

文章编号: 1006-9941(2011)04-0384-04

## HPLC-TOFMS 测定 NG/TEGDN 中的丙三醇二硝酸酯

聂海英, 马新刚, 张劲民

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄樊 443001)

**摘要:** 应用高效液相色谱飞行时间质谱联用技术(HPLC-TOFMS)测定了丙三醇三硝酸酯(NG)/二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)混合硝酸酯中的杂质丙三醇二硝酸酯。色谱条件为 Gemini5 $\mu$ C-18 色谱柱、55/45(V/V)的甲醇/水流动相;质谱采集模式为电喷雾源负离子方式。结果表明:丙三醇二硝酸酯来源于 NG,它存在 1,3-丙三醇二硝酸酯和 1,2-丙三醇二硝酸酯两种异构体;定量测定方法变异系数分别为 0.021%和 0.056%,方法精密度能够满足不同丙三醇二硝酸酯含量测定要求。

**关键词:** 分析化学;液相色谱(HPLC);飞行时间质谱(TOFMS);电喷雾离子源(ESI);NG/TEGDN 混合硝酸酯;丙三醇二硝酸酯  
**中图分类号:** TJ55;O65 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.007

### 1 引言

丙三醇三硝酸酯(NG)/二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)混合硝酸酯是 NEPE 粘合剂的重要组成部分,其杂质种类与含量直接影响装药安全性和推进剂的性能。NG/TEGDN 生产过程中产生的杂质丙三醇二硝酸酯<sup>[1]</sup>含量过高,一方面将大量消耗固化剂,使固化参数调控技术失效;另一方面,小分子醇的存在将使推进剂中所形成的高分子网络存在更多缺陷,严重影响推进剂的力学性能,因此有必要对其中的丙三醇二硝酸酯进行质量监测。

在没有标样的情况下,混合物中的组分通常采用色谱质谱联用技术测定。硝酸酯类化合物由于高温易于分解,采用气质联用技术得不到分子离子峰,较难准确定性,而电喷雾(ESI)液相色谱质谱联用技术能够测定此类热不稳定化合物<sup>[2-5]</sup>。文献[6]曾采用高效液相色谱法(HPLC)测定了 NEPE 粘合剂中混合硝酸酯 NG/TEGDN 和 NG/BTTN(丁三醇三硝酸酯)的含量,采用液质联用低分辨的四极杆质谱研究了硝基化合物的电离规律<sup>[2-4]</sup>,但丙三醇二硝酸酯的测定并未涉及。与四极杆质谱相比,飞行时间质谱仪为高分辨质谱,能够提供目标物的精确质量,据此更易于区别分子量接近而元素组成不同的化合物,更利于确认元素组成和

分子结构<sup>[7-9]</sup>,因此,采用高效液相色谱-二极管阵列紫外检测器(PDA)-电喷雾(ESI)-飞行时间质谱仪(TOFMS)能够在无法获取丙三醇二硝酸酯标样的情况下,根据 HPLC 提供的保留时间和 PDA 提供的官能团紫外吸收波长,结合 ESI-TOFMS 提供的精确分子量,确认杂质,同时根据 HPLC 提供的峰面积信息进行定量分析,为硝酸酯的质量控制及推进剂的研制提供技术支持。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器

Waters 公司高效液相色谱飞行时间质谱联用仪(LCT)。

#### 2.2 测试条件

##### 2.2.1 色谱条件

Gemini5 $\mu$ C-18 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm),流动相为 55/45(V/V)的甲醇/水,流速为 1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>,进样量为 10  $\mu$ L,二极管阵列紫外检测器 PDA996,扫描范围为 200~800 nm,检测波长为 230 nm;PDA 后分流。

##### 2.2.2 质谱条件

ESI 源负离子模式采集数据,采集范围 m/z 为 100~800 Da,毛细电压为 1000 V,源温为 100  $^{\circ}$ C,去溶剂化温度为 120  $^{\circ}$ C,孔电压为 10 V,提取孔电压为 5.0 V,RF lens 为 300 V,电离能为 36 V,雾化气流量为 200 L $\cdot$ h<sup>-1</sup>。

收稿日期:2010-09-02;修回日期:2010-11-28

作者简介:聂海英(1975-),女,硕士,高工,主要研究方向为固体推进剂及其原材料理化性能表征。e-mail:niehaiying@yahoo.com.cn

### 3 结果与讨论

#### 3.1 色谱条件的选择

采用 Gemini5 $\mu$ C-18 色谱柱以及文献报道的 DE613 柱和 YWGC18 柱<sup>[6]</sup>, 甲醇、乙腈及其与水不同比例混合溶剂作为流动相进行实验, 结果表明: 只有 Gemini5 $\mu$ C-18 色谱柱、流动相为 55/45 (V/V) 的甲醇/水, 才能使 NG、TEGDN 与各杂质分离效果好, 分离色谱图如图 1 所示。因此, 选用 Gemini5 $\mu$ C-18 色谱柱、流动相为 55/45 (V/V) 的甲醇/水作为分离条件。

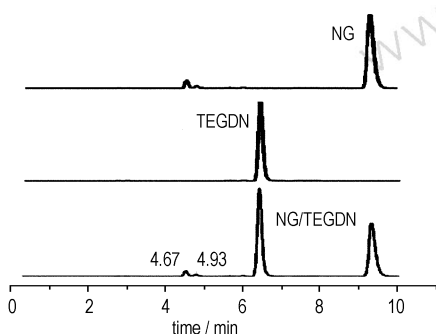


图 1 NG/TEGDN 与 NG 和 TEGDN 的色谱图

Fig. 1 The HPLC chromatogram of NG/TEGDN compared with NG and TEGDN

#### 3.2 质谱条件的选择

对于硝酸酯类化合物来说, 体系中易产生  $[M + NO_3]^-$ 、 $[M - H + NO_2]^-$  和  $[M + NO_2]^-$  等加合负离子<sup>[2-3]</sup>; 在 ESI 的负离子模式下, 质谱系统中如果存在氯离子, 还易于获取  $[M + ^{35}Cl]^-$  和  $[M + ^{37}Cl]^-$  等带负电离子的质谱信号, 结合同位素丰度信息, 利于谱图解析。此外, ESI 的干扰较少, 使得质谱的本底较小, 便于获取较好的质谱信息。因此选用 ESI 测定混合硝酸酯中的丙三醇二硝酸酯杂质。

#### 3.3 混合硝酸酯中丙三醇二硝酸酯的确认

图 1 还给出了 NG、TEGDN 单一组分的色谱图。由图 1 可知, 在混合硝酸酯 NG/TEGDN 色谱图中 6.7 min 处和 9.8 min 处的色谱峰出峰时间分别与 TEGDN 和 NG 相同, 根据保留时间对比法以及相应色谱峰的紫外图, 确认保留时间 6.7 min 处和 9.8 min 处的色谱峰分别对应于 TEGDN 和 NG; 在 4.67 min、4.93 min 处的色谱峰分别对应于单一组分 NG 中杂质的出峰位置, 说明杂质来源于 NG。由于在 PDA 扫描的 200~800 nm 范围内其紫外吸收与 NG 和 TEGDN 相似, 因此杂质可能为硝酸酯类化合物。为了进一步确

认杂质, 图 2 和图 3 分别给出了对应于 4.67 min 和 4.93 min 色谱峰的质谱图。对其质谱图进行解析, 所计算的元素组成和推断出的分子式信息列于表 1。

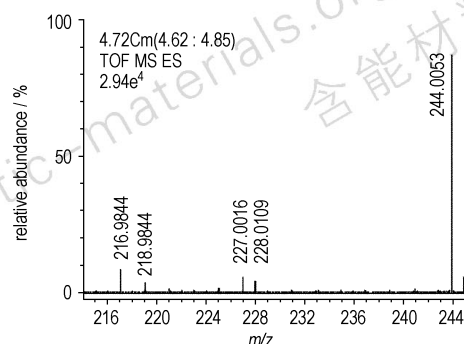


图 2 4.67 min 处色谱峰对应的质谱图

Fig. 2 Mass spectra responding to the HPLC peak at 4.67 min

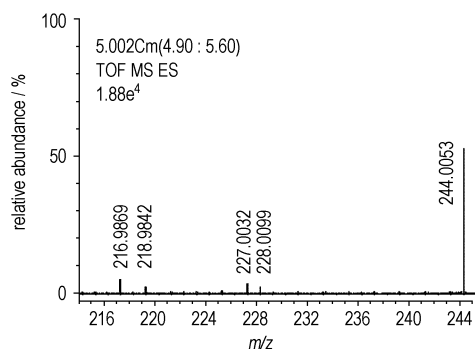


图 3 4.93 min 处色谱峰对应的质谱图

Fig. 3 Mass spectra responding to the HPLC peak at 4.93 min

由表 1 可知, 分子量测定值与理论值最大误差仅为 1.0 mDa, 相对标准偏差均小于  $5 \times 10^{-6}$ , 因此确定这两个杂质元素组成均为  $C_3H_6O_7N_2$ , 应为同分异构体; 结合质谱电离特点和 NG 生产工艺可判定: 杂质为 NG 生产过程中产生的丙三醇二硝酸酯(甘油二硝酸酯)。这两种异构物中, 1,3-丙三醇二硝酸酯(即  $\alpha'$  型甘油二硝酸酯<sup>[1]</sup>)的空间位阻相对较小, 在甘油二硝酸酯中为主要产物<sup>[1]</sup>, 在 NG 和混合硝酸酯 NG/TEGDN 中的比例会高一些; 1,2-丙三醇二硝酸酯(即  $\beta'$  型甘油二硝酸酯<sup>[1]</sup>)空间位阻较大, 含量相对较小, 在甘油二硝酸酯中为次要产物。结合图 2, 综合判断: 4.65 min 处的目标物峰面积相对较大, 含量较高, 应为 1,3-丙三醇二硝酸酯; 4.92 min 处含量较低, 应为 1,2-丙三醇二硝酸酯。

#### 3.4 混合硝酸酯中丙三醇二硝酸酯的定量测定

由于丙三醇二硝酸酯的紫外吸收与 NG 和 TEGDN 的紫外吸收相似, 在没有标样的情况下, 可以采用归一化法反映组成含量, 表 2 和表 3 分别给出了丙三醇二硝酸酯的精密度和不同批号样品的数据。

表 1 4.67 min 和 4.93 min 处液相色谱峰对应的质谱图归属

Table 1 MS data responding to the HPLC peaks at 4.67 min and 4.93 min

peak	$t_R$ / min	molecule weight		ions	empirical formula	error		identified compound
		measured	calculated			mDa	$10^{-6}$	
1	4.67	244.0053	244.0053	$[M + NO_3]^-$	$C_3H_6N_3O_{10}$	0	0	$C_3H_6O_7N_2$
		228.0109	228.0108	$[M + NO_2]^-$	$C_3H_6N_3O_9$	0.1	0.44	
		227.0016	227.0026	$[M - H + NO_2]^-$	$C_3H_5N_3O_9$	-1	-4.4	
		218.9844	218.9834	$[M + ^{37}Cl]^-$	$C_3H_6N_2O_7^{37}Cl$	1.0	4.6	
		216.9844	216.9854	$[M + ^{35}Cl]^-$	$C_3H_6N_2O_7^{35}Cl$	-1.0	-4.6	
2	4.93	244.0053	244.0053	$[M + NO_3]^-$	$C_3H_6N_3O_{10}$	0	0	$C_3H_6O_7N_2$
		228.0099	228.0108	$[M + NO_2]^-$	$C_3H_6N_3O_9$	-0.9	-3.9	
		227.0032	227.0026	$[M - H + NO_2]^-$	$C_3H_5N_3O_9$	0.6	2.6	
		218.9842	218.9834	$[M + ^{37}Cl]^-$	$C_3H_6N_2O_7^{37}Cl$	0.8	3.7	
		216.9859	216.9854	$[M + ^{35}Cl]^-$	$C_3H_6N_2O_7^{35}Cl$	0.5	2.3	

表 2 1,3-丙三醇二硝酸酯和 1,2-丙三醇二硝酸酯含量测定方法精密度

Table 2 Precision of the methods for determination of propanetriol dinitrate by HPLC-PDA

compound	content						average	SD	RSD
	%								
1,3-propanetriol dinitrate	0.38	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.008	2.1
1,2-propanetriol dinitrate	0.2	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.01	5.6

Note: SD, RSD is standard deviation, deviation coefficients respectively.

表 3 不同批号混合硝酸酯 NG/TEGDN 中的丙三醇二硝酸酯杂质含量

Table 3 Contents of propanetriol dinitrate in different co-nitrate NG/TEGDN

No.	1,3-propanetriol dinitrate	1,2-propanetriol dinitrate	total propanetriol dinitrate
1	0.36	0.18	0.54
2	2.60	0.70	3.30
3	1.12	0.29	1.41
4	0.82	0.28	1.1
5	0.37	0.17	0.54
6	2.73	0.89	3.62
7	0.86	0.26	1.12
8	0.84	0.26	1.10

由表 2 可知: 测定 1,3-丙三醇二硝酸酯方法的标准偏差为 0.008%, 变异系数为 2.1%, 测定 1,2-丙三醇二硝酸酯方法的标准偏差为 0.01%, 变异系数为 5.6%, 测定结果重现性好, 反映出方法的精密度好。

由表 3 可知: 不同批号丙三醇二硝酸酯的含量存在差别, 说明方法能够区别不同批号样品质量, 方法的适用性能够满足测定要求。

## 4 结 论

(1) 飞行时间质谱测得目标物的准确分子量与理论分子量最大误差仅为 1.0 mDa, 相对标准偏差小于  $5 \times 10^{-6}$ , 确定这两个化合物元素组成均为  $C_3H_6O_7N_2$ , 结合 NG 的生产工艺和两种异构体由于空间位阻缘故而生成的难易程度, 确认杂质分别为 1,3-丙三醇二硝酸酯和 1,2-丙三醇二硝酸酯。

(2) 测定 1,3-丙三醇二硝酸酯含量的方法标准偏差为 0.008%, 变异系数为 2.1%, 测定 1,2-丙三醇二硝酸酯含量的方法标准偏差为 0.01%, 变异系数为 5.6%。方法的精密度和适用性均能满足测试要求。

### 参考文献:

- [1] 武超宇. 硝化甘油化学工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982: 35-36.  
WU Chao-yu. Chemical Technology of Nitroglycerine [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1982: 35-36.
- [2] 张敏, 孙莉霞, 陈智群. BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 165-167.  
ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. API-ESI-HPLC-MS analysis of the mixture of BTTN and NG [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2004, 12(3): 165-167.

- [3] 张敏,孙莉霞,陈智群. RDX 与 HMX 的大气压电喷雾电离质谱研究[J]. 火炸药学报,2006,29(1): 77-80.  
ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. Analysis of the mixture of RDX and HMX by the HPLC-ESI-MS[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(1): 77-80.
- [4] Bruins A P. Analysis is of explosives by LC/MS[C]//Proceedings of the International Symposium of the Analysis and Detection of Explosives. 1983: 227-234.
- [5] Yinon J, Hwang D G. High-performance liquid chromatography-mass spectrometry of explosives [J]. *J Chromatography*, 1983, 268(1): 45-53.
- [6] 程福银. 近红外光谱在复合固体推进剂快速分析中的应用研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学,2008.  
CHEN Fu-yin. Application studies on rapid analysis of composite solid propellant by NIR spectroscopy [D]. Changsha: National University of Defense Technology,2008.
- [7] 于文佳,何坚,沈金灿,等. 高分辨率电喷雾飞行时间质谱测定丹参脂溶性组分[J]. 高等学校化学学报,2003,24(4): 621-623.  
YU Wen-jia, HE Jian, SHEN Jin-can, et al. Determination of fat soluble components in danshen by high-resolution electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chemical Research In Chinese Universities*,2003,24(4): 621-623.
- [8] 王凌,刘劼,黎先春,等. 高效液相色谱与飞行时间质谱联用技术研究甲基对硫磷的细菌降解产物[J]. 分析化学,2006,34(8): 1058-1062.  
WANG Ling, LIU Jie, LI Xian-chun, et al. Identification of biodegradation products of methyl parathion in aqueous environment by high performance liquid chromatography/mass spectrometry with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*,2006,34(8): 1058-1062.
- [9] 储晓刚,雍炜,凌云,等. 高效液相色谱-飞行时间质谱法筛查大豆中残留的多种除草剂和杀虫剂[J]. 色谱,2007,25(6): 907-916.  
CHU Xiao-gang, YONG Wei, LING Yun, et al. Screening method for multiherbicide and insecticide residues in soybeans using high performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*,2007,25(6): 907-916.

## Determination of Propanetriol Dinitrate in NG/TEGDN by HPLC-TOFMS

NIE Hai-ying, MA Xin-gang, ZHANG Jin-min

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CAS, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** The impurities of propanetriol dinitrate in nitroglycerin (NG)/dinitroglycol (TEGDN) were determined by liquid chromatography photodiode array detection/electrospray ionization time of flight spectromass (HPLC-TOFMS), and the experimental conditions were as follows: Gemini5 $\mu$ C-18 (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m) column, mobile phase of 55% methanol and 45% water, and the negative mode of electrospray-ion (ESI) source. Results show that the impurities is from NG, and are 1,3-propanetriol dinitrate and 1,2-propanetriol dinitrate. The deviation coefficient of variation for their quantities was 0.021% and 0.056%, respectively. The precision satisfy the application for distinguishing the content difference of propanetriol dinitrate in different NG/TEGDN.

**Key words:** analytical chemistry; liquid chromatography (HPLC); flight spectromass (TOFMS); electrospray ion source (ESI); NG/TEGDN co-nitrate; propanetriol dinitrate

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.007