

文章编号: 1006-9941(2011)03-0339-04

用傅立叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的 β -和 ε -晶型混合物

孟征^{1,2}, 卫宏远¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘要: 研究了以傅立叶变换拉曼光谱定量分析 ε -HNIW 中 β -晶体含量的方法。通过分析(α -、 β -、 γ -、 ε -)六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的傅立叶变换拉曼光谱图,以 300~270 cm^{-1} 区域的吸收峰为 ε -HNIW 晶型纯度检测的定量依据。配制一系列不同配比的(β -、 ε -)HNIW 混合物,经拉曼光谱分析后绘制工作曲线,在 282.60 cm^{-1} 处, β -HNIW 浓度与(β -、 ε -)HNIW 相对峰高成直线关系,相关系数 $R=0.9995$,标准偏差 $SD=0.0158$ 。

关键词: 化学工程; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 晶型; 定量分析

中图分类号: TJ55; O657

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.021

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)在常温下有四种晶型(α -、 β -、 γ -、 ε -),此四种晶型的 FTIR 指纹区的吸收明显不同,因此可以通过红外光谱检测很容易区分^[1-2]。其中 ε -HNIW 的密度最大(理论晶体密度为 2.04 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),热安定性好,最具实际应用价值,北约军用标准 NATO STANAG 4566 中规定,所用 ε -HNIW 晶体纯度必须达到 95% 以上,其检测方法为使用 FTIR 以最小二乘法进行晶形检测^[3]。我国高海燕等^[4]也曾使用 FTIR 以 832.39~819.32 cm^{-1} 区域的吸收峰作为依据,研究了定量分析 γ -和 ε -HNIW 混合物的方法。然而在实际应用中, HNIW 四种晶型 FTIR 谱图在 850~600 cm^{-1} 波段的峰形有较多的重叠^[5],例如 γ -晶型与 β -晶型在 831 cm^{-1} 处的吸收峰峰形相似, α -晶型又与 ε -晶型在 831~819 cm^{-1} 位置的吸收峰峰形也类似,在未知杂质晶型的情况下,推导的模型不能确切适用,给测定 ε -HNIW 晶体纯度带来困难。

X 射线粉末衍射(XRD)常用于无机物的晶型分析和纯度检测,是鉴别物相常用的方法,陈华雄等^[6]曾用 XRD 检测 HNIW 晶体中 ε -型晶体的含量,指出测量误差随样品粒度的增大而变大。方萍等^[7]研究表明,相对于 XRD, Raman 检测更为精细,灵敏度更高。

文献[8-9]报道,相对于红外光谱,四种晶型 HNIW 的傅立叶变换拉曼光谱(FT-Raman spectroscopy)吸收峰有较少的峰形重叠,因此为使用 FT-拉曼光谱检测 ε -HNIW 晶体纯度提供了可能。FT-拉曼光谱是 20 世纪 90 年代发展起来的新技术,其采用傅立叶变换技术对信号进行收集,并使用近红外激光光源,使荧光干扰大为减弱,在化学分析上具有操作简单、快速和频率精度高的特点,谱带的强度与待测物浓度的关系遵守比尔定律,可用于化合物定量分析^[10]。FT-拉曼光谱已广泛应用于合成药物分析,主要应用于原料药的水份分析、溶剂残留、晶型鉴定、晶型与结晶度的定量分析等。根据拉曼光谱的原理,该方法不需要对样品进行物理和化学上的制备或反应,样品可保持原形状且不易被污染。拉曼测试样品池体积固定,易于保持试样用量的统一,样品无需 KBr 压片,因此制样工序要比红外光谱简单得多。本文通过详细对比(α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 的拉曼光谱图,以峰型独立性好的区域为研究对象,研究了以傅立叶变换拉曼光谱法定量分析(β -、 ε -)HNIW 混合物的方法。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

α -HNIW, β -HNIW, γ -HNIW, ε -HNIW, 实验室自制。德国 BRUKER 公司 RFS100/S 拉曼光谱仪,扫描功率 300 mW,光源为 Nd/YAG 泵浦激光器,1064 nm 激发线。

收稿日期: 2010-07-02; 修回日期: 2010-07-26

作者简介: 孟征(1982-),男,博士,主要从事含能材料的合成及应用研究。e-mail: hnix1982@126.com

2.2 实验步骤

将 β -和 ε -HNIW 按不同比例混合, β -HNIW 的浓度分别为 1%, 2%, 5%, 10%, 30%, 50%, 70% 和 90%, 每份混合物的质量为 3 g。将每份混合物在玛瑙研钵中进行充分研磨, 时间为 10 min。

准确称取相同质量的每份样品, 加入到样品池中压实, 进行拉曼光谱测试。测试完的样品池, 须经丙酮多次清洗干净后, 再进行下一次的装样测试。

3 结果与讨论

3.1 四种晶型 HNIW 拉曼光谱主要吸收区的放大比较

图 1 所示为 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $3200 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱, 可发现四种晶型的吸收峰均存在交叉重叠, 因此需对四种晶型的各主要吸收区进行放大比较, 见图 2 ~ 图 5。

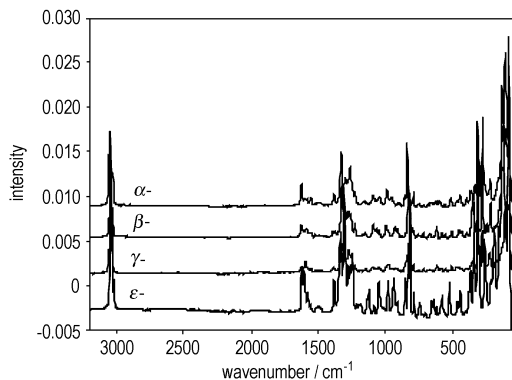


图 1 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $3200 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig.1 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $3200 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

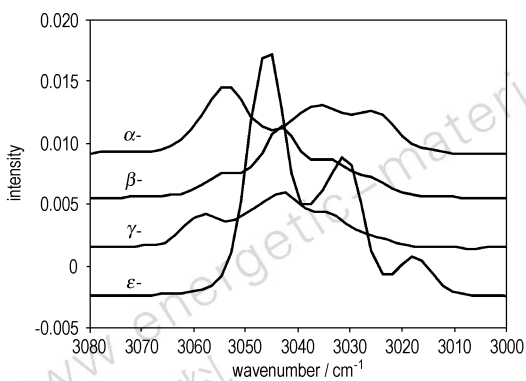


图 2 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $3080 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig.2 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $3080 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

在 $3080 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, $1650 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域可见, 四种晶形均有较强吸收, 但各晶型的峰型互相交叉重叠, 不适合进行晶型纯度分析。

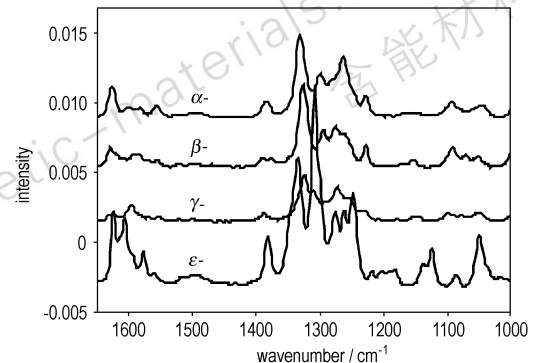


图 3 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $1650 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig.3 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $1650 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

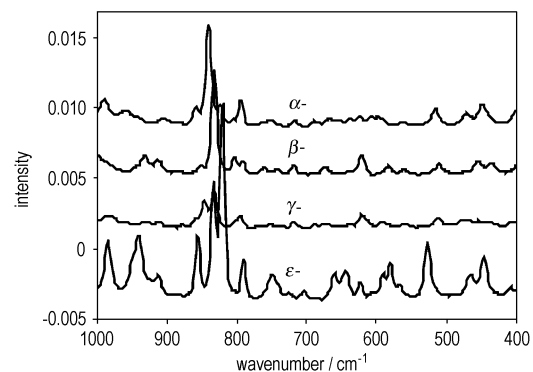


图 4 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $1000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig.4 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $1000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

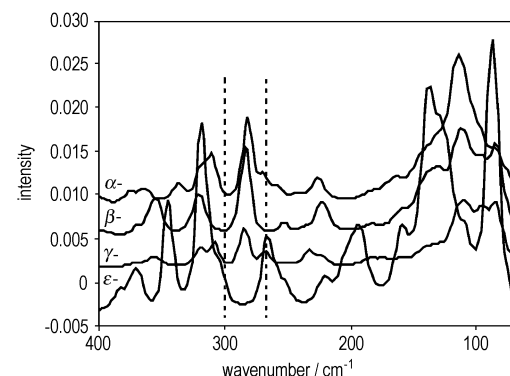


图 5 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $400 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig.5 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $400 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

在 $400 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ 区域中 $300 \sim 270 \text{ cm}^{-1}$ 处相比其它波段, α -、 β -和 γ -每个晶型吸收峰并无交叉, 独立性很好, 而且 ε -HNIW 在此区域没有吸收峰, 为一段近于直线的曲线(该区域放大示于图 6)。当 ε -HNIW 含有其它杂质晶型时, 该区域的吸收峰强度和形状将发生明显变化, 所以此区域最适合进行晶型纯度分析。

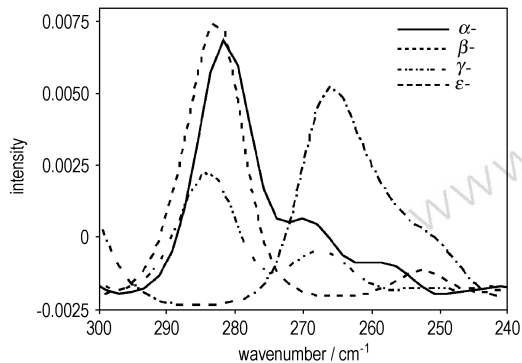


图 6 (α -、 β -、 γ -、 ε -)HNIW 在 $300 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig. 6 FT-Raman spectra for HNIW (α -、 β -、 γ -、 ε -) in the $300 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

3.2 β -和 ε -HNIW 混合物的拉曼吸收及定量标定曲线

β -HNIW 是 HNIW 四种晶型中在 $300 \sim 270 \text{ cm}^{-1}$ 区域拉曼吸收强度最强者, 且该吸收峰为一单峰, 对称性较好, 如果 (β -、 ε -) HNIW 混合物的吸收强度与 β -晶型的含量呈线性关系, 则证明可以通过拉曼光谱定量分析 ε -HNIW 的晶型纯度。表 1 列出了一系列 (β -、 ε -)HNIW 晶体混合物的特征峰相对强度(特征峰峰高的峰位为 282.60 cm^{-1})。

表 1 β -HNIW 浓度与 (β -、 ε -)HNIW 混合物特征峰相对强度
Table 1 β polymorph consistence and the relative intensity of HNIW (mixtures of β and ε)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $C(\beta)/\%$ | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 |
| $\Delta H_p/\text{cm}$ | 0 | 0.0148 | 0.0433 | 0.0688 | 0.0993 | 0.2927 | 0.4776 | 0.6593 | 0.8981 |

Note: $C(\beta)$ is the content of β -HNIW. ΔH_p is the peak height difference between the (β -、 ε -)HNIW mixture and ε -HNIW at 282.6 cm^{-1} .

图 7 为不同配比的 (β -、 ε -) HNIW 混合物在 $300 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$ 区域的拉曼吸收光谱, 可看出随着 β -HNIW 含量的不同, 吸收峰强度产生规律性的变化; 将 β -HNIW 浓度对 (β -、 ε -)HNIW 混合物的特征峰相对强度作图, 得到图 8, 可见随着 β -HNIW 百分含量的增加, 吸收峰强度的变化 (ΔH_p) 呈线性增加, 图中数

据点拟合成一条直线, 方程为 $y = 0.008 + 0.96x$, 其中拟合相关系数 $R = 0.9995$, $SD = 0.0158$, $N = 9$, $P < 0.0001$, 证明数据点线性关系好, 因此此法可用于定量分析 ε -HNIW 中的 β -晶型的含量。

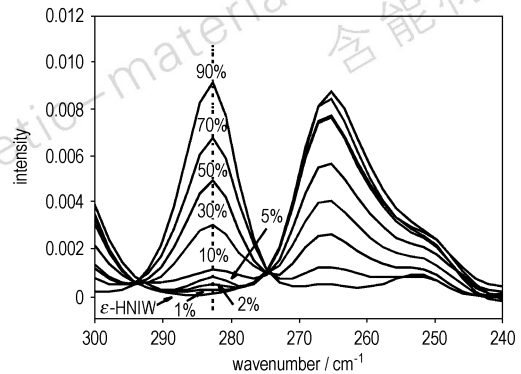


图 7 (β -、 ε -)HNIW 混合物在 $300 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼吸收光谱
Fig. 7 FT-Raman spectra for HNIW (mixtures of β - and ε -) in the $300 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$ spectral region

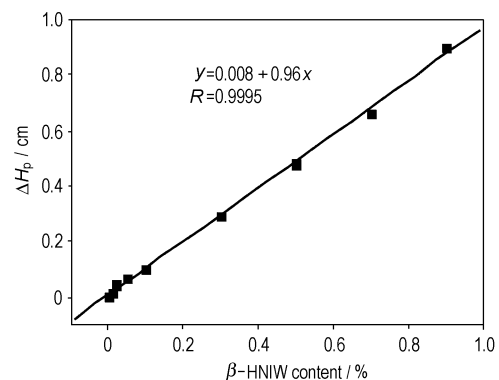


图 8 β 晶型浓度与 (β -、 ε -)HNIW 混合物特征峰相对强度的关系
Fig. 8 Relation of the β polymorph consistence and the relative intensity of HNIW (mixtures of β - and ε -)

4 结 论

(1) 通过详细对比 (α -、 β -、 γ -、 ε -) HNIW 的拉曼光谱图, 发现在 $300 \sim 270 \text{ cm}^{-1}$ 区域, α -、 β -和 γ -每个晶型吸收峰独立性好, 且 ε -HNIW 在此区域没有吸收峰, 适合做定量分析。

(2) 通过配制一系列不同配比的 (β -、 ε -) HNIW 混合物, 将 β -HNIW 浓度对 (β -、 ε -) HNIW 特征峰相对强度作图, 得到相关系数 $R = 0.9995$ 的直线, 标准偏差 $SD = 0.0158$, 线性关系良好, 可用于定量分析 ε -HNIW 中的 β -晶型的含量。

(3) 本方法适用于只有 β -和 ε -HNIW 晶体共存情况下的晶型纯度检测, 简单易行。同时为定量分析

ε -HNIW 中的 α -和 γ -晶型含量提供了借鉴。

参考文献:

- [1] Holtz E V, Ornellas D O, Foltz M F, et al. The solubility of ε -CL-20 in selected materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994 (19): 206–212.
- [2] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的远红外及激光拉曼光谱[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 144–145.
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. The FIR and LR spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 144–145.
- [3] NATO STANAG (Standardization Agreement) 4566, EXPLOSIVES: specifications for CL-20 [S]. NATO Military Agency for Standardization, NATO, 1110 Brussels, Belgium. 2004.
- [4] 高海燕, 张韞宏, 殷鹏刚. 六硝基六氮杂异伍兹烷的 ε 与 γ 型混合物的定量分析[J]. 火炸药学报, 2002(2): 62–63.
GAO Hai-yan, ZHANG Yun-hong, YIN Peng-gang. Quantitative analysis of mixture of ε -HNIW and γ -HNIW[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002(2): 62–63.
- [5] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 37.
- OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. *High Energy Density Compounds* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 37.
- [6] CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, LI Li-jie. Quantitative determination of ε -phase in polymorphic HNIW using X-ray diffraction patterns[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(6): 467–471.
- [7] 方萍, 何迈, 谢云龙. γ - Al_2O_3 高温相变的 XRD 和 Raman 光谱比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2039–2042.
FANG Ping, HE Mai, XIE Yun-long. XRD and raman spectroscopic comparative study on phase transformation of γ - Al_2O_3 at high temperature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(11): 2039–2042.
- [8] McNesby K L, Wolfe J E, Morris J B, et al. Fourier Transform Raman Spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations[J]. *Raman Spectrosc.* 1994, 25: 75–87.
- [9] Goede P, Latypov N V, Östmark H. Fourier transform Raman spectroscopy of the four crystallographic phases of α -, β -, γ - and ε -2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.05, 9.03, 11]dodecane (HNIW, CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 205–208.
- [10] 郑顺旋. 激光拉曼光谱学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

Quantitative Analysis of Mixtures of β -HNIW and ε -HNIW by Fourier Transform Raman Spectroscopy

MENG Zheng^{1,2}, WEI Hong-yuan¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: A method for detecting the content of β -polymorph in ε -HNIW by Fourier Transform Raman (FT-Raman) spectroscopy was developed. By analyzing the FT-Raman spectra of the four HNIW polymorphs (α -, β -, γ - and ε -), the peaks within 300–270 cm^{-1} spectral region were used as the quantitative basis of purity detection for ε -HNIW. A series of different (β -, ε -)HNIW mixtures were prepared. The working curves were plotted by analyzing FT-Raman spectroscopy of the mixtures. There is linear relationship between the relative peak height of (β -, ε -)HNIW mixtures and the content of β -HNIW at 282.60 cm^{-1} . The correlation coefficient was 0.9995 and the standard deviation was 0.0158.

Key words: chemical engineering; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); polymorph; quantitative analysis

CLC number: Tj55; O657

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.021