

文章编号: 1006-9941(2016)02-0209-04

## 二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基的纯度分析方法

熊书玲<sup>1</sup>, 陈树森<sup>1</sup>, 李丽洁<sup>1</sup>, 金韶华<sup>1</sup>, 束庆海<sup>1</sup>, 童宗睿<sup>1</sup>, 李京霖<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 甘肃银光化学工业集团公司, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 建立了二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基(BTO)纯度的高效液相色谱分析条件: 反相色谱柱(SinoChrom ODS-BP, 4.6 mm×200 mm, 5 μm), 检测波长 213 nm, 二元流动相乙腈-水 30/70(V/V), 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 柱温 25 °C。采用外标法对 BTO 标准溶液进行定量测定, BTO 浓度(*c*)在 0.12~0.60 mg·mL<sup>-1</sup>范围内与色谱峰峰高(*h*)呈良好的线性关系, 线性方程为  $h = 573.78c - 1.18$ , 线性相关系数为 0.9998。该法的相对标准偏差为 0.48%~1.00%, 平均回收率为 98.10%~100.64%, 方法灵敏、准确, 可用于 BTO 产品的纯度分析。

**关键词:** 高效液相色谱; 纯度分析; 外标法; 二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基(BTO)

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.017

### 1 引言

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)<sup>[1-6]</sup>是 2012 年德国慕尼黑大学的 Niko Fischer<sup>[1-2]</sup>等人合成出的一种高能量低感度、综合性能极佳的新型高能量密度材料, 在混合炸药和推进剂领域中有较好的应用前景。二水合 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基(BTO)是 TKX-50 制备过程中的前体, 其纯度影响 TKX-50 合成工艺的稳定性, 但目前国内外关于 BTO 纯度分析方法的文章还未见报道。

含能化合物在高温下易分解, 不适合采用气相色谱法对其进行纯度分析, 而高效液相色谱(HPLC)法<sup>[7]</sup>具有分离效能高、选择性高、检测灵敏度高、分析速度快的优点, 适用于不可挥发而具有一定溶解性或者受热后不稳定产品的纯度分析, 例如改性双基推进剂中奥克托今含量的测定, 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃、六硝基六氮杂异伍兹烷、N-脘基脘二硝酰胺盐、六苄基六氮杂异伍兹烷等含能化合物或者制备中间体均可以采用高效液相色谱法进行纯度分析<sup>[8-11]</sup>。基于此, 本研究建立了 BTO 纯度高效液相色谱的分析条

件, 采用外标法对 BTO 标准溶液进行定量测定, 使 BTO 的质量控制分析更为简便、迅速, 研究结果对 BTO 和 TKX-50 的合成工艺路线调整及 BTO 精制方法的改进具有一定的指导意义。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

高效液相色谱仪: P230 型, 配有紫外检测器、二元梯度泵、20 μL 定量环, 大连依利特分析仪器有限公司; 电子天平: CP114 型, 精度 0.0001 g, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; TU-1810 紫外可见分光光度计: 北京普析通用仪器有限责任公司。

BTO: 自制, 多次重结晶后纯度大于 99% (归一化法), 作为标样; 乙腈: HPLC 纯, 美国 Fisher 公司; 实验用水: HPLC 纯, 美国 Fisher 公司。

#### 2.2 色谱条件

色谱柱: 反相色谱柱(SinoChrom ODS-BP, 4.6 mm×200 mm, 5 μm); UV 检测波长: 213 nm; 二元流动相: 乙腈-水 30/70(V/V); 流速: 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温: 25 °C; 进样量: 10 μL。

#### 2.3 实验过程

分别称取 BTO 标样 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, 15.0 mg (精确至 0.0001 g) 于 25 mL 容量瓶中, 用乙腈水溶液溶解后稀释至标线, 摇匀, 作为标准测试溶液。在 2.2 的色谱条件下进行测定, 每个浓度的标准溶液平行进样 3 次, 记录色谱峰高, 分别取 3 次平行结果的算术平

收稿日期: 2015-04-02; 修回日期: 2015-05-25

基金项目: 青年科技创新项目(3090041310045)

作者简介: 熊书玲(1988-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: xiongshuling555@163.com

通信联系人: 李丽洁(1978-), 女, 博士, 硕士生导师, 主要从事含能材料研究。e-mail: lilijie2003@bit.edu.cn

均值作为最终结果。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 色谱条件的选择

##### 3.1.1 检测波长的选择

BTO 在乙腈水溶液的紫外吸收图谱如图 1 所示, 最大吸收波长在 213 nm 处, 故选择 213 nm 为检测波长。

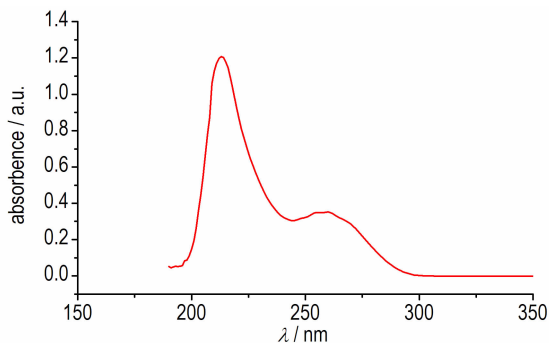


图 1 BTO 在乙腈水溶液的紫外吸收图谱

Fig.1 UV spectrum of BTO solved in acetonitrile-water mixture

##### 3.1.2 流动相比比例的选择

为了保证 BTO 样品和杂质的分离度, 探索了流动相乙腈/水 (V/V) = 10/90、30/70、50/50、70/30、90/10 时的色谱分离情况, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 乙腈/水 (V/V) 为 70/30 及 90/10 时, 色谱峰严重拖尾; 体积比为 50/50 时, 样品与杂质未能分离; 体积比为 10/90 时, 色谱峰峰形及样品与杂质的分离效果均不及体积比 30/70 时理想, 故选择二元流动相比比例乙腈/水 (V/V) = 30/70。

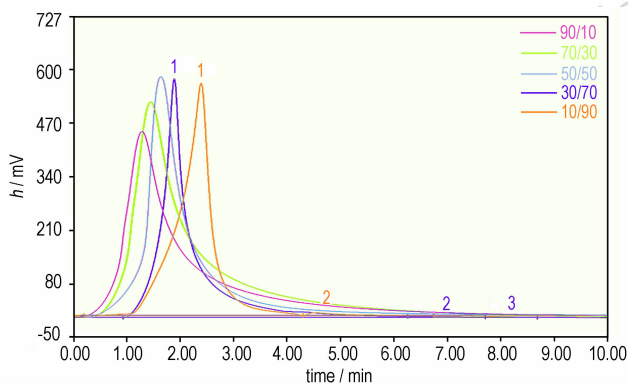


图 2 BTO 在不同比例二元流动相乙腈/水 (V/V) 中的 HPLC 色谱图

Fig.2 HPLC spectra of BTO in binary mobile phase of acetonitrile-water with different volume ratios

##### 3.1.3 流速的选择

其它色谱条件不变, 考察了不同流速对样品色谱峰保留时间及分离度的影响, 结果见表 1。由表 1 可知, 随着流速的增加, 色谱峰的保留时间逐渐缩短, 其分离度也呈现了逐渐减小的趋势。这可能是因为过高的流速会降低色谱峰的分离效果并导致色谱仪器内压力过大, 而过低的流速会使样品及杂质峰保留时间较长。综合考虑, 选择流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 1 流速对保留时间和分离度的影响

Table 1 Effects of flow rate on retention time and resolution

flow rate/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	retention time/min	resolution
0.5	3.80	3.58
1.0	2.04	2.96
1.5	1.39	1.89

##### 3.1.4 柱温的选择

柱温作为控制色谱峰间距的影响因素之一, 对分析测试结果的精密度和准确度也会有影响。因此, 在保持其它色谱条件不变的情况下, 考察了不同柱温对色谱峰保留时间及分离度的影响, 结果见表 2。由表 2 可知, 随着柱温的增加, 色谱峰的保留时间变化不大, 但分离度呈现了逐渐减小的趋势, 为了使样品峰与杂质峰有较好的分离效果, 同时实验室室温在  $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  之间, 故选择  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  作为柱温。

表 2 柱温对保留时间和分离度的影响

Table 2 Effects of column temperature on retention time and resolution

column temperature/ $^\circ\text{C}$	retention time/min	resolution
25	2.04	2.96
30	1.95	2.50
35	1.93	2.17
40	1.90	1.97

#### 3.2 峰高与峰面积定量的选择

峰高和峰面积均可在 HPLC 中作为定量依据。但对于近似对称的色谱峰, 计算峰高要比计算峰面积优越得多<sup>[12]</sup>。由于在 2.2 所示的色谱条件下, 测得 BTO 样品峰的峰形较为对称, 故选择计算峰高进行定量分析。

#### 3.3 定量方法的选择

常用色谱定量方法, 除外标法外, 还有内标法及归一化法。其中, 归一化法正确使用的前提是每一种组

分的响应值都相同,但高效液相色谱中常用的检测器为紫外等选择性检测器,它们对不同结构化合物的响应值差别较大,对成分复杂的样品分析而言,存在一定的局限性。内标法要求内标物与样品中所有组分均完全分离,增加了方法的复杂性,同时内标法要求对两峰的结果同时测定,又增大了方法的误差<sup>[12]</sup>。而外标法操作和计算都比较简单,在一定浓度范围内,标样量和响应值之间一般有比较好的正比例关系。因此,选择外标法作为定量分析方法。

### 3.4 标准曲线的制定

将 BTO 的色谱峰高对浓度进行线性回归,在  $0.12 \sim 0.60 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的浓度范围内, BTO 的色谱峰高  $h$  与浓度  $c$  呈良好的线性关系,如图 3 所示,线性回归方程为  $h=573.78c-1.18$ ,线性相关系数为 0.9998。

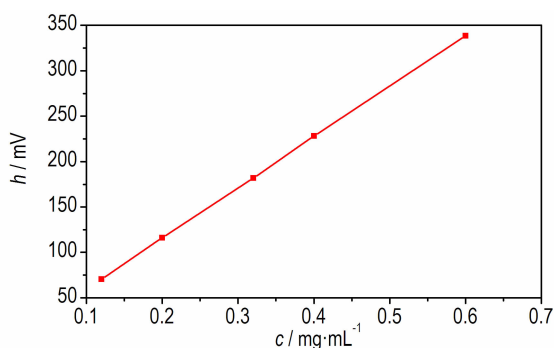


图 3 BTO 标准曲线

Fig. 3 Standard curve of BTO

### 3.5 方法精密度和准确度实验

按 2.3 的方法,用 BTO 标样配制 5 份已知浓度的标准溶液作为被测样品溶液,以浓度与之相近的标准溶液作外标液分别进行 3 次平行测定,计算平均回收率为 98.10% ~ 100.64%。精密度实验是对 5 份不同浓度的标准溶液分别进行 3 次平行测定,得到相对误差为 -1.93% ~ 0.64%,相对标准偏差 (RSD) 为 0.48% ~ 1.00%。用该方法测定 BTO 纯度的精密度和准确度满足定量分析要求<sup>[12]</sup>,结果见表 3。

表 3 精密度和准确度测定结果

Table 3 Determination results of precision and accuracy

No.	measured value /g	true value /g	relative error /%	RSD /%	recovery /%
1	0.00313	0.00311	0.64	0.56	100.64
2	0.00515	0.00512	0.58	0.48	100.59
3	0.00776	0.00788	-1.55	0.80	98.48
4	0.00993	0.00999	-0.60	0.51	99.44
5	0.01451	0.01479	-1.93	1.00	98.10

### 3.6 BTO 产品纯度的测定

用外标法测定了多批不同合成路线、不同精制阶段的 BTO 样品纯度 ( $w_{\text{BTO}}$ ),部分批次的结果列于表 4。从表 4 可以看出,不同合成路线及精制阶段的 BTO 产品纯度有所不同,因此用该方法分析 BTO 产品的纯度对于合成路线及精制方法的改进具有一定的指导意义。

表 4 不同精制阶段和合成路线的 BTO 产品纯度

Table 4 Purity of BTO ( $w_{\text{BTO}}$ ) from different refined stages and synthesis routes

BTO sample	No.	$w_{\text{BTO}} / \%$
	1	99.13
from different refined stages	2	94.88
	3	90.06
from different synthesis routes	4	93.28
	5	90.16
	6	87.68

## 4 结论

(1) 建立了 BTO 高效液相色谱的分析条件: UV 检测波长 213 nm,二元流动相乙腈-水 30/70 (V/V),流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 采用外标法建立了 BTO 纯度定量分析方法, BTO 浓度范围为  $0.12 \sim 0.60 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,方法的相对误差为 -1.93% ~ 0.64%,相对标准偏差 (RSD) 为 0.48% ~ 1.00%,平均回收率为 98.10% ~ 100.64%,方法的精密度和准确度满足产品分析的要求。

### 参考文献:

- [1] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22 : 20418-20422.
- [2] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol: Energetic materials with high thermal stability[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013: 2167-80.
- [3] Hang H F, Shi Y M, Yang J, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 3(1): 66-72.
- [4] 朱周翔,姜振明,王鹏程,等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336. ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [5] 李猛,赵凤起,罗阳,等. 含 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵推进剂的能量特性计算[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 286-290.

- LI Meng, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Energy characteristics calculation of propellant containing dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 286-290.
- [6] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)50克量级制备放大工艺[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 744-747.
- ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1,1'-diolate(TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 744-747.
- [7] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-8.
- [8] 宁艳利, 王亚鑫, 葛彦平, 等. 改性双基推进剂中 HMX 含量的高效液相色谱测定[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 252-254.
- NING Yan-li, WANG Ya-xin, GE Yan-ping, et al. Determination of Determination of octogen in composite modified double base propellant by HPLC[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 252-254.
- [9] 刘红妮, 王克勇, 杨彩宁, 等. 高效液相色谱测定 DNTF 纯度[J]. 化学计量分析, 2010, 19(1): 60062.
- 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] 王东旭, 陈树森, 李丽洁, 等. HBIW 的纯度分析方法[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 29-32.
- WANG Dong-xu, CHEN Shu-sen, LI Li-jie, et al. Analysis method of HBIW purity[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(2): 29-32.
- [11] 马玲, 周诚, 张毅, 等. 高效液相色谱法测定 FOX-12 的纯度[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 31-34.
- MA Ling, ZHOU Cheng, ZHANG Yi, et al. Determination of FOX-12 purity by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(3): 31-34.
- [12] 张庆和, 张维冰, 杨长龙, 等. 高效液相色谱实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 118-124.

## Purity Analysis Method of 5,5'-Bistetrazole-1,1'-dyhydroxy Dihydrate

XIONG Shu-ling<sup>1</sup>, CHEN Shu-sen<sup>1</sup>, LI Li-jie<sup>1</sup>, JIN Shao-hua<sup>1</sup>, SHU Qing-hai<sup>1</sup>, TONG Zong-rui<sup>1</sup>, LI Jing-lin<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

**Abstract:** Analysis conditions of 5,5'-bistetrazole-1,1'-dyhydroxy dihydrate (BTO) by high performance liquid chromatography (HPLC) were determined as follows: UV detection wavelength 213 nm, reversed phase column (SinoChrom ODS-BP, 4.6 mm×200 mm, 5 μm), binary mobile phase acetonitrile and water (volume ratio of 30/70) with flow rate of 1.0 mL·min<sup>-1</sup> at column temperature of 25 °C. External standard method was used to analyze BTO standard solution. Results show that there is a good linearity between peak height ( $h$ ) and concentration ( $c$ ) from 0.12 mg·mL<sup>-1</sup> to 0.60 mg·mL<sup>-1</sup>. The linear equation is  $h=573.78c-1.18$  with linear correlation coefficient of 0.9998. The relative standard deviation is 0.48%–1.00% and the average recovery is 98.10%–100.64%, indicating that the method is accurate and sensitive and can be applied in the determination of BTO purity.

**Key words:** high performance liquid chromatography (HPLC); purity analysis; external standard method; 5,5'-bistetrazole-1,1'-dyhydroxy dihydrate (BTO)

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.017