

文章编号: 1006-9941(2010)02-0226-03

高效液相色谱法分离 TAT 和 TRAT

娄忠良, 孟子晖, 孟文君, 王 鹏

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 建立了高效液相色谱分离高能炸药奥克托今(HMX)合成反应前体 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT)和 1,3,5-三乙酰基-1,3,5-三氮六氢均三嗪(TRAT)的分析方法,并利用高效液相-质谱联用技术(HPLC-MS)对 TAT 和 TRAT 的色谱峰进行了结构确认。优选后的色谱分离条件为硅胶柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相:乙腈:水 = 75 : 25 (V/V),流速为 1.0 mL · min⁻¹,检测波长:215 nm,进样量为 20 μL。在上述条件下,TAT 和 TRAT 分别在 10 ~ 1000 μg/ml 和 30 ~ 1000 μg/ml 范围内与响应信号呈良好的线性关系($R^2 = 0.9999$, $R^2 = 0.9996$), $R_s = 1.5$ 。

关键词: 分析化学; 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT); 1,3,5-三乙酰基-1,3,5-三氮六氢均三嗪(TRAT); 奥克托今(HMX); 黑索今(RDX); 高效液相色谱(HPLC)

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.023

1 引言

奥克托今(HMX)是当前国内外已使用的能量水平最高、综合性能最好的单质猛炸药,在火炸药领域居重要地位。HMX 的密度、爆速、爆压和热安定性均优于黑索今(RDX),广泛应用于导弹、核武器以及高性能固体推进剂中。近年来,由 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(TAT)作为非爆炸母体硝化制备 HMX 的方法以其高产率、高纯度、工艺简单而备受关注^[1-3],现有的小分子法合成 TAT^[4-5],产率能达到 30%,但是产物中混有 1,3,5-三乙酰基-1,3,5-三氮六氢均三嗪(TRAT)。分离 TAT 和 TRAT,对其进行准确的定性、定量分析,对 HMX 生产工艺的改进有重要意义,但是国内外文献都未报道这两者的分离方法, Kaiser^[6] 和刘永刚^[7] 等虽用高效液相色谱(HPLC)分离了 TAT、TRAT 的硝化产物 HMX 和 RDX,但无法分离 TAT 和 TRAT。TAT 和 TRAT 的结构相似(Scheme 1),只差一个亚甲基结构,较难分开,而本研究采用 HPLC 首次分离了 TAT 和 TRAT,为 TAT 和 TRAT 的定性、定量分析提供了可靠的色谱分析方法。

收稿日期: 2009-09-03; 修回日期: 2009-11-13

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(KFJ09-04)

作者简介: 娄忠良(1983-),男,北京理工大学硕士,主要从事含能材料的研究。e-mail: guxinlie@126.com

通讯联系人: 孟子晖,男,博士,副教授,从事含能材料方面研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

岛津 LC20A 高效液相色谱系统(日本岛津公司),包括两台 LC20AT 泵,一台 SPD 20A 紫外可见检测器, Rheodyne 7725 i 手动进样阀和 N2000 色谱工作站;高效液相色谱/四极杆-飞行时间/串联质谱仪(Micromass Q-Tof micro,美国 Waters 公司)。乙腈(色谱纯,天津市康科德科技有限公司),水(二次重蒸水)。

2.2 TRAT 和 TAT 溶液的配制

分别精确称取 0.0100 g TAT、TRAT 及含有两者的混合物,用乙腈溶解并配成 0.50 mg/mL 的溶液,经 0.145 μm 微孔滤膜过滤后备用。

2.3 色谱条件

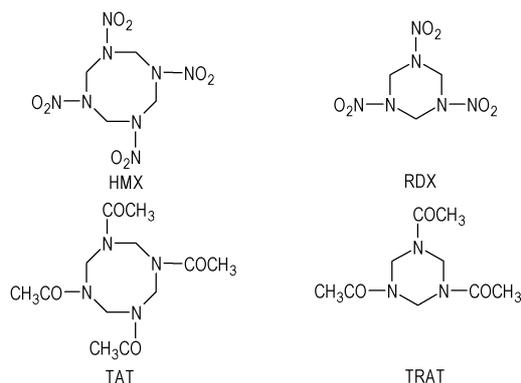
色谱柱为硅胶柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, Agela),流动相为乙腈:水(75 : 25, V/V),流速为 1.0 mL/min,检测波长为 215 nm,柱温为 20 °C,进样量为 20 μL。

3 结果与讨论

3.1 TRAT 和 TAT 的高效色谱分离

以乙腈为参比,分别测定 0.50 mg/mL TAT 和 TRAT 溶液的紫外吸收曲线。TAT 和 TRAT 在 210 ~ 260 nm 范围内都有紫外吸收,两者 λ_{\max} 都为 215 nm,

本实验选择 215 nm 作为 TAT 和 TRAT 的检测波长。



Scheme 1

首先参照文献[6-7]中 HMX 和 RDX 的色谱分析方法,尝试以 Agela C₁₈ 色谱柱,以甲醇-水体系作为流动相,考察了不同比例甲醇-水对含有 TRAT 和 TAT 的混合物的分离效果。当甲醇含量为 90%,75%,50%时,TRAT 和 TAT 在柱子上没有保留。以甲醇-乙腈以及水-乙腈体系为流动相,TRAT 和 TAT 在柱子上同样没保留。换成 Agela C₈ 色谱柱,TRAT 和 TAT 在柱子上仍没有保留。

最后采用硅胶柱对混合物进行分离。实验以乙腈-水体系作为流动相,考察了不同乙腈-水比例的分离效果。当乙腈含量为 75%时,TRAT 和 TAT 达到基线分离,分离效果良好。当乙腈含量低于 75%时,TRAT 和 TAT 出峰时间相差不大,分离效果不好;当乙腈含量高于 75%时,拖尾现象严重。综合各因素,选择乙腈-水(75:25)溶液作为流动相。

本方法 TAT 和 TRAT 的最低检测浓度分别为 10 μg/mL,30 μg/mL(以信噪比大于 3 计),分离度 R_s 为 1.5,TAT 的保留因子 k₁ 为 1.1,TRAT 的保留因子 k₂ 为 0.8。

3.2 TRAT 和 TAT 的 HPLC-MS 结构鉴定

TRAT 和 TAT 混合物的液相色谱图和总离子流谱图如图 1 所示,结合紫外特征吸收谱图对其中主要成分分析如下。

4.8 min 附近峰,UV λ_{max}(nm):210。ESI-MS m/z:214.12[M+1],可产生 4 个主要碎片离子,它们的质核比(m/z)分别为 60,72,101,143;5.6 min 附近峰,UV λ_{max}(nm):215。ESI-MS m/z:285.15[M+1],可产生 5 个主要碎片离子,它们的质核比(m/z)分别为 60,72,101,143,214。两者的主要碎片基本一样,说明它们具有相似的结构。根据质谱解

析结果,可以鉴定 4.84 min 为 TRAT 的峰,5.59 min 为 TAT 的峰。

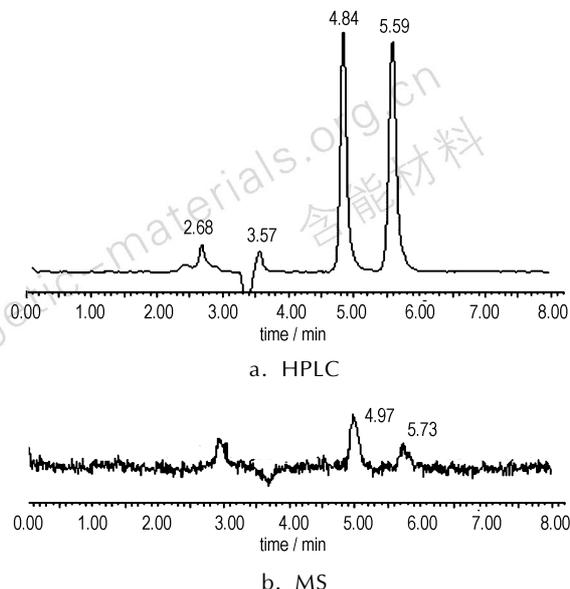


图 1 混合物的高效液相色谱图以及对应的总离子流谱图

Fig.1 HPLC-MS chromatograms of mixture

3.3 线性范围

分别称取 0.65 mg 和 0.45 mg 的 TAT 和 TRAT,配制一系列标准溶液,记录色谱图。建立 TAT 和 TRAT 分析的标准曲线。本分析方法下 TAT 和 TRAT 分别在 10~1 000 μg/ml 和 30~1000 μg/ml 范围内线性关系良好,回归方程分别如下:

$$y = 14128x + 15127, \quad r = 0.9999, \quad n = 5$$

$$y = 14617x - 103549, \quad r = 0.9996, \quad n = 5$$

每个浓度重复五次,峰面积相对标准偏差均小于 5%。

4 结论

首次利用高效液相分离了 TRAT 和 TAT,硅胶柱,选择乙腈-水(75:25)溶液作为流动相,流速为 1.0 mL·min⁻¹,检测波长为 215 nm,进样量为 20 μL,并且通过 HPLC-MS 联用技术对 TAT 和 TRAT 的色谱峰进行了结构确认,本方法检测限低,线性范围宽,从而为研究小分子法合成 TAT 的工艺条件和反应机理提供了可靠的色谱分析方法。

参考文献:

[1] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic chemistry of explosives [M]. First. England: John Wiley and Sons Ltd., 2007: 241 - 249.

- [2] Cooney A P, Crampton M R, Jones M, et al. Nitrogen-15 studies of the mechanisms of acetolyses of hexamethylenetetramine and 3,7-diacetyl-1,3,5,7-Tetraazabicyclo[3.3.1]nonane (DAPT) [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1987, 24(4): 1163 – 1167.
- [3] Agadzhanyan T E, Minasyan G G. Synthesis and transformations of polyhedral compound III. products of the action of urotropine with acetic and propionic acid anhydrides [J]. *Armysanskii Khimicheskii Zhurnal*, 1982, 35(5): 315 – 318.
- [4] Lyushnina G A, Bryukhanov A Y, Turkina M, et al. Reactions of amidosulfuric acid salts with formaldehyde [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(7): 1030 – 1033.
- [5] Spear R J, Wilson W S. Recent approaches to the synthesis of high explosive and energetic materials: a review [J]. *J. Energetic Mat.*, 1984, 2(1-2): 61 – 149.
- [6] Kaiser M. HPLC Investigation of explosives and nitroaromatic compounds with a cyanopropyl phase [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 309 – 312.
- [7] 刘永刚, 陈曙东, 罗顺火. 多组分炸药混合物中 CL-20 的高效液相色谱测定 [J]. *化学研究与进展*, 2000, 12(4): 446 – 448.
LIU Yong-gang, CHEN Shu-dong, LUO Shun-huo. An HPLC method for analysis of CL-20 in an explosive mixture [J]. *Chemical Research and Application*, 2000, 12(4): 446 – 448.

Separation of TAT and TRAT using HPLC

LOU Zhong-liang, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, WANG Peng

(School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography (HPLC) method was developed for the separation of 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (TAT) and 1,3,5-triacetyl-1,3,5-triazacyclohexane (TRAT), which are the intermediates for the synthetic reaction of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX). The chromatograms of TAT and TRAT were further confirmed by high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS). The optimal separation conditions are: silica column (4.6 mm × 250 mm i. d., 5 μm), mobile phase: acetonitrile/water (75/25, V/V); the flow rate is 1.0 mL · min⁻¹, the wavelength is 215 nm, the injection volume is 20 μL.

Key words: analytic chemistry; 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (TAT); 1,3,5-triacetyl-1,3,5-triazacyclohexane (TRAT); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX); 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (RDX); high performance liquid chromatography (HPLC)

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.023



读者 · 作者 · 编者

俄罗斯圣彼得堡国立工学院 Ilyushin M. A. 教授到绵阳访问

应中国工程物理研究院化工材料研究所的邀请,俄罗斯圣彼得堡国立工学院 Ilyushin M. A. 教授来四川绵阳讲学。Ilyushin 教授主要从事以唑类为配体的过渡金属高氯酸盐配合物作为起爆药剂的合成、性能及应用研究。Ilyushin M. A. 教授首先合成出了一系列以 3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑、3-胍基-4-氨基-5-甲基-1,2,4-三唑、3-胍基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑和 5-胍基四唑等为配体的具有光敏特性的过渡金属高氯酸盐配合物,使用单脉冲激光发生器 (20 ns, 1060 nm 和 530 nm 两种波长) 研究了配合物及以它们为基的配方起爆性能,特别是对粘剂用量、不同添加剂 (碳黑、金刚石、富勒烯和碳纳米管等) 及用量对配方起爆能力的影响及机理进行了深入研究。与会科研人员围绕激光起爆药剂的合成、样品的制备、起爆机理、激光起爆器的应用等多方面与 Ilyushin 教授进行了广泛的交流,开拓了视野,有助于提升科研能力。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 廖龙渝供稿)