影响。表 2 列出了不同波长对归一法测定结果的影响。

表 1 不同波长对校正曲线法测定结果的影响

Table 1 Influence on results of calibration curve method with different UV - wavelength

样品号	测定值/%	
	230 nm	280 nm
G1	97.35	96.74

表 2 不同波长对归一法测定结果的影响

Table 2 Influence on results of normalization method with different UV - wavelength

样品号	测定值/%				
	220 nm	225 nm	230 nm	254 nm	280 nm
FD - 98 - 1	89.03	88.78	88.53	—	—
N - 18	93.29	93.55	92.93	93.29	—
G1	97.65	97.26	97.32	96.53	96.30

从表 2 可以看出, 即使 HNIW 含量较低的样品, 不同检测波长测定结果亦基本一致, 说明杂质与 HNIW 具有相似的紫外吸收特性。尽管检测波长对测定结果影响较小, 但采用长波长检测时, 样品需在较高浓度下

检测,虽可减少配制样品溶液过程中的误差,但浓度过高,样品在含水流动相中较易沉淀,结果仍有偏低趋势,且对色谱柱不利。因此,选择灵敏度高的波长 230 nm 作为检测波长较为合适。

### 3.2 方法准确度

选定一批 HNIW 样品,用 2.3 节校正曲线法或 2.4 节内标法测定其纯度,再在样品中加入一定质量的 HNIW 标样,用同样方法测定标样的回收率,结果见表 3。

表 3 不同方法标样回收率

Table 3 Percent recovery of standard sample

校正方法	标样回收率/%
校正曲线法	100.41
内标法	99.88

从表 3 可以看出,两种方法准确度是比较好的。由于归一法测定的是样品溶液中各组分色谱峰面积相对比值,故无法测定其准确度,必须用绝对法进行校准。

### 3.3 方法精密度

选择一批 HNIW 样品,采用 2.1 实验条件,分别按 2.3、2.4、2.5 各方法实验步骤测定 HNIW 含量,多次测定结果平均值  $X$ 、标准偏差  $S$ 、变异系数列于表 4。

表 4 不同校正方法精密度

Table 4 Comparison of precision of different methods

校正方法	$N$	$X/\%$	$S/\%$	变异系数/%
校正曲线法	10	97.35	0.84	0.86
RDX 内标法	9	96.78	0.74	0.77
归一法	11	97.56	0.40	0.41

从表 4 可以看出,各方法标准偏差均小于 1%,精密度较好,可以满足实验要求。

### 3.4 不同校正方法显著性检验

用  $F$  检验法、 $t$  检验法分别对表 4 数据进行计算,所得  $F$  值、 $t$  值与置信度为 95% 时的标准  $F_{95\%}$  值、标准  $t_{0.05,95\%}$  值均列于表 5。

从表 5 可以看出,校正曲线法与内标法精密度相近,没有显著性差异,测定结果也没有显著性差异。归一法精密度较好,测定结果虽与校正曲线法无显著性差异,但与内标法有显著性差异。这是因为采用校正曲线法时,称样、溶液配制及进样过程均会对测定结果

造成误差。采用内标法时,虽然减少了进样误差,但增加了内标称样过程。而归一法测定结果仅与样品溶液中 HNIW 及其杂质色谱峰面积的相对比值有关,操作过程引起误差较小。

表 5 不同校正方法显著性检验

Table 5 Significance test of different methods

校正方法	$F$	$F_{95\%}$	$t$	$t_{0.05,95\%}$
校正曲线与内标法	1.29	3.34	1.53	2.15
校正曲线与归一法	4.41	3.02	1.16	2.09
内标法与归一法	3.42	3.07	2.48	2.10

为了比较各方法测定不同样品的结果,分别用校正曲线法、内标法和峰面积归一法测定了大量 HNIW 样品,每个样品测定 2~3 次,结果列于表 6。以每个样品用每种方法测定 3 次,合并标准偏差  $s=0.8$ ,置信度为 95% 计算,当两种方法测定结果平均值差值不大于 2.0 时,测定结果无显著性差异。

表 6 不同方法测定结果比较

Table 6 Comparison of results with different methods %

样品号	校正曲线法	RDX 内标法	峰面积归一法	备注
XH-4-2	98.52	96.82	97.89	
XH-4-1	97.38	97.61	98.01	
XH-2-2	97.31	97.91	96.99	
G1	97.35	96.78	97.56	白色,全溶
XH99-1	97.13	96.95	97.57	
XH-3-2	96.93	96.29	97.38	
XH-5-1	96.68	96.06	96.80	
XH-6-1	90.74	90.18	90.00	
98-4	91.44	90.88	93.17	
XH-7	92.58	93.31	96.05	浅黄,全溶
BK-2	91.54	92.64	97.24	
XH-2-1	89.01	—	96.10	白色,有不可溶杂质
BK-1	88.06	87.34	94.86	浅黄,有棕色烟放出

从表 6 可以看出,校正曲线法与内标法测定结果较为接近,无显著性差异,且与样品状态无关。而归一法测定结果则与样品状态有关:测定白色并能全溶解的样品,归一法与另两种方法测定结果基本一致,无显著性差异;含有黄色和不可溶杂质的样品,归一法测定结果则与绝对法结果有显著性差异,比较校正曲线法和内标法偏高。可见校正曲线法与内标法准确度相当,

归一法测定结果则仅在一定条件下是准确的。

### 3.5 方法适用范围

校正曲线法和内标法准确度较高,在本实验条件下,精密度亦可满足要求,可适用于各种 HNIW 样品纯度测定。由于校正曲线法比内标法操作更为方便,一般情况下推荐选用该法。归一法虽然操作简便,精密度较高,但只有 HNIW 纯度较高,且没有不可溶杂质时,才可采用。

## 4 结 论

(1) 建立了测定 HNIW 纯度的高效液相色谱法,选用的色谱条件为: C18 反相色谱柱,体积比 60/40 乙腈-水流动相;紫外检测器,检测波长 230 nm,进样体积 10  $\mu$ l。

(2) 校正曲线法与内标法准确度较高,归一法准确度受条件限制,三种方法标准偏差均小于 1%,精密度较好,采用校正曲线法测定 HNIW 纯度较为适宜。

### 参考文献:

- [1] 关崇就,雷安华. 国外高能量密度材料与目标化合物 CL-20 的进展[J]. 固体火箭技术,1994,17(4): 50.
- [2] Hakobu Bazaki, Shuichi Kawabe, Hiroshi Miya. Synthesis and sensitivity of hexanitrohexaaza-isowurtzitane (HNIW) [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23: 333.
- [3] Erica von Holtz, Donald Ornellas, M Frances Foltz, etc. The solubility of  $\epsilon$ -CL-20 selected materials [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19: 206.
- [4] 田林祥. CL-20 的高效液相色谱分析[J]. 北京理工大学学报,1998,18(4): 520.

## Study on Determination Method of HNIW Purity

Huang Zhi-ping, Cao Qing-wei, Guo Xing-ling

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** The high performance liquid chromatography (HPLC) to determine purity of hexanitrohexaaza-isowurtzitane (HNIW) has been studied in this paper. The method is carried out with ultraviolet spectrophotometer as detector, YWG-C18 column, acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )-water mobile phase. The compared results of calibration curve method, internal standard method, normalization method show that the standard deviation of three methods is all below 1%, the accuracy of normalization method is restricted with condition, the internal standard method is difficult to be accomplished, though its accuracy is higher, the calibration curve method is easy to be operated and with higher accuracy. It is prefer to use calibration curve method to analyze purity of HNIW.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); purity; determination; high performance liquid chromatography