

文章编号: 1006-9941(2012)05-0650-03

离子色谱法检测 DNTF 中痕量阴阳离子残留

薛敏¹, 钟旭¹, 孟子晖¹, 陈智群², 徐敏², 贾琳², 张皋²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所分析测试部, 西安 710065)

摘要: 利用离子色谱技术建立了新型单质炸药 3,4-二硝基呋咱 (DNTF) 中常见阴阳离子的分析方法, 对 DNTF 精制前后常见阴阳离子进行了定量分析, 粗品中阴阳离子含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为: Na^+ (53.3), Mg^{2+} (5.5), Ca^{2+} (32.4), HCOO^- (2.46), Cl^- (1.28), NO_2^- (12.8), NO_3^- (28.2)。

关键词: 分析化学; 3,4-二硝基呋咱; 痕量分析; 离子色谱

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.026

1 引言

3,4-二硝基呋咱 (DNTF) 是俄罗斯 N. D. Zelinsky 有机化学研究所合成的新一代高能量密度化合物^[1], DNTF 是一种白色结晶, 密度 $1.937 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 溶于丙酮, 醋酸, 浓硝酸, 不溶于水, 具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优点, 综合性能优于奥克托今 (HMX), 接近于 CL-20, 具有广阔的应用前景, 已成为当前高能量密度材料的研究重点^[2-4]。2002 年西安近代化学研究所所以丙二腈、亚硝酸钠、盐酸羟胺及盐酸为起始原料经三步反应首次在国内合成了 DNTF, 该方法合成危险性小、工艺简单、稳定性好^[5]。但国内外目前关于 DNTF 的研究多集中于合成及应用方面^[6-8]。

单质炸药工业品经过溶剂热过滤、水煮洗和溶剂多次重结晶精制后残存的无机杂质一般为惰性无机杂质, 多为无机盐等, 这些杂质的存在往往会影响单质炸药的稳定性, 阻碍其在弹药中的应用。刘红妮等^[9]虽建立了 DNTF 的高效液相色谱 (HPLC) 分析方法, 可有效分离分析 DNTF 及其副产物 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3'-基)氧化呋咱 (DATF) 等, 但目前关于 DNTF 中各类无机离子含量的测定尚未见报导。离子色谱目前已发展成为多种离子分离和检测手段, 是兼有灵敏、快速、选择性佳以及能同时测定多种离子的先进仪器分析方法^[10-12]。其分离机理主要基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之

间进行的可逆交换, 依据这些离子对吸附剂有不同的亲和力而被分离, 可用于亲水性阴、阳离子的分离。已有离子色谱检测硝胺、氯酸盐和黑火药爆炸残留物中阴阳离子的报导^[10], 本研究则首次利用离子色谱技术分析了 DNTF 粗品和精制品中各种离子的含量, 为建立 DNTF 的质量标准奠定了基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

样品: DNTF 粗品和精制品均由 204 所提供, 精制品由粗品在丙酮-水混合溶剂中反复重结晶得到。其余化学品均由北京化学试剂公司提供。

阳离子分析, ICS 900 (Dionex 中国有限公司), IonPac CS12A 分析柱, $250 \times 5 \text{ mm}$, IonPac CG12A 保护柱, $50 \times 5 \text{ mm}$, 抑制器: CSRS300 4 mm, 自循环模式; 淋洗液 20 mM MSA, 等度淋洗 1.0 mL/min; 自动进样 100 μL 。阴离子分析, IonPac AS22 分析柱, $250 \times 5 \text{ mm}$; IonPac AG22 保护柱, $50 \times 5 \text{ mm}$; 抑制器: ASRS300 4 mm, 自循环模式; 淋洗液 4.5 mM Na_2CO_3 /1.4 mM NaHCO_3 等度淋洗, 1.0 mL/min; 自动进样, 100 μL 。氰根的分析: ICS 3000 离子色谱, IonPac AS7 分析柱, $250 \times 4 \text{ mm}$, 脉冲安培检测, Ag/AgCl 参比模式, Ag 工作电极, 淋洗液 100 mmol/L NaOH /500 mmol/L NaOAc /0.5% 乙二胺, 等度淋洗, 流速 1.0 mL/min。

2.2 实验过程

样品前处理: 用于离子色谱的试样溶液必须是游

收稿日期: 2012-02-29; 修回日期: 2012-03-15

作者简介: 薛敏 (1973-), 女, 讲师, 主要从事材料制备及色谱分析研究。

通讯联系人: 孟子晖 (1970-), 副教授。e-mail: m-zihui@yahoo.com

离子的水溶液,同时样品前处理时不能带入待测的离子,准确称取 0.1000 g(精确至 0.0001 g)样品于 10 mL 超纯水中,涡旋振荡混匀,超声提取 30 min,于 3000 r·min⁻¹离心 5 min,取上清液依次经 0.22 μm 尼龙膜、OnGuard II RP 柱处理,弃去初始 3 mL 流出液,收集随后的流出液进样分析。

氰根的样品前处理:准确称取 0.1000 g(精确至 0.0001 g)样品于 10 mL 10 g/L 氢氧化钠溶液中,涡旋振荡混匀,超声提取 30 min,于 3000 r 离心 5 min,取上清液依次经 0.22 μm 尼龙膜、OnGuard II RP 柱(2.5 cc)处理,弃去初始 6 mL 流出液,收集随后的流出液进样分析。

3 结果与讨论

去离子水未检出各种离子。常见阳离子和阴离子标样谱图如图 1 和图 2 所示。可见所选择的色谱条件可很好地分离各种常见阴阳离子。各离子线性范围: HCOO⁻(0.01~1.0 mg/L)、Cl⁻(0.04~4.0 mg/L)、NO₂⁻(0.01~1.0 mg/L)、Br⁻(0.2~20.0 mg/L)、NO₃⁻(0.05~5.0 mg/L)、Na⁺(0.017~1.0 mg/L)、Mg²⁺(0.01~1.25 mg/L)、Ca²⁺(0.01~2.5 mg/L); 检测限: HCOO⁻(0.005 mg/L)、Cl⁻(0.002 mg/L)、NO₂⁻(0.005 mg/L)、Br⁻(0.01 mg/L)、NO₃⁻(0.005 mg/L)、Na⁺(0.002 mg/L)、Mg²⁺(0.01 mg/L)、Ca²⁺(0.01 mg/L); 回收率保持在 80% 以上。

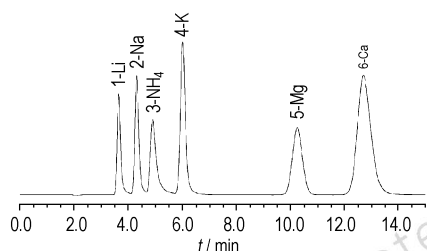


图 1 常见阳离子标样色谱图

Fig. 1 Standard chromatogram of common cations

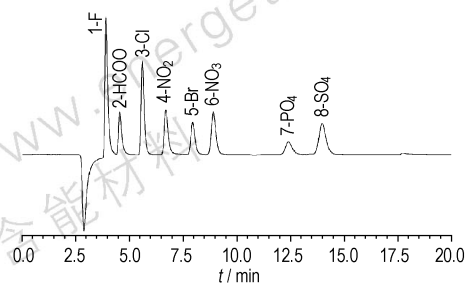


图 2 常见阴离子标样色谱图

Fig. 2 Standard chromatogram of common anions

DNTF 粗品和精制品中阳离子和阴离子色谱图如图 3 和图 4 所示,定量分析结果见表 1。由样品信息可知,钠盐为可溶性盐,镁盐和钙盐可能以沉淀物形式存在,故实验分别采用超纯水和不同浓度的甲基磺酸(浓度依次为 1, 5, 10 mmol/L)超声提取。甲酸盐、氯化物、硝酸盐、亚硝酸盐均为可溶性盐,在超声条件下,超纯水即可快速溶出样品中待测阴离子。为保护色谱柱,延长使用寿命,用 OnGuard II RP 柱去除提取液中可能存在的大分子物质后再进样分析。检测结果看出,粗品中检出 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺, 经过提纯后,各离子浓度显著降低,精制品中已不能检出 Mg²⁺、NH₄⁺, 而 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的含量则降低了两个数量级。粗品可检出 HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 等,但精制后 Cl⁻ 后检不出来, HCOO⁻ 含量接近检测限,误差较大。NO₂⁻、NO₃⁻ 含量均有显著降低,纯化效果显著。

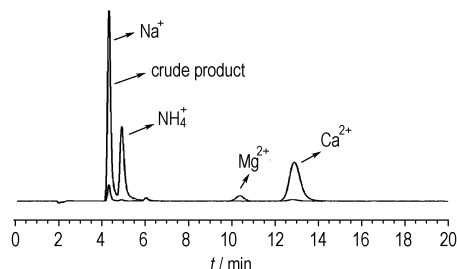


图 3 DNTF 粗品和精制品中阳离子对比色谱图

Fig. 3 Chromatograms of cations in DNTF crude and refined products

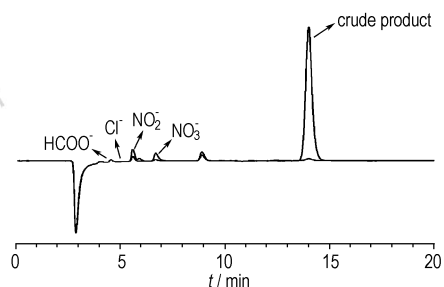


图 4 DNTF 粗品和精制品中阴离子对比色谱图

Fig. 4 Chromatograms of anions in DNTF crude and refined products

表 1 阴阳离子检测结果 (N=12)

Table 1 Anion and cation content in the test (N=12)

DNTF	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Refinings/μg·g ⁻¹	0.1593	-	0.2758	1.16	-	3.8	1.34
SD	0.0110	-	0.0199	17.3	-	1.37	0.09
Crudes/μg·g ⁻¹	53.3	5.5	32.4	2.46	1.28	12.8	28.2
SD	1.16	0.12	0.95	10.7	101	5.00	3.02

Note: “-” means undetected.

氰根的电导响应值较低, 不适宜用电导检测器检测, 而氰根容易与银离子络合, 因此采用电化学检测器具有较好的灵敏度和较高响应值。相较于电导检测而言, 安培检测操作稍显繁琐, 操作要求更高。氰根属于弱酸, 不太稳定, 只在碱性条件下才能稳定, 因此常采用碱性提取液进行提取, 然后在碱性淋洗液条件下进行分离检测。其粗品和精制品色谱图如图 5 所示, 重结晶后 CN^- 的浓度由 $16.13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $2.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 纯化效果显著。安培检测法具有电位波形的特殊选择性, 因此样品中其它共存基体对氰根测定基本没有干扰。为避免样品中有机成分污染色谱柱, 使用 OnGuard IIRP 柱对样品进行前处理, 可有效吸附 DNTF 粗产品中黄色有机杂质。

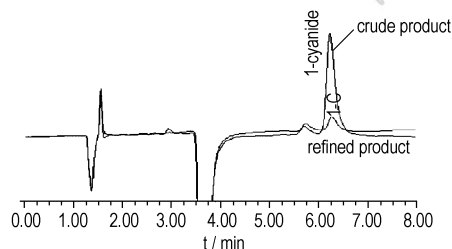


图 5 DNTF 粗品和精制品中 CN^- 对比色谱图

Fig. 5 Chromatograms of CN^- in DNTF crude and refined products

4 结 论

离子色谱技术可对单质炸药中无机离子残留进行准确的定性和定量分析, DNTF 粗品中含有的 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCCO^- , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- 等精制后含量有显著降低。

参考文献:

- [1] Aleksei B Sheremetev. Chemistry of furazans fused to five membered rings[J]. *Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 371–384.
- [2] 周彦水, 王伯周, 周诚, 等. 3,4-双(4'-叠氮基呋唑-3'-基)氧化呋喃合成、表征与晶体结构研究[J]. *有机化学*, 2010, 30(7): 1044–1050.

- ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, et al. Synthesis characterization and crystal structure study on 3, 4-bis(4'-azidofurazano-3'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(7): 1044–1050.
- [3] 罗义芬, 王伯周, 霍欢, 等. 3-氨基-4-氧化氰基呋唑捕获与表征[J]. *有机化学*, 2010, 30(3): 444–448.
LUO Yi-fen, WANG Bo-zhou, HUO Huan, et al. Capture and characterization of 3-amino-4-oxycyanofurazan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(3): 444–448.
- [4] 王伯周, 罗义芬, 周彦水, 等. 3-氨基-4-偕氨基呋基呋唑合成及反应历程研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 674–677.
WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, ZHOU Yan-shui, et al. Reaction mechanism studies on synthesis of 3-amino-4-amidoximofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 17(6): 674–677.
- [5] 胡焕性, 覃光明, 张志忠. 3, 4-二硝基呋基氧化呋唑炸药, CN: 02101092. 7, 2002.
- [6] 郑伟, 王江宁, 韩芳, 等. DNTF-CMDB 推进剂的化学安定性[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 10–13.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, HAN Fang, et al. Chemical stability of CMDB propellants containing DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 10–13.
- [7] 赵风起, 陈沛, 罗阳. 3,4-二硝基呋基氧化呋唑 (DNTF) 的改性双基推进剂[J]. *推进技术*, 2004, 25(6): 570–572.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(6): 570–572.
- [8] 胡焕性, 张志忠, 赵风起, 等. 高能密度材料 3,4-二硝基呋基氧化呋唑性能及应用研究[J]. *兵工学报*, 2004, 25(2): 155–158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHANG Feng-qi, et al. A Study on the Properties and Application of High Energy Density Material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155–158.
- [9] 刘红妮, 王克勇, 杨彩宁, 等. 高效液相色谱法测定 DNTF 纯度[J]. *化学分析计量*, 2010, 19(1): 60–62.
LIU Hong-ni, WANG Ke-yong, YANG Cai-ning, et al. Determination of DNTF purity by high performance liquid chromatography [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2010, 19(1): 60–62.
- [10] 裴茂清, 郭海荣. 离子色谱在无机炸药分析中的应用[J]. *刑事技术*, 2005, 6: 13–14.
- [11] Lenhoff Abraham M. Protein adsorption and transport in polymer-functionalized ion-exchangers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218, 8748.
- [12] Jenke Dennis. Application of Ion chromatography in pharmaceutical and drug analysis [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2011, 49(7): 524–539.

Determination of Ionic Residues in 3,4-Dinitrofurazan by Ionic Chromatography

XUE Min¹, ZHONG Xu¹, MENG Zi-hui¹, CHEN Zhi-qun², XU Min², JIA Lin², ZHANG Gao²

(1. School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Analysis, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The analytical method of trace ionic impurities in 3,4-Dinitrofurazan (DNTF) was established using ion chromatography considering their significant effect up on the quantity control in this explosive preparation process. Precise quantitative determination of anions and cations existing in DNTF with and without refining had been performed. The concentrations of Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCCO^- , Cl^- , NO_2^- , and NO_3^- in crude sample are 53.3, 5.5, 32.4, 2.46, 1.28, 12.8, 28.2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, while those of the corresponding ions were obviously reduced after the product was refined.

Key words: analytical chemistry; 3,4-dinitrofurazan; trace analysis; ion chromatography

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.026