

文章编号: 1006-9941(2010)03-0278-04

## TNT 在超临界二氧化碳中的溶解特性

闻利群<sup>1,2</sup>, 张同来<sup>2</sup>, 秦清风<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 北京理工大学宇航科学技术学院, 北京 100081)

**摘要:** 通过对比不同浓度的 TNT/乙腈、TNT/丙酮、TNT/甲苯溶液的紫外吸收曲线, 以乙腈作参比溶剂, 用紫外分光光度计测定了温度为 303, 308, 313, 318, 323 K, 压力为 10 ~ 25 MPa 条件下三硝基甲苯 (TNT) 在超临界二氧化碳中的溶解度, 并建立了波长为 248 nm 时 TNT-乙腈溶液的浓度-吸光度关系。结果表明, 在低压条件下 (小于 15 MPa), TNT 炸药在超临界二氧化碳中的溶解度随着温度的升高略有降低; 但随着压力增大 (大于 15 MPa), 溶解度随温度的升高而增大。TNT 在超临界二氧化碳中的溶解度较高, 在试验范围内, 每克二氧化碳中最多能溶解 14 mg 的 TNT。

**关键词:** 物理化学; 超临界二氧化碳; TNT; 紫外分光光度计

**中图分类号:** TJ55; TQ026.5; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.009

### 1 引言

浓缩气体或超临界流体作为一种溶剂所具有的神奇性质, 科学家们已经发现一百多年了。它非同寻常的热物理性质以及表现出的环境友好、低能耗、高效率的先进生产工艺等特点使之在含能材料细化、萃取、分离、包覆、废水处理等方面的应用越来越受到人们的关注<sup>[1]</sup>。

三硝基甲苯 (TNT) 是最常用的炸药, 它与 RDX、HMX 以一定配方组成许多高能炸药, 如 B 炸药 (RDX/TNT)、奥克托儿 (Octol, HMX/TNT) 等等, 在军事、民用各领域得到广泛应用。目前, 随着应用要求的不断提高, 人们对单质炸药的性能指标也提出了更高的要求。在用超临界流体技术进行炸药表面改性、超细粉体制备、包覆、萃取、分离等过程中, 炸药单质在超临界流体中的溶解度数据对工艺设计起着至关重要的重用<sup>[2-3]</sup>。为此, 本试验研究了 TNT 在超临界二氧化碳 (SC-CO<sub>2</sub>) 中的溶解特性, 并对试验数据进行了理论分析。

### 2 仪器、装置及试验方法

本试验采用的装置与文献[4]中相同, 为了方便

理解, 此处再简单介绍如下:

试验装置主要包括高压注射泵、带视窗的高压釜、恒温箱、取样器及其它配套组件, 如图 1 所示。

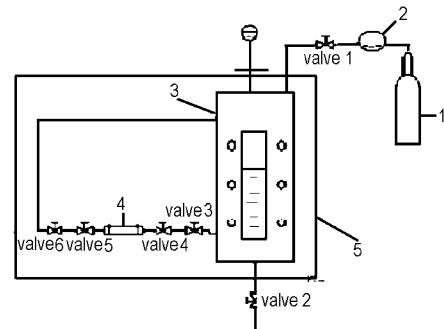


图 1 GAS 过程相平衡装置图

1—二氧化碳钢瓶, 2—高压注射泵, 3—高压釜, 4—液相取样器, 5—恒温箱

Fig. 1 Phase equilibrium measurement apparatus of GAS

1—CO<sub>2</sub> cylinder, 2—high pressure injection pump, 3—high pressure vessel, 4—sample getting apparatus, 5—constant temperature trunk

系统压力在 0 ~ 25 MPa 范围内, 压力测量误差不大于 0.05 MPa; 控温和测温系统精度为 0.1 K。带视窗的高压釜的体积约为 240 mL, 中部有取样口。试验前, 用蒸馏水洗净高压釜后用易挥发的乙醇或丙酮洗去蒸馏水、晾干。待升温至试验温度后, 打开阀门 3、4、6, 同时关闭阀门 5。向已放有一定量的 TNT 高压釜内通入二氧化碳, 达到试验压力后, 停止加压, 静置 1 h, 以确保体系充分扩散、浓度均匀。打开阀门 5, 使

收稿日期: 2009-09-08; 修回日期: 2009-11-12

基金项目: 兵器青年创新基金 (编号: HZY06030202-7)

作者简介: 闻利群 (1970 -), 女, 博士, 副教授, 主要从事超细粉体制备及改性研究。e-mail: liuwuy@nuc.edu.cn

溶有 TNT 的 SC-CO<sub>2</sub> 从高压釜慢慢进入取样器。关闭阀门 5、3、4、6, 取下取样器, 然后将取样器接到一盛有乙腈的烧杯上, 使溶有 TNT 的 SC-CO<sub>2</sub> 经过乙腈并溶解 TNT 和释放 CO<sub>2</sub>。

与文献[4]不同, 本研究中液相主要为乙腈, 固相为 TNT。用乙腈冲净取样器后, 将烧杯中的洗液放入干燥箱中蒸发, 然后把结晶出的 TNT 配制成样品液, 用紫外分光光度计(UV751GD)测定样品液中的 TNT 量。测试原理可用以式(1)<sup>[4]</sup>表示:

$$S_g = \frac{C_1 V_1}{m_{CO_2}} \quad (1)$$

式中,  $C_1$  为测定样品液的 TNT 浓度值, 可以直接通过吸光度关系式计算出来;  $V_1$  为样品液的体积;  $S_g$  为 TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度;  $m_{CO_2}$  是采样器中二氧化碳的量, g, 可由 PR 方程<sup>[2]</sup> 计算得到。具体计算过程请参见文献[4]。

### 3 溶解度测定

#### 3.1 参比溶剂的选择

根据前述分析, 样品液中参比溶剂的选择直接影响测定值的准确性, 为此根据 TNT 的溶解性, 分别用丙酮和乙腈作参比液在仪器波长范围内进行了扫描。结果分别如图 2 和图 3、图 4 所示。

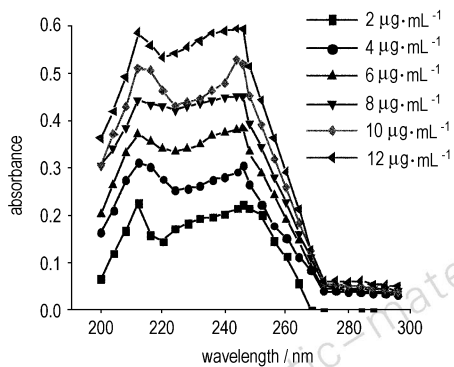


图 2 不同浓度的 TNT/乙腈溶液的紫外吸收曲线

Fig. 2 Ultraviolet-absorbing curves of TNT/acetone solution with different concentrations

通过对比分析以丙酮、乙腈、甲苯为参比溶剂的试验结果发现, 不同浓度的 TNT/乙腈溶液在 200 ~ 300 波长间有最大值, 且在 248 nm 附近处吸收值呈线性关系。而不同浓度的 TNT/丙酮、TNT/甲苯溶液紫外吸收曲线规律性较差, 且在各波长处的吸收值不呈线性关系, 分析原因可能是受丙酮、甲苯纯溶剂紫外吸收特性的干扰。为此确定乙腈作为试验用的参比溶

剂, 以 248 nm 为测定波长, 进行了标准曲线的测定。248 nm 处 TNT/乙腈溶液标准曲线如图 5 所示。计算处理得到回归方程

$$A = 0.1536 + 0.03006C$$

结果表明, TNT 在 2 ~ 12 µg · mL<sup>-1</sup> 浓度范围内与吸光度的线性关系好, 其线性相关度为 0.99954。

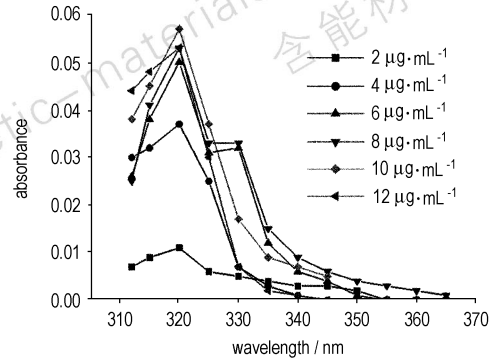


图 3 不同浓度的 TNT/丙酮溶液的紫外吸收曲线

Fig. 3 Ultraviolet-absorbing curves of TNT/acetone solution with different concentrations

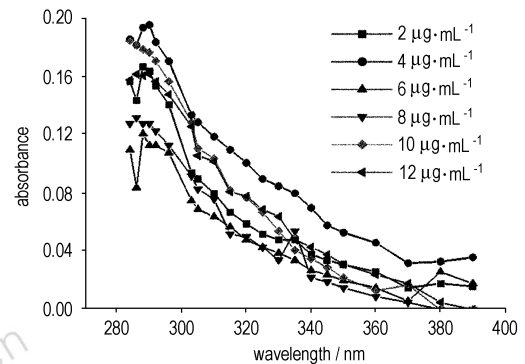


图 4 不同浓度的 TNT/甲苯溶液的紫外吸收曲线

Fig. 4 Ultraviolet-absorbing curves of TNT/toluene solution with different concentrations

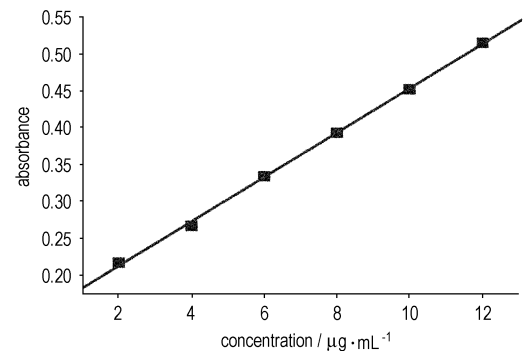


图 5 248 nm 处 TNT/乙腈溶液标准曲线

Fig. 5 Standard curves of TNT/acetone solution at 248 nm wavelength

### 3.2 溶解度测定

在超临界条件下, TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度主要取决于温度和二氧化碳的压力, 因此结合实验室条件, 在温度为 303, 308, 313, 323 K, 压力为 10, 15, 20 MPa 的试验条件下, 测定了不同温度和压力下 TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度(见图 6)。

从图 6 中可以看出, 在不同的压力区间 TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度随温度变化趋势不同。在 10 ~ 15 MPa 间, 溶解度随着温度增大略有减小; 在压力大于 15 MPa 时, 溶解度随温度增大而增大。分析原因, 是由于溶解度对温度的依赖本质上是对溶质蒸汽压和溶剂密度的依赖。提高温度, 导致了 TNT 的饱和蒸汽压增大和 CO<sub>2</sub> 密度的减小。当温度升高时, TNT 蒸汽压呈直线上升, 溶剂二氧化碳密度呈指数形式上升(图 7), 因此压力较低而温度较高时, CO<sub>2</sub> 的密度随温度的下降大于溶质蒸汽压的增大, 导致较低的溶解度; 当压力足够大时, CO<sub>2</sub> 的密度随温度的下降小于溶质蒸汽压的增大, 进而溶解度增大<sup>[6-7]</sup>。

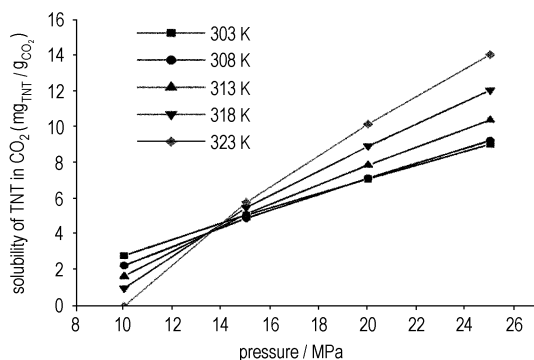


图 6 TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度随温度和压力变化曲线  
Fig. 6 Curves of solubility of TNT in SC-CO<sub>2</sub> vs temperature and pressure

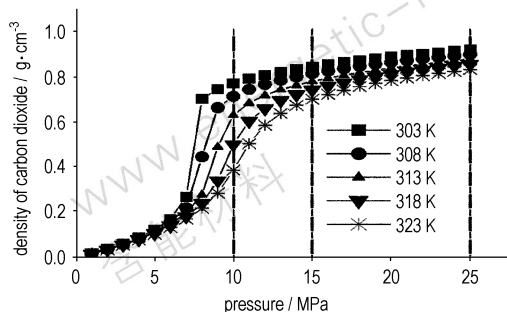


图 7 不同温度下 SC-CO<sub>2</sub> 密度-压力曲线  
Fig. 7 Curves of SC-CO<sub>2</sub> density vs pressure at different temperatures

从图 6 中还可以看到, 在 303 K 和 308 K 两个温度点, 当压力大于 15 MPa 时, TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度随着压力的增大趋于相同, 分析原因是由于在这两个温度点下, 当压力大于 15 MPa 后, 溶剂 CO<sub>2</sub> 的密度随压力的增长略有升高, 增长幅度大致相同, 进而导致这一现象发生。

### 4 结论

测定了温度为 303, 308, 313, 318, 323 K, 压力为 10 ~ 25 MPa 条件下 TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度。结果表明: 在 10 ~ 15 MPa 间, TNT 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度与 RDX 等其它含能材料相比是较高的, 即在试验范围内最大溶解度达到每克二氧化碳中溶解 14 mg 的 TNT 炸药。这些试验结果为后续用超临界流体技术进行 TNT 炸药萃取、分离、细化及表面改性等试验工艺的选择及理论研究提供了重要的试验依据。

#### 参考文献:

- [1] 赵保国, 刘玉存, 耿鹏印. 超临界水氧化 DNT 废水动力学及影响因素研究[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 406-409.  
ZHAO Bao-guo, LIU Yu-cun, GENG Peng-yin. Kinetics and influence factors of dinitrotoluene wastewater oxidation in supercritical water [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 406-409.
- [2] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 156-171.
- [3] 左军, 韩超, 雍炼. 微波加热熔融 TNT 安全性的实验研究[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 283-285, 289.  
ZUO Jun, HAN Chao, YONG Lian. Safety of heating TNT in microwave oven [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 283-285, 289.
- [4] 闻利群, 张树海, 张景林. 黑索今炸药在超临界二氧化碳中溶解特性的实验研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 178-180.  
WEN Li-qun, ZHANG Shu-hai, ZHANG Jing-lin. RDX's solubility in supercritical carbon dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 178-180.
- [5] 吴金宏, 田英华. 紫外分光光度计介绍[J]. 分析仪器, 1994(3): 30-33.  
WU Jin-hong, TIAN Ying-hua. The introduction of ultraviolet-visible spectrophotometer [J]. *Analytical Instrument*, 1994(3): 30-33.
- [6] Kelly E Aderson, Illja Siepmann. Solubility in supercritical carbon dioxide: Importance of the pointing correction and entrainer effects [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(36): 11374-11380.
- [7] Stanislaw Cudzilo, Wojciech Kicinski. Nanostructured explosives-preparation and properties [J]. *Wiadomosci Chemiczne*, 2007, 61(3): 189-229.

## Solubility of TNT in Supercritical Carbon Dioxide

WEN Li-qun<sup>1,2</sup>, ZHANG Tong-lai<sup>2</sup>, QIN Qing-feng<sup>1</sup>

(1. Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The UV-Vis absorbance data of TNT/acetone, TNT/toluene and TNT/acetonitrile with different concentrations were measured. Acetonitrile was used as recrystallizing solvent, and the solubility of TNT in supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) was tested at 303, 308, 313, 318, 323 K and at pressure range of 10 – 25 MPa. The relationship of concentration and absorbance of TNT/acetonitrile solution at 248 nm wavelength was established. The results show that the solubility of TNT in SC-CO<sub>2</sub> decreases with increasing of the temperature at the pressure (less than 15 MPa). However, it will increase with increasing of the temperature at high pressure (more than 15 MPa). TNT has a high solubility in SC-CO<sub>2</sub> and its value can get up to 14 mg TNT per gram of CO<sub>2</sub>.

**Key words:** physical chemistry; supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>); TNT; ultraviolet-visible (UV-Vis)

**CLC number:** TJ55; TQ026.5; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.009

(上接 272 页)

## Synthesis and Properties of 2,4-Dinitroimidazole (2,4-DNI) Salts

YANG Wei, JI Yue-ping, WANG Wei, CHEN Bin, WANG Ying-lei

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

**Abstract:** Using 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) and organic amines as starting materials, four new salts, i. e. ADNI (A = guanidine, triaminoguanidine, guananyl urea, and hydrazine), were synthesized with yield of 87.2%, 67.5%, 67.7% and 96.6% respectively. The resulting salts structures were identified with FTIR, NMR and elemental analysis. The authors measured density, melting point, thermal stability, combustion heat, impact and friction sensitivity, and calculated formation enthalpy, detonation velocity and detonation pressure for all the salts (not including hydrazine). They exhibit relatively higher energy level, lower sensitivity, and better thermal stability. Among them, TAGDNI may be promising in applications to propellants with low signals, as a substitute for partial ammonium perchlorate (AP). Results show that TAGDNI has higher enthalpy of formation (623.36 kJ · mol<sup>-1</sup>), detonation velocity (8948.68 m · s<sup>-1</sup>), and detonation pressure (34.57 GPa), and its characteristic height ( $H_{50}$ ) is 125 cm (2 kg hammer).

**Key words:** organic chemistry; 2,4-DNI salt; synthesis; property

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.007