

文章编号: 1006-9941(2015)03-0279-06

某些火炸药色谱分析中的样品前处理技术

贾林, 张皋, 张林军, 张冬梅, 杜姣姣, 王琼, 杨彩宁, 任春燕

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用色谱法分析火炸药样品时, 首先要将待测物从固体基质中萃取到溶剂中。传统的火炸药样品前处理方法, 如: 索式提取(SE)法、溶剂溶解水沉淀(SDWP)法, 所需时间太长, 不能满足现代快速检测的需求。本研究考察了超声辅助萃取(UAE)、开放式聚焦微波辅助萃取(MAE)、加压加热萃取(PLE)对某些火炸药的萃取效果。结果表明, MAE、PLE 需选择不溶解硝化棉(NC)仅溶解待测物的萃取溶剂。UAE、MAE、PLE 比 SE、SDWP 萃取时间短。UAE 适用于以非 NC 聚合物作粘合剂的疏松质地的火炸药样品的萃取。MAE 由于硝化甘油(NG)在常压下加热后挥发明显, 限制了较高萃取温度的使用, 即限制了微波的作用, 萃取效率相对于昂贵仪器的性价比不高。PLE 可抑制 NG 的挥发和分解, 对包括黑索今(RDX)在内的待测物有很强的溶解能力, 有萃取效率高、适用面广的优点, 缺点是运行成本较高。

关键词: 萃取; 色谱法; 硝化甘油; 硝化棉; 黑索今(RDX)**中图分类号:** TJ55; O65**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.015

1 引言

火炸药一般分为混合炸药、发射药、固体推进剂, 随着军事需求和科技进步, 它们在组成上均朝由粘合剂、高能添加剂和性能调节剂组成的复合型含能材料方向发展。这些复杂基体中小分子有机组分的分析检测采用色谱法, 需先进行前处理——将待测物从固体基质中转移到萃取溶剂中, 制备成试样溶液, 然后用色谱法进行检测。由于火炸药样品的特殊性, 在前处理时一般会遇到如下问题:

(1) 硝化棉(NC)是火炸药中最早使用的含能聚合物, 目前仍是发射药和双基推进剂的主要粘合剂^[1-3], 作为基体和骨架使其它组分粘结在一起, 从而使火药保持一定的几何形状和良好的力学性能。NC 分子量为 $(0.42 \sim 0.78) \times 10^8$, 是物理和化学性质非常不均一的线性聚合物, 在样品中处于物理交联状态。有些溶剂根本不溶 NC, 有些溶剂(如丙酮)可以缓慢溶解全部 NC, 有些只能溶解一定分子量或硝化度范围的 NC。样品前处理时的理想状态是让粘合剂基体有限溶胀, 而待测物顺势溶解到萃取液中。但目前没

有一种市售溶剂能很好有限溶胀 NC 且萃取待测物, 因此非常容易出现“萃取不完全”或“过萃取”现象, 前者是部分待测物被 NC 包裹没有萃取完全, 后者是 NC 溶解进试样溶液堵塞色谱仪。虽然物理交联的 NC 在不良溶剂中加热后, 弯曲缠绕的 NC 分子会舒展, 但很多含能组分对热刺激敏感, 容易分解, 所以采取加热方法使 NC 有限溶胀要非常慎重。

(2) 硝化甘油(NG)广泛用在发射药和推进剂中^[2], 常压下 NG 受热后明显挥发引起质量损失甚至超过分解损失, 温度越高挥发越快^[4]。本课题组将液态 NG 在 60 °C 敞口放置 10 d, 因挥发导致的质量损失高达 6%。

(3) 黑索今(RDX)作为第三代含能物质越来越多地应用于火炸药产品中^[5-7], 它比其它待测组分溶解性差, 且不象 NG、II 号中定剂(C₂)等组分与 NC 的溶解性相差那么大, 限制了萃取溶剂的选择范围。

从以上火炸药样品的特点可以看出, 同时含 NC、RDX、NG 的火炸药样品的前处理矛盾最突出, 含 NC、NG 的样品次之, 不含 NC 的 RDX 混合炸药矛盾较少。目前一般用两种方式萃取 NC 基火药样品中的待测物除去 NC, 一是索式提取法(SE 法, 乙醚为萃取剂), 二是溶剂溶解水沉淀法(SDWP 法, NC 和待测物均被丙酮等良溶剂溶解, 再加一定量的水, 沉淀出 NC, 而包括 RDX 等在内的待测物留在萃取液

收稿日期: 2014-01-20; 修回日期: 2014-03-30

基金项目: 国家国防科技工业局“十一五”科研计划项目(Z092009T001)

作者简介: 贾林(1970-), 女, 高级工程师, 主要从事分析化学、环境适应性、老化性能研究。e-mail: 1169855351@qq.com

中)^[8-9]。这两种方法过长的操作时间有悖于快速检测的需求。

近年来,采用热、声、电、磁、力和微波场作用强化样品处理过程中传热和传质过程,加快样品的处理速度、提高处理效率的前处理技术得到了较快的发展。其中广泛用于民品研究、适合固体样品中常量组分萃取的现代超声辅助萃取(UAE)、开放式聚焦微波辅助萃取(MAE)、加压加热萃取(PLE)等场辅助萃取技术^[10-15],但因这些技术使用了较激烈的刺激源——超声波、微波、高压、高温,考虑到火炸药样品的危险性,较少用于火炸药样品的萃取。

火炸药在适当的外界能量作用下,自身能发生高速化学变化、放出大量热和气体,但在一定条件下是安全的,否则火炸药就无法生产、运输、储存。本研究选择了五个典型火炸药样品,分别用UAE、MAE、PLE进行萃取,然后进行检测。为表征萃取效果,同时用产品验收规范规定的传统的SE法或SDWP法制备试样溶液进行检测。以传统萃取方法检测结果作为理论值,检验新方法萃取效果。希望这些新方法能解决目前前处理时间过长的问题。

2 实验部分

2.1 样品

某PBX混合炸药:质地疏松,RDX、端羟基聚丁二烯(HPTB)等,用剪刀处理成不大于1 mm×5 mm×10 mm的小块。某双基发射药:质地密实,含NG、NC、C₂等,用玻片刮成花片。某三基发射药:质地密实,含硝基胍(NQ)、NG、NC、C₂等,用玻片刮成花片。某小粒发射药:质地密实,直径约1 mm,含NG、NC、C₂等。某推进剂:质地较密实,含RDX、NC、C₂等,用玻片刮成花片。

2.2 仪器与试剂

HS6150D BENCHTOP CLEANERS 超声波清洗仪,美国CEM公司STAR 2 开放式聚焦微波仪,美国Dionex 公司ASE200 萃取仪,美国Varian 公司Rrostar 高效液相色谱仪(HPLC)。

甲醇为色谱纯,水为二次水,其余试剂均为分析纯。

2.3 HPLC 操作条件

色谱柱 YWG C18(4.6 mm ×150 mm, 5 μm), 检测波长 210 nm, 流动相为甲醇+水=55+45(V+V)(测 RDX)或甲醇+水=75+25(V+V)(测 NQ、NG、C₂)。

2.4 制备试样溶液

UAE: 准确称取 PBX(0.5000±0.0100) g 于具塞三角烧瓶中,加入约 80 mL 丙酮超声 20 min(功率密度约为 0.2 W·cm⁻²)后取出,转移入 100 mL 容量瓶,加水定容,滤液即为试样溶液。制样时间约 0.5 h。

MAE: 准确称取双基药或三基药(0.1000±0.0050) g 于萃取罐中,加 75% 乙醇水溶液约 80 mL,放入 STAR 2 中 77 °C 萃取 45 min,放冷,转移到 100 mL 容量瓶中,用 75% 乙醇水溶液定容,滤液即为试样溶液。制样时间约 1.5 h。

PLE: 准确称取推进剂或小粒药(0.5000±0.0100) g 放入 11 mL 萃取池中,加入约 5 cm³ 干净沙子混匀,放入 ASE200 萃取仪中,以二氯甲烷为萃取液,1500psi(10342 kPa)、100 °C 静态萃取 10 min,用约 4 mL 二氯甲烷冲洗萃取残渣,氮气吹扫 30 s,共萃取 2 次(以上操作由仪器自动完成)。萃取结束后,将收集瓶取下,旋转蒸发仪除去二氯甲烷,用丙酮转移至 100 mL 容量瓶中并定容,摇匀即为试样溶液。制样时间约 1.5 h。

SE: 准确称取 (0.5000±0.0100) g 样品于 3# 滤杯中,放入索式提取器,底瓶加约 50 mL 提取剂,55 °C 进行提取。提取结束后,将含有提取物的底瓶在 55 °C 水浴上蒸去提取剂,用丙酮转移至 100 mL 容量瓶中并定容,摇匀即为试样溶液。制样时间与提取剂和待测组分有关。

SDWP: 准确称取 (0.5000±0.0100) g 样品于具塞锥形瓶中,加约 60 mL 丙酮,塞上瓶塞置磁力搅拌器上搅拌至完全溶解,逐滴加入 20 mL 水析出 NC,用(体积比 3:1)丙酮水转移入 100 mL 容量瓶中并定容,摇匀后静置 2 h,用 0.45 μm 的过滤头过滤上层清液,滤液为试样溶液。制样时间约 4.0 h。

3 结果与讨论

超声波、微波、高温、高压强度高时若直接作用于火炸药,有可能局部会转变成热能并积累最终导致火炸药分解,但在 UAE、MAE、PLE 场辅助萃取时,超声波、微波、压力、热的强度不高,且是少量样品浸泡在大量萃取剂中,产生的热量可以很快被周围的液体带走,故不会产生温度过高导致样品分解的后果,所以可以用于火炸药样品的萃取。

在处理 NC 基火药样品时,因 NC 在火炸药样品中处于物理交联状态,遇到良溶剂(如丙酮),表面会变为透明粘稠的胶状物,互相粘连贴在容器底部,不但

包裹住内部未溶解部分,阻碍样品的传质,还产生了阻尼效果,消弱了超声波、微波的作用。高温高压下良溶剂对 NC 的溶解能力非常强,但用 PLE 萃取时,从 ASE200 高温萃取池经管路输送到收集瓶的过程中,萃取液降温,会析出大量 NC 并阻塞管路。因此使用 UAE、MAE、PLE 进行 NC 基火炸药样品前处理时,不能选择 NC 的良溶剂,应以整个萃取过程完全不溶解 NC 仅溶解待测物为目的。

3.1 UAE 萃取

UAE 若用于 NC 基火药样品的萃取,因为不能选择 NC 的良溶剂,又因为没有通过加热的方式使 NC 大分子舒展溶胀,所以待测组分仍被 NC 禁固,超声波不能完全克服 NC 对溶剂和待测物的阻碍,溶剂很难与待测组分接触,曾试过 0.1 g 双基药超声 60 min, C₂ 萃取出不到 50%,故 UAE 不适合萃取 NC 基火药样品。

用 UAE 萃取呈化学交联的高分子 HTPB 做粘合剂基体的 PBX 炸药。选择能溶解 RDX 而不溶解 HTPB 的丙酮为萃取剂, UAE 法制备 7 份某 PBX 试样溶液,用 HPLC 分别检测 RDX 色谱峰面积。为表征 UAE 萃取效果,用该产品规范中规定的丙酮 SE 萃取 5 h 制备试样溶液,用同样方法检测 RDX 色谱峰面积,以 SE 制备的试样溶液作为理论值,将 UAE 法制备的试样溶液与理论值比较,按公式(1)计算 UAE 萃取效率 a_{UAE} , 为 99.6%, 101.2%, 101.6%, 100.0%, 100.4%, 101.2%, 100.8%。

$$a_{UAE} = \frac{A_{UAE}/m_{UAE}}{A_{SE}/m_{SE}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_{UAE} 、 A_{SE} 分别是 UAE 法、SE 法制备的试样溶液中 RDX 的色谱峰面积; m_{UAE} 、 m_{SE} 分别是 UAE 法、SE 法样品的称样量, g。

a_{UAE} 数据说明 UAE 与验收规范中规定的 SE 萃取效果相同,都能萃取完全,且时间仅为 0.5 h,明显短于 SE 法的 5 h。这是因为 HTPB 高聚物呈空间网状结构,在丙酮中有限溶胀,使得待测物很容易与萃取剂接触。将 UAE 萃取后残渣取出,用丙酮清洗 3 遍,自然晾干观察(见图 1),可以看出 HTPB 没有溶解,UAE 使 RDX 晶体颗粒从 HTPB 骨架上剥离。另外,因为 HTPB 没有被丙酮溶解,超声作用没有被阻碍,超声助溶效果明显强于磁力搅拌,故 UAE 萃取速度也明显快于验收规范中的另一种方法 SDWP 法(制样时间 4.0 h)。

从以上两个试验可以看出,UAE 适用于萃取不含 NC 的疏松质地的 PBX 炸药,具有经济、快速的优点,

也因此本研究未再考虑用相对来说仪器价格昂贵的 MAE、PLE 萃取这类样品。

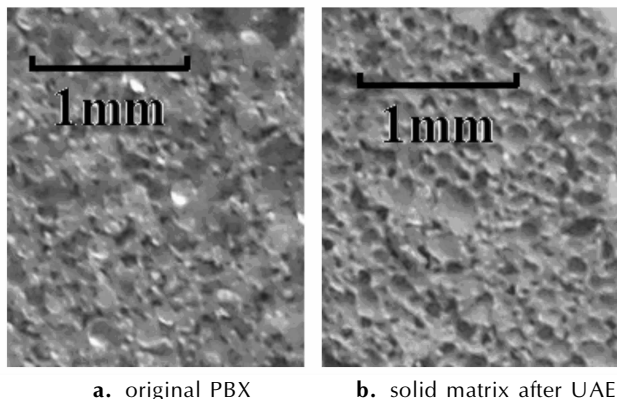


图 1 某 PBX 炸药 UAE 萃取前后照片

Fig. 1 Photos of a PBX explosive sample before-and-after UAE

3.2 MAE 萃取

3.2.1 MAE 萃取结果

用 MAE 制备双基药和三基药的试样溶液,用 HPLC 检测 NG、C₂、NQ 色谱峰面积。为表征萃取效果,同时用产品验收规范规定的 SDWP 萃取制备试样溶液,同样用 HPLC 检测目标物的色谱峰面积,以 SDWP 制备的试样溶液为理论值,将 MAE 法试样溶液与理论值比较,按公式(2)计算 MAE 萃取效率 a_{MAE} , 每种样品平行检测两次,结果见表 1。由表 1 可知,MAE 方法进行常规双基药和三基药的萃取,效果与 SDWP 相同,都能萃取完全。

$$a_{MAE} = \frac{A_{MAE}/m_{MAE}}{A_{SDWP}/m_{SDWP}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_{MAE} 、 A_{SDWP} 分别是 MAE 法、SDWP 法制备的试样溶液中待测物的色谱峰面积; m_{MAE} 、 m_{SDWP} 分别是 MAE 法、SDWP 法制备试样溶液时的称样量, g。

表 1 按公式(2)计算的 MAE 萃取效率

Table 1 MAE extracting efficiency(a_{MAE}) calculated by Eq. (2)

double-base propellant		tri-base propellant	
component	$a_{MAE}/\%$	component	$a_{MAE}/\%$
-	-	NQ	100.4, 99.3
NG	99.8, 99.9	NG	99.9, 100.6
C ₂	100.1, 100.2	C ₂	100.5, 100.4

3.2.2 MAE 条件优化试验

MAE 法样品量只有 0.1 g,明显小于其它 4 种方法的 0.5 g,说明 MAE 萃取能力有限。这主要是因为

NG 在高温损失较大,不能设定较高的萃取温度,不但使 NC 高分子的舒展溶胀程度有限,也限制了微波发挥作用:本实验用的 STAR 2 微波仪通过监控萃取液的温度来完成微波加热,较高的萃取温度,才能使微波发挥更多的作用。为了更好地研究 MAE 萃取效果,进行了萃取液体积、萃取时间的条件优化试验。

分别准确称取某双基药试样 0.1 g 八份,其中四份各加 50 mL 萃取液,另四份各加 80 mL 萃取液,萃取时间分别为 30, 45, 60, 75 min, 制备试样溶液,检测试样溶液中 NG、C₂, 按式(2)计算萃取效率 a_{MAE} , 以 a_{MAE} 为纵坐标, t 为横坐标作图(图 2), 可以看出萃取液 50 mL 时, 萃取时间即使增加到 60 min, a_{MAE} 仍然不足 99.0%, 而萃取液增加为 80 mL 时 45 min 能萃取完全。说明在不良溶剂中, 热运动能使卷曲的 NC 高分子线团稍微打开, 萃取液能与待测物接触, 再加上微波能使萃取液和待测物的运动增强, 所以一定程度上增加了溶解性。但由于温度增加有限, NC 高分子线团打开有限, 萃取液对待测物的溶解效果一般, 需要靠增加萃取液体积来提高萃取能力。另外, 萃取液为 80 mL 萃取 45 min 后, NG 的萃取效率 a_{MAE} 有下降的趋势, 而 C₂ 的 a_{MAE} 基本没有变化, 说明 NG 挥发产生质量损失。其实在整个萃取过程中, 一直有 NG 挥发离开萃取液的现象, 50 mL 时没有明显拐点是因为同时还有 NG 从样品中不断进入萃取液; 80 mL 时看出拐点, 是因为 NG 萃取已经结束, 无更多的 NG 进入萃取液, 而 NG 仍旧挥发离开萃取液, 随着时间的延长, 萃取液中的 NG 会因挥发而一直减少, 说明不能靠长时间增加萃取效率。

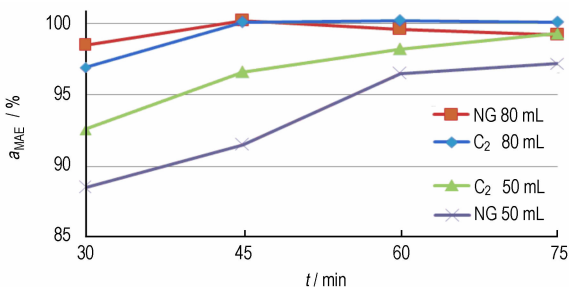


图 2 MAE 条件优化试验

Fig. 2 Optimality test of MAE condition

因为要避免 NG 的挥发损失限制了萃取温度, 既限制了微波发挥作用也限制了 NC 高分子的舒展溶胀程度, 所以 MAE 法用于含 NC、NG 的样品时萃取能力有限, 只能以牺牲样品量为代价, 故虽然 MAE 制备双

基、三基发射药试样溶液时只需 1.5 h, 明显短于 SDWP 和 SE 的 4.0 h (产品验收规范中的另一种方法 SE 法制样时间也为 4.0 h, 本工作中未专门做比较试验), 但相对于微波仪昂贵的价格, MAE 萃取 NC 基火药的性价比不高。

3.3 PLE 萃取

用于 PLE 的仪器是 ASE200 萃取仪, 高温能使卷曲的 NC 高分子团在不良溶剂中舒展, 使得萃取溶剂能充分接触待测物, 且待测物和溶剂分子的热运动明显加强, 因此萃取效率高。分别用 PLE 萃取小粒发射药和推进剂, 观察 NG 和 RDX 的萃取情况。

某小粒发射药用 PLE 法制备 5 份试样溶液 (1.5 h), 测定其中 NG、C₂ 色谱峰面积。为表征 PLE 萃取效果, 用产品规范中的 SDWP 制备试样溶液 (4.0 h), 检测 NG、C₂ 色谱峰面积, 以 SDWP 法试样溶液作为理论值, 将 PLE 法试样溶液与理论值比较, 按式(3)计算萃取效率 a_{PLE} , NG 分别为 101.1%、99.7%、100.2%、100.7%、99.5%, C₂ 分别为 101.5%、100.0%、100.0%、100.7%、99.3%。

$$a_{PLE} = \frac{A_{PLE}/m_{PLE}}{A_{SDWP}/m_{SDWP}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, A_{PLE} 、 A_{SDWP} 分别是 PLE 法、SDWP 法制备的试样溶液中待测物的色谱峰面积; m_{PLE} 、 m_{SDWP} 分别是 PLE 法、SDWP 法制备试样溶液时的称样量, g。

从计算的萃取效率可知 PLE 与 SDWP 萃取效果相同, 都能萃取完全, 说明 NG 在 1500 psi (10342 kPa)、100 °C 时没有明显挥发损失。这是因为高压可以抑制 NG 的受热挥发^[4], 即使有少量挥发, 也会被 ASE 的泄压装置传送到收集瓶中, 最终与萃取液主体汇集到一起, 所以 NG 可以萃取完全。另外因为 NG 溶解性非常好, 样品中大部分 NG 在 100 °C 加热萃取仅有 10 min 左右, 加之高压氛围, 所以基本没有分解, C₂ 没有减少也可证明 NG 没有分解 (NG 的分解产物会消耗 C₂)。

另外, 因为该小粒发射药质地非常坚硬密实, 不能进一步破碎或刮成花片, 若直接用 SE 萃取即使 7 h 仍不能萃取完全, 可以将小粒发射药压扁后进行 SE 萃取, 制备试样溶液和通常双基、三基发射药 SE 萃取消耗的时间一样 (4 h)。而用 PLE 萃取可不用压扁处理直接进行萃取, 因此可以推论, PLE 也能适用于刮成花片状的双基药和三基药的萃取, 萃取时间都是程序运行一遍所需的 1.5 h。

某推进剂用 PLE 制备试样溶液 (约 1.5 h), 同时

根据产品规范用乙醚 SE 法萃取 30 h 制备试样溶液(产品规范中另一种萃取法是 SDWP 法耗时 4 h),分别检测 RDX 色谱峰面积,按式(3)计算萃取效率 a_{PLE} ,分别为 100.6%, 100.0%, 99.7%, 100.3%, 100.9%, 100.3%, 可以看出 PLE 与产品规范规定的 SE 法萃取效果相同,都能萃取完全。这是因为密闭体系可以使用毒性较大的二氯甲烷(乙醚因自燃点太低不能使用),二氯甲烷在 1500psi(10342 kPa)、100 °C 时溶解 RDX 的能力很强,完全不溶解 NC,更不溶解化学交联的聚合物,所以 PLE 还用于化学交联的高分子黏合剂基体的火炸药(如 PBX 和 NEPE 推进剂)的萃取。

从以上试验结果可以看出,PLE 用于火炸药样品的萃取,具有适用面广、萃取完全、萃取时间短等显著优点,能很好地解决前述火炸药样品前处理中存在的问题,但 ASE200 萃取仪需用较高压力的氮气带动自动机械臂和进行溶剂吹扫,运行成本较高。

3.4 不同萃取方法所需时间的比较

本研究旨在寻找新萃取技术以解决火炸药传统萃取方法时间过长的问题,根据以上试验,对文中列举的 5 个典型火炸药样品的新旧萃取方法所用时间进行总结,详细内容见表 2。将表 2 所列样品分成 PBX 炸药、发射药、推进剂,将所用的萃取法所用的时间作为纵坐标作图(图 3)。从表 2 和图 3 均可看出新萃取方法 UAE、PLE、MAE 普遍比传统方法 SE、SDWP 耗时短。

表 2 不同萃取方法所需时间

sample	UAE	MAE	PLE	SE	SDWP
PBX	0.5	-	-	7.0	4.0
double-base gun propellant	-	1.5	-	4.0	4.0
tri-base gun propellant	-	1.5	-	4.0	4.0
small-size gun propellant	-	-	1.5	4.0	4.0
solid propellant	-	-	1.5	30.0	4.0

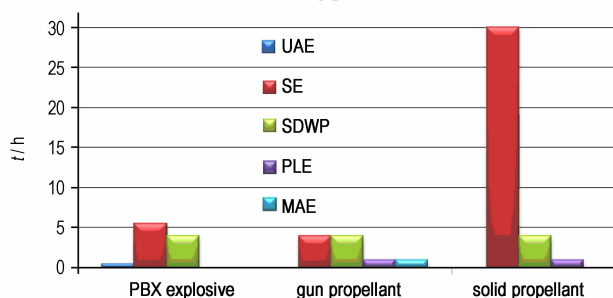


图 3 不同萃取方法所需时间

Fig. 3 Times required for different extraction methods

4 结 论

(1) 使用 MAE、PLE 萃取 NC 基火炸药时,应选择完全不溶解 NC 只溶解待测物的溶剂为萃取剂。

(2) UAE 适用于非 NC 作粘结剂的疏松质地的火炸药的萃取。

(3) MAE 由于 NG 在常压下加热后挥发明显,限制了萃取温度,即限制了微波的作用,萃取效率相对于昂贵的仪器来说性价比不高。

(4) PLE 的高压可以抑制 NG 的挥发和分解、对 RDX 的溶解能力很强,适合多种火炸药样品的萃取,萃取效率高,但运行成本相对高。

(5) UAE、MAE、PLE 萃取速度明显快于传统的 SE 法、SDWP 法。

参考文献:

- [1] 彭亚晶,王勇,刘玉强,等. 硝化纤维含能材料热物性参数的测量与分析[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 760-764. PENG Ya-jing, WANG Yong, LIU Yu-qiang, et al. Measurement and analysis of thermal physical parameters on nitrocellulose energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 760-764.
- [2] 刘所恩,赵效民,赵美玲,等. 螺压硝酸改性双基推进剂对机械刺激的安全性分析[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 818-820. LIU Suo-en, ZHAO Xiao-min, ZHAO Mei-ling, et al. Safety performance of modified nitramine double base propellant by screw extrusion subject to mechanical stimulus [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 818-820.
- [3] 李怡,李兆乾,黄洪驰,等. 硝化棉的抗静电性能[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 684-687. LI Yi, LI Zhao-qian, HUANG Hong-chi, et al. Improvement of antistatic ability of nitrocellulose [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 684-687.
- [4] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 65. LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 65.
- [5] Sanjay V Ingale, Pulya Umamaheswara Sastry, Pratap B Wagh, et al. Preparation of nano-structured RDX in a silica xerogel matrix [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 515-519.
- [6] Ahmed Elbeih, Svatopluk Zeman, Marcela Jungova, et al. Attractive nitramines and related PBXs [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 379-385.
- [7] Victor Stepanov, Trevor M Willey, Jan Ilavsky, et al. Structural characterization of RDX-based explosive nanocomposites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 386-393.
- [8] GJB770B-2005 火药试验方法[S]. 北京: 国防科学技术和工业委员会, 2005. GJB770B-2005 Test method of propellant [S]. Beijing: Commission of Science Technology and Industry for National Defence, 2005.

- [9] 杨彩宁, 樊永惠, 陈曼, 等. 反相高效液相色谱法测定高能发射药中 5 种组分[J]. 理化检测: 化学分册, 2012, 48(2): 129-131.
YANG Cai-ning, FAN Yong-hui, CHEN Man, et al. RP-HPLC determination of 5 components in high energy gun propellant[J]. *Physcal and Chemical Testing- Chemical*, 2012, 48(2): 129-131.
- [10] 严矿林, 林丽琼, 郑夏汐, 等. 样品前处理技术在气相色谱分析中的应用进展[J]. 色谱, 2013, 31(7): 634-639. YAN Kuang-lin, LIN Li-qiong, Zheng XIA-xi, et al. Progress of sample preparation techniques in gas chromatographic analysis[J]. *Chinese Journal of Chromatogr*, 2013, 31(7): 634-639.
- [11] 王雅, 郗存显, 向露, 等. 液相色谱-串联质谱测定降血糖功能食品中双胍类药物[J]. 分析试验室, 2013, 32(8): 1-6.
WANG Ya, XI Cun-xian, XIANG Lu, et al. Determination of biguanides in antidiabetic functional foods by LC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(8): 1-6.
- [12] 王成云, 褚乃清, 谢堂堂, 等. 微波辅助萃取/气相色谱-质谱法同时测定纸制食品接触材料中 18 种多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2013, 32(12): 1453-1459.
WANG Chen-yun, CHU Nai-qing, XIE Tang-tang, et al. Simultaneous determination of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in paper packaging materials contacting with foodstuffs using gas chromatography-mass spectrometry/selected ion monitoring technique coupled with microwave assisted extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(12): 1453-1459.
- [13] 刘翠梅, 花镇东, 白燕平. UPLC-MS/MS 和主成分分析法判别海洛因原产地[J]. 分析试验室, 2013, 32(8): 35-39.
LIU Cui-mei, HUA Zhen-dong, BAI Yan-ping. Classification of heroin by UPLC-MS/MS and principal component analysis[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(8): 35-39.
- [14] 张海容, 李金平, 王迎进, 等. 超声萃取-反相高效液相色谱法测定不同产地青蒿中青蒿素的含量[J]. 理化检测: 化学分册, 2013, 49(10): 1193-1195.
ZHANG Hai-rong, LI Jin-ping, WANG Ying-jin, et al. Ultrasonic extraction RP-HPLC determination of artemisinin in *Artemisia annua* L. from different origins[J]. *Physcal and Chemical Testing- Chemical*, 2013, 49(10): 1193-1195.
- [15] 王炳玲, 张晓玲, 张琦, 等. 超声辅助萃取气相色谱-三重四级杆质谱法测定室内灰尘中的 39 种多氯联苯[J]. 色谱, 2014, 32(1): 74-80.
WANG Bing-ling, ZHANG Xiao-ling, ZHANG Qi, et al. Determination of 39 polychlorinated biphenyls in indoor dust using ultrasonic extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatogr*, 2014, 32(1): 74-80.

Sample Pretreatment Techniques for the Chromatographic Analysis of Energetic Materials

JIA Lin, ZHANG Gao, ZHANG Lin-jun, ZHANG Dong-mei, DU Jiao-jiao, WANG Qiong, YANG Cai-ning, REN Chun-yan
(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: When the explosive and propellant samples are analyzed by chromatography, firstly, the tested substances need to be extracted into solvent from solid matrices. The time required for traditional pretreatment methods of explosive and propellant samples such as Soxhlet's extraction (SE) method and solvent-dissolve-water-precipitation extraction (SDWP) method is too long, which can not meet the needs of modern rapid detection. The extraction effect of some explosive and propellant samples by the ultrasound-assisted extraction (UAE), microwave-assisted extraction (MAE) and pressurized-liquid extraction (PLE) were examined. Results show that MAE and PLE have to choose the extraction solvent, which can not dissolve nitrocellulose (NC), only dissolve the tested substances. The extraction time of UAE, MAE and PLE is shorter than that of SE and SDWP. UAE is used to extract the explosive and propellant samples with loose texture and without NC polymer as binder. The use of higher MAE temperature is limited due to volatile obviously after nitroglycerin (NG) heating under normal pressure, i. e. the effect of microwave is restricted, the price ratio of extraction efficiency relative to expensive instrument is not high. PLE can restrain the volatilization and decomposition of NG, having the very strong dissolution ability for the tested substances, including cyclotrimethylene trinitramine (RDX), and the advantages of high extraction efficiency and wide application. Its shortcoming is that running cost is higher.

Key words: extraction; chromatography; nitroglycerin; nitrocellulose; cyclotrimethylene trinitramine(RDX)

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.015