

文章编号:1006-9941(2022)06-0564-07

1,3-二氯-2,4,6-三硝基苯纯度的高效液相色谱分析方法

刘云章¹,何佳远¹,肖芸²,陈丽珍¹,王建龙¹

(1.中北大学化学工程与技术学院,山西太原 030051;2.湖北东方化工有限公司,湖北襄阳 441404)

摘要: 为准确测定1,3-二氯-2,4,6-三硝基苯(DCTNB)产品的纯度,建立了DCTNB及其合成过程中产生的杂质(1,5-二氯-2,4-二硝基苯(DCDNB)、2,3,4-三氯-1,5-二硝基苯(TCDNB))的高效液相色谱分析方法,研究了流动相体系及比例、流速及进样量等色谱条件对DCTNB高效液相色谱分离效果的影响,定量分析采用外标法进行。结果表明,最优的色谱条件为:Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),紫外检测波长240 nm,流动相为 $V_{\text{ACN}}/V_{\text{Water}}=55/45$,流速 $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,进样量 $10 \mu\text{L}$ 。在上述色谱条件下,DCDNB,DCTNB和TCDNB的保留时间分别为9.20,10.50,14.17 min,各紫外吸收峰的分离度均大于3.70,分离效果良好。DCDNB,DCTNB和TCDNB分别在 $5\sim 250$, $5\sim 500$, $5\sim 250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内线性关系良好,线性相关系数 $R^2>0.999$,检出限分别为 $0.47,0.68,0.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限分别为 $1.58,2.28,2.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差为 $1.01\%\sim 1.27\%$,加标回收率为 $98.82\%\sim 102.13\%$ 。

关键词: 1,3-二氯-2,4,6-三硝基苯(DCTNB);1,5-二氯-2,4-二硝基苯(DCDNB);2,3,4-三氯-1,5-二硝基苯(TCDNB);高效液相色谱法(HPLC);纯度分析方法

中图分类号:TJ55;O65

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021272

1 引言

1,3-二氯-2,4,6-三硝基苯(DCTNB)是一种浅黄色片状晶体,易溶于二氯甲烷等有机溶剂,但不溶于水^[1]。由于硝基的影响,苯环上位于硝基邻位或对位的卤原子比较活泼,容易发生亲核取代反应,硝基越多,卤原子就越活泼。因此它是一种重要的含能化合物中间体,能够与卤代芳香硝基化合物发生Ullmann反应,生成具有较高熔点的多硝基联苯类耐热炸药,如二氨基六硝基联苯(DIPAM)^[2]、九硝基三联苯(NONA)^[3]等,还可与含有氨基的化合物进行偶联得到性能优异的含能化合物。

纯度是含能化合物中间体品质评价的重要指标之一,对后续合成各种含能化合物的品质会产生重大的影响。纯度的常用测试方法主要包括滴定法^[4]、凝固

点下降法^[5]、差热分析法(DSC)^[6]、核磁共振氢谱法(¹H NMR)^[7]和高效液相色谱法(HPLC)^[8]等。HPLC因其样品用量少、灵敏度高、重现性好及自动化程度高等优势而广泛应用于含能化合物的纯度分析^[9-13],是含能化合物定性定量分析的重要方法之一。

近年来,关于DCTNB的研究工作主要集中在合成工艺优化及晶体结构鉴定^[14-16],缺乏相应的纯度分析方法研究,不利于其合成过程的纯度检测与质量控制。为此,本研究基于反相高效液相色谱法(RP-HPLC),对DCTNB与其合成过程中产生的杂质(1,5-二氯-2,4-二硝基苯(DCDNB)和2,3,4-三氯-1,5-二硝基苯(TCDNB))进行分离,探究最优色谱条件,通过建立DCTNB及其合成过程中杂质的高效液相色谱分析方法,为DCTNB的纯度分析和质量控制提供可靠的参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(包括P1100系列恒流泵A/B、GM1100梯度混合器、D1100紫外可见检测器、

收稿日期:2021-10-19;修回日期:2021-11-15

网络出版日期:2022-01-13

作者简介:刘云章(1990-),男,博士,主要从事含能材料的合成与分析研究。e-mail:liu40177@163.com

通信联系人:王建龙(1969-),男,教授,博导,主要从事含能材料的制造及其应用研究。e-mail:wangjianlong@nuc.edu.cn

引用本文:刘云章,何佳远,肖芸,等.1,3-二氯-2,4,6-三硝基苯纯度的高效液相色谱分析方法[J].含能材料,2022,30(6):564-570.

LIU Yun-zhang, HE Jia-yuan, XIAO Yun, et al. Purity Analysis of 1,3-Dichloro-2,4,6-Trinitrobenzene by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(6):564-570.

O1100 色谱柱恒温箱、Elitapex 色谱数据工作站), Agress1100 型, 大连依利特分析仪器有限公司。色谱柱, Hypersil ODS2(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 大连依利特分析仪器有限公司。电子天平, AL104 型, 精确度 0.0001 g, 梅特勒—托利多集团。超声清洗仪, KQ5200M 型, 东莞市科桥有限公司。紫外分光光度计, UV-2802S 型, 尤尼柯(上海)仪器有限公司。

DCDNB, DCTNB 及 TCDNB, 分别在无水乙醇中多次重结晶, 纯度均大于 99.0%, 实验室自制。无水乙醇, 分析纯, 纯度大于 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司。甲醇(MeOH), 色谱纯, 纯度大于 99.9%, 萨恩化学技术(上海)有限公司。乙腈(ACN), 色谱纯, 纯度大于 99.9%, 萨恩化学技术(上海)有限公司。

2.2 样品的处理

准确称取 20.00 mg 的 DCTNB 粗品, 置于 100 mL 的棕色容量瓶中, 使用乙腈溶解样品并定容至容量瓶刻度线处, 然后使用超声震荡使其完全溶解, 配置成 200 mg·L⁻¹ 的标准样品溶液。准确称取 25.00 mg 的 DCTNB 纯品, 12.50 mg 的 DCDNB 纯品及 12.50 mg 的 TCDNB 纯品, 分别加入到三个 50 mL 的棕色容量瓶中, 使用乙腈溶解样品并定容至容量瓶刻度线处, 然后使用超声震荡使其完全溶解, 配置成标准储备液; 再分别对上述标准储备液进行稀释, 配置成 500, 250, 100, 50, 20, 10, 5 mg·L⁻¹ 等不同浓度的标准工作溶液, 用于标准工作曲线及检测限等相关研究。所有样品在进行 HPLC 分析前, 都经过孔径为 0.45 μm 的尼龙 66 过滤膜过滤, 避光保存。

2.3 HPLC 方法的优化

以乙腈为溶剂, 配制浓度约为 10 mg·L⁻¹ 的 DCDNB, DCTNB 及 TCDNB 乙腈溶液, 采用紫外可见分光光度计进行扫描, 扫描波长范围设置为 200~800 nm, 得到三种化合物的最大紫外吸收波长, 进而确定检测波长。HPLC 分析方法的研究主要在大连依利特 Agress1100 高效液相色谱仪上进行, 使用标准样品溶液进行高效液相色谱分析, 对流动相体系及比例、流速、柱温及进样量等影响色谱分析的因素进行选择, 确定最优色谱条件。HPLC 分析、数据采集及定量分析均在 Elitapex 色谱数据工作站上进行。

2.4 HPLC 方法的验证

建立 DCTNB 高效液相色谱分析方法的标准曲线, 通过分析灵敏度、精密度、重复性及准确度等参数, 对建立的 HPLC 分析方法进行验证。

基于不同浓度的标准工作溶液来建立相应的标准

工作曲线, 以信噪比 $S/N=3$ 时的浓度为检出限(LOD)来分析该方法的检出限, 以信噪比 $S/N=10$ 时的浓度为定量限(LOQ)来分析该方法的定量限, 以此来评价该方法的灵敏度。

在最优色谱条件下, 对样品溶液进行三次平行测定, 间隔 5 h 后对样品溶液再次进行三次平行测定, 分析 DCDNB, DCTNB 及 TCDNB 的保留时间和峰面积等相关参量的相对标准偏差(RSD), 评估该方法的精密度与重复性。

为验证方法的准确性, 在未知浓度的样品中添加不同浓度(25, 50, 100 mg·L⁻¹)的标准溶液, 在最佳色谱条件下, 每个添加平行进样三次并计算加标回收率, 以评价该方法的准确度。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择与优化

3.1.1 检测波长

DCDNB, DCTNB 及 TCDNB 在乙腈溶液的紫外光谱如图 1 所示。由图 1 可知, DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的最大吸收波长均在 240 nm 附近, 即三种化合物在 240 nm 波长处均有较强的紫外吸收响应, 基质干扰较少, 满足残留检测的要求。因此, 选用 240 nm 为检测波长。

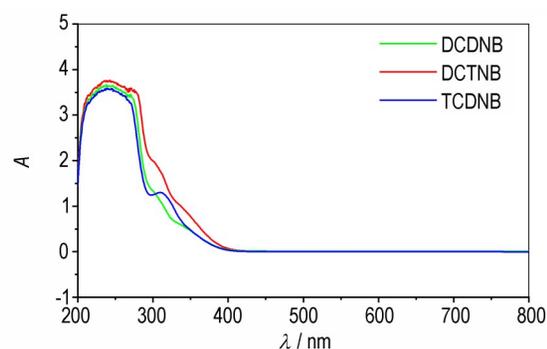


图 1 DCDNB, DCTNB 及 TCDNB 在乙腈溶液中的紫外吸收光谱图

Fig.1 UV absorption spectra of DCDNB, DCTNB and TCDNB in acetonitrile solution

3.1.2 流动相体系

由于 DCDNB, DCTNB 及 TCDNB 在甲醇和乙腈中均可溶解, 因此选用纯乙腈溶解样品, 分别选用甲醇/水, 乙腈/水作为流动相进行检测, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 在甲醇/水, 乙腈/水这两种流动相体系中, 三种化合物紫外吸收峰的分离度均较大, 分离效果良好, 但在乙腈/水流动相体系中三种化合物的响应值明

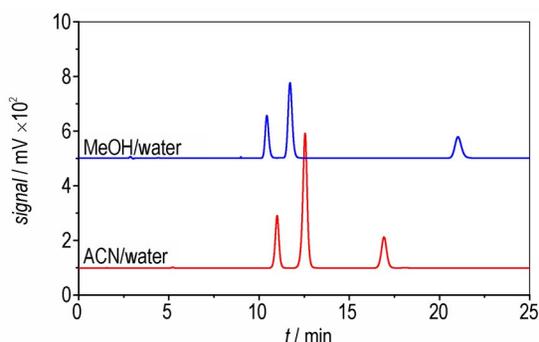


图2 DCDNB, DCTNB及TCDNB在不同流动相体系中的色谱图
Fig.2 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB in different mobile phase systems

显较强,且TCDNB在乙腈/水体系中的保留时间明显小于在甲醇/水体系中的保留时间。因此在乙腈/水体系下能够更快实现三种化合物的分离,提高分离效率,并且当乙腈作为流动相的有机相时可以有效避免溶剂对分析造成的干扰^[17]。因此,本实验选用乙腈/水作为流动相体系。

3.1.3 流动相比例

由于DCTNB及其合成过程中的杂质均不溶于水,流动相中的水相的占比不宜过大。因此,选取 V_{ACN}/V_{Water} 分别为40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10等不同比例的乙腈/水为流动相研究样品的液相色谱分离情况,结果如图3所示。由图3可知,随着流动相中乙腈比例的增大,流动相的洗脱能力增强,三种化合物的保留时间也相应的缩短。在 V_{ACN}/V_{Water} 为40/60, 50/50, 60/40时,DCDNB, DCTNB和TCDNB依次出峰,实现了三种化合物的分离,但 V_{ACN}/V_{Water} 为60/40时,DCDNB与DCTNB两化合物的紫外吸收峰相连;而 V_{ACN}/V_{Water} 为70/30, 80/20, 90/10时,DCDNB与DCTNB的紫外吸收峰重合,未能实现分离。随后对 V_{ACN}/V_{Water} 进行了微调,最终选用流动相 $V_{ACN}/V_{Water}=55/45$ 作为DCTNB高效液相色谱分析条件,在该条件下各组分均可实现基线分离,峰型对称,分离效果良好。

3.1.4 流动相流速

流动相流速对被分析物的保留时间有较大的影响,适宜的流速能有效的减少保留时间,提高分离效率。分别考察了流动相流速为0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 对分离效果的影响,结果如图4所示。由图4可知,DCDNB, DCTNB和TCDNB依次出峰,随着流速的增加,三种化合物的保留时间呈现缩短趋势,由0.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的17.63~26.98 min缩短至1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的7.48~11.57 min,同时分离度也逐渐减小。虽然

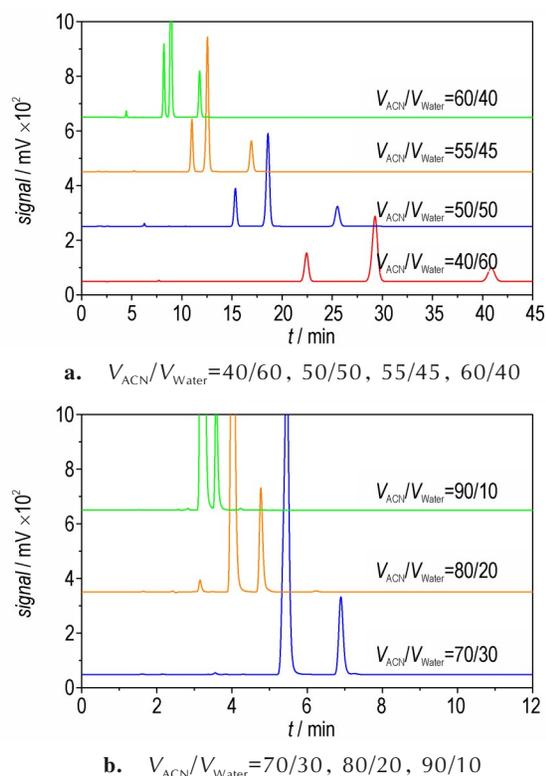


图3 DCDNB, DCTNB和TCDNB在不同比例乙腈/水体系中的色谱图
Fig.3 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB in acetonitrile/water system with different ratio

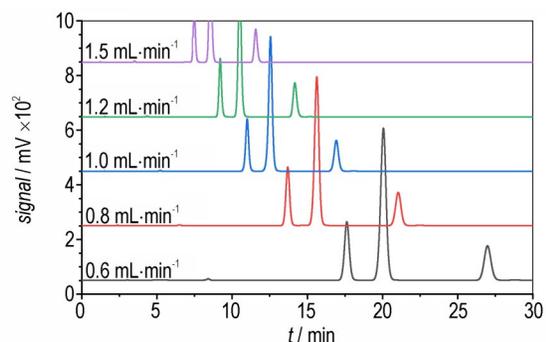


图4 DCDNB, DCTNB和TCDNB在不同流速下的色谱图
Fig.4 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB at different flow rate

选用的五种不同流速均能满足液相色谱的分离要求,但流速越大,色谱柱的柱压越高,仪器的稳定性变差^[18],并且长时间的高柱压工作会对色谱柱的使用寿命造成影响,而流速较低时,三种化合物紫外吸收峰的峰宽变大,保留时间较长,使得实验分析的误差较大且效率较低。综合考虑柱压与保留时间,最终选择流动相流速为1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,在此流速下,三种化合物能够实现基线分离,分离效果良好,峰形对称,柱压适中,对仪器与色谱柱的影响较小,保留时间为9.20~14.17 min。

3.1.5 柱温

为减少色谱柱的温度对DCTNB的色谱分析产生的影响,实验分别考察了样品在25,30,35,40,45℃等柱温下的分离效果,结果如图5所示。结果表明,DCDNB,DCTNB和TCDNB依次出峰,随着柱温的升高,各组分的保留时间缩短,由25℃时的9.20~14.17 min缩短至45℃时的8.44~13.37 min,但分离度下降,并且柱温过高会降低色谱柱的使用寿命。因此,为保护色谱柱以及操作的便捷,并参考实验室环境温度,选择室温25℃作为DCTNB色谱分析的柱温。

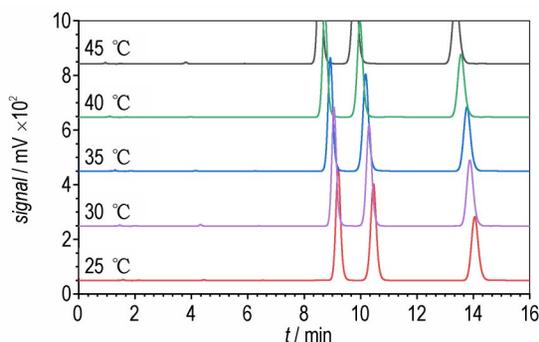


图5 DCDNB,DCTNB和TCDNB在不同柱温下的液相色谱图
Fig.5 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB at different column temperature

3.1.6 进样量

由于进样量的大小会对色谱的峰高和峰面积产生影响,进而影响分离效果。实验分别考察了样品进样量为5,10,15,20 μL时的分离效果,结果如图6所示。结果表明,当进样量为10 μL时,三种化合物的分离效果良好,峰形对称,各吸收峰响应值适中;当进样量减少为5 μL时,虽然分离效果良好,但各峰的响应值过低;而当进样量增加至15或20 μL时,峰形出现前延现象,分离效果明显下降。因此,选择体积10 μL为DCTNB色谱分析的进样量。

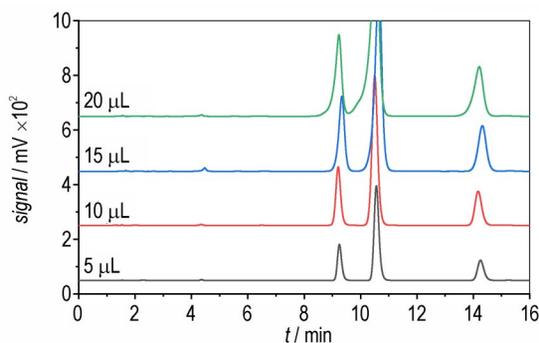


图6 DCDNB,DCTNB和TCDNB在不同进样量下的液相色谱图
Fig.6 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB under different sample size

3.1.7 最优色谱分析条件

综上,本研究建立了DCTNB纯度的高效液相色谱分析方法,并获得了最优色谱分析条件,色谱柱为Hypersil ODS2色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),紫外检测波长为240 nm,流动相为 $V_{ACN}/V_{Water}=55:45$,流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温为25℃,进样量为10 μL。最优色谱条件下DCTNB样品的高效液相色谱图如图7所示,DCDNB,DCTNB和TCDNB依次出峰,保留时间分别为9.20,10.50,14.17 min,各峰的分离度(R)均大于3.70,分离效果良好,最优色谱条件下三种化合物的分离参数如表1所示。

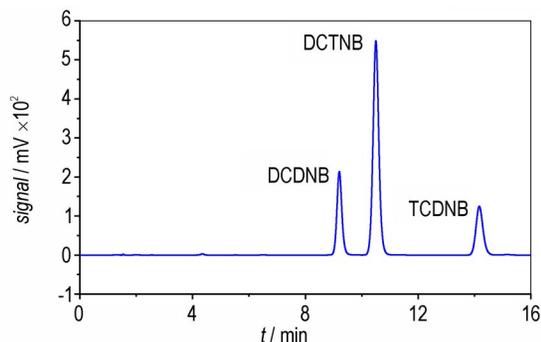


图7 最优HPLC条件下DCDNB,DCTNB和TCDNB的高效液相色谱图

Fig.7 Chromatograms of DCDNB, DCTNB and TCDNB under optimum condition of HPLC

表1 最优HPLC条件下DCDNB,DCTNB和TCDNB的分离参数

Table 1 The separation parameters of DCDNB, DCTNB and TCDNB under optimum condition of HPLC

samples	t_r /min	R	K'	T	FWHM
DCDNB	9.20	-	-	1.10	0.19
DCTNB	10.50	3.74	0.14	1.06	0.22
TCDNB	14.17	8.80	0.54	1.11	0.27

Note: t_r , is retention time. R , is degree of separation. K' , is capacity factor. T , is tailing factor. FWHM, is full width at high maxima.

3.2 DCTNB方法的验证

3.2.1 标准曲线与灵敏度

在最优色谱条件下,对不同浓度范围内的DCDNB,DCTNB和TCDNB标准溶液进行高效液相色谱分析,从低浓度到高浓度依次进样,每个浓度进样三次,使用外标法结合峰面积定量,获得三种化合物的标准工作曲线如图8所示。由图8可知,在 $5 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,DCDNB的浓度与色谱峰面积呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=27044.63X-43.70$, $R^2=0.99942$;在 $5 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,DCTNB的浓度与色谱峰面积呈现良好的线性关系,线性方程为

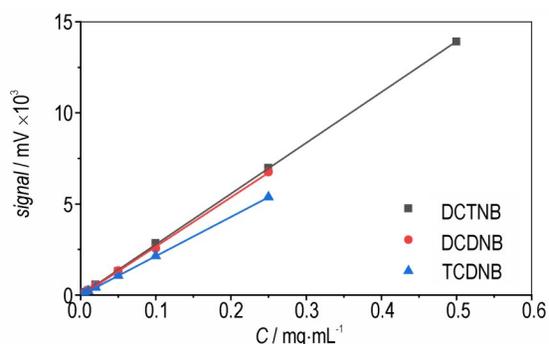


图8 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的标准曲线

Fig.8 Standard curves of DCDNB, DCTNB and TCDNB

$Y=27863.51X-7.11$, $R^2=0.99989$; 在 $5\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, TCDNB 的浓度与色谱峰面积呈现良好的线性关系, 线性方程为 $Y=21548.70X-17.57$, $R^2=0.99997$ 。将

$5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 标准溶液逐步稀释, 分别在最优色谱条件下进行分析, 测得检出限分别为 $0.47, 0.68, 0.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限分别为 $1.58, 2.28, 2.82\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明该方法具有良好的灵敏度。

3.2.2 精密度与重复性

将 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 按比例 (1:1:1) 配制成总浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合样品溶液, 在最佳色谱条件下, 对样品溶液进行 3 次平行的色谱分析, 间隔 6 h 后对该样品再次进行 3 次平行的色谱分析, 实验测得数据及各组分保留时间与峰面积的相对标准偏差 (RSD) 计算结果见表 2。由表 2 可知, 样品中三种化合物的 RSD 均小于 1.27%, 说明该方法的精密度与重复性较好, 满足高效液相色谱定性及定量分析的要求。

表 2 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的保留时间及峰面积的相对标准偏差

Table 2 The relative standard deviations of retention time and peak area of DCDNB, DCTNB and TCDNB

samples	retention time/min			RSD/%	peak area/mV·min			RSD/%
DCDNB	9.2042	9.1958	9.0792	0.71	2596.99	2630.72	2638.44	1.01
	9.2158	9.1767	9.0692		2584.52	2646.70	2645.75	
DCTNB	10.458	10.448	10.328	0.65	2625.80	2671.54	2650.10	1.14
	10.469	10.419	10.315		2600.47	2644.76	2682.91	
TCDNB	14.048	14.041	13.910	0.52	2073.60	2090.34	2016.61	1.27
	14.054	13.996	13.892		2051.51	2076.12	2074.53	

Note: RSD, is relative standard deviation.

3.2.3 准确度

采用加标回收率实验来定量分析方法的准确度, 回收率越接近 100%, 该方法的准确度越高。向未知浓度的样品溶液中分别加入浓度为 $25.00, 50.00, 100.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 在最优色谱条件下, 未知浓度样品和每个添加水平平行进样 3 次, 求得平均回收率, 结果见表 3。由

表 3 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的加标回收率

Table 3 The standard recovery rate of DCDNB, DCTNB and TCDNB

compound	concentration/mg·L ⁻¹			recovery rate/%
	background	added	detected	
DCDNB		25.00	140.14	99.52
	115.26	50.00	165.92	101.32
		100.00	214.64	99.38
DCTNB		25.00	358.57	100.71
	333.39	50.00	383.40	100.02
		100.00	432.55	99.16
TCDNB		25.00	145.02	102.13
	119.49	50.00	168.90	98.82
		100.00	218.59	99.10

表 3 可知, DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的加标回收率在 98.82%~102.13% 之间, 说明该方法具有良好的准确度。

4 结论

对于 DCTNB 的合成及应用对于纯度分析的需求, 进行了基于高效液相色谱法的 DCTNB 纯度分析方法的建立与验证。

(1) 通过探索检测波长, 流动相体系及比例 流速、柱温 和 进样量 等相关因素对 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的分离效果的影响, 建立了对于 DCTNB 纯度分析的反相高效液相色谱分析方法。优化后的最优色谱条件为: Hypersil ODS2 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 紫外检测波长 240 nm, 流动相为 $V_{\text{ACN}}/V_{\text{Water}}=55:45$, 流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。实验结果表明, 在最优色谱条件下, DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的保留时间依次为 9.20, 10.50, 14.17 min, 且三种化合物紫外吸收峰的分离度可达 3.70 以上, 能

够对 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 达到良好的分离和分析。

(2) 对所建立的分析方法进行了系统的验证, 采用外标法对 DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 进行了定量分析, 在 $5\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, DCDNB 的浓度与色谱峰面积均呈现良好的线性关系; 在 $5\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, DCTNB 的浓度与色谱峰面积呈现良好的线性关系; 在 $5\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, TCDNB 的浓度与色谱峰面积呈现良好的线性关系。DCDNB, DCTNB 和 TCDNB 的检出限分别为 $0.47, 0.68, 0.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限分别为 $1.58, 2.28, 2.82\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对标准偏差不大于 1.27% , 加标回收率 $98.82\%\sim 102.13\%$ 。

结果表明, 本研究建立的 DCTNB 色谱分析方法具有良好的灵敏度、精密度、重复性与准确度, 可用于 DCTNB 的纯度分析、含量检测和质量控制等研究。

参考文献:

- [1] HASS H B, FEUER H, HARBAN A A. A new preparation of 1, 3-Dichloro-2, 4, 6-trinitrobenzene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(5): 2282-2283.
- [2] 符全军, 封雪松. 国内外耐热炸药发展现状[C]//西安: 射孔新技术新产品交流展示会论文选集, 2001: 84-89.
FU Quan-jun, FENG Xue-song. Development status of heat-resistant explosives at home and abroad [C]//Xi'an: Selected Papers of Perforating New Technology and Product Exchange Exhibition, 2001: 84-89.
- [3] SITZMANN M E. Method for making nonanitroterphenyl: United States, US6476280 B1 [P]. 2002-12-05.
- [4] 王方阔, 张师, 张燕. 纯碱化合物的制备及产品纯度分析[J]. 广东化工, 2013(20): 93-94.
WANG Fang-kuo, ZHANG Shuai, ZHANG Yan. Preparation and purity analysis of Sodium carbonate [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013(20): 93-94.
- [5] 路凯华, 张焜琛, 张翼鹏. 基于凝固点下降的高纯有机物纯度定值技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2017, 26(2): 110-114.
LU Kai-hua, ZHANG Zu-chen, ZHANG Yi-peng. Research progress of purity determining technology of high purity organics based on freezing point decrease [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2017, 26(2): 110-114.
- [6] 郭盈杉, 郭永辉. 采用 HPLC 与 DSC 对安替比林纯度测定及不确定度评估[J]. 海峡药学, 2019, 31(10): 86-88.
GUO Ying-sha, GUO Yong-hui. Determination of antipyrine purity and uncertainty evaluation by HPLC and DSC [J]. *Strait Pharmacy*, 2019, 31(10): 86-88.
- [7] 张雪, 李永刚, 马会娟, 等. DOPO 纯度的分析[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(11): 76-77.
ZHANG Xue, LI Yong-gang, MA Hui-juan, et al. Purity analysis of DOPO [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2014, 31(11): 76-77.
- [8] 刘梅花. MTBE 纯度分析方法的建立[J]. 化工管理, 2020, 552(9): 48-49.
LIU Mei-hua. Establishment of MTBE purity analysis method [J]. *Chemical Management*, 2020, 552(9): 48-49.
- [9] 刘秀华, 朱方华, 何小波, 等. 硝基化合物的高效液相色谱 (HPLC) 分析[J]. 环境化学, 2012, 31(3): 385-389.
LIU Xiu-hua, ZHU Fang-hua, HE Xiao-bo, et al. Analysis of nitrocompounds by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3): 385-389.
- [10] 赵允颖, 陈军, 陈芳, 等. 六硝基芪的高效液相色谱法分析[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 80-84.
ZHAO Yun-ying, CHEN Jun, CHEN Fang, et al. Assay of hexanitrostilbene by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 80-84.
- [11] 张蒙蒙, 张林, 王友兵, 等. 高效液相色谱法分析 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的纯度[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 512-516+530.
ZHANG Meng-meng, ZHANG Lin, WANG You-bing, et al. Purity analysis of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(5): 512-516+530.
- [12] 刘圆圆, 许建新, 王建龙, 等. 3, 4-二硝基吡啶纯度的高效液相色谱分析方法[J]. 含能材料, 2018, 26(2): 173-177.
LIU Yuan-yuan, XU Jian-xin, WANG Jian-long, et al. Purity analysis of 3, 4-Dinitropyridine by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(2): 173-177.
- [13] 丁欢, 陈建波, 赵海霞, 等. 基于高效液相色谱的 BPTAP 纯度分析方法[J]. 含能材料, 2021, 29(7): 658-666.
DING Huan, CHEN Jian-bo, ZHAO Hai-xia, et al. Development of a HPLC method for the purity analysis of BPTAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 658-666.
- [14] 郑厦蓉, 李永祥. 2, 4-二氯-1, 3, 5-三硝基苯的制备及表征[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(6): 22-24.
ZHENG Sha-rong, LI Yong-xiang. Synthesis of 2, 4-Dichloro-1, 3, 5-trinitrobenzene [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2014, 43(6): 22-24.
- [15] 孙玲, 曹端林, 马文兵, 等. 1, 3-二氯-2, 4, 6-三硝基苯的合成及其硝酯化[J]. 化学试剂, 2017, 39(5): 528-530.
SUN Ling, CAO Duan-lin, MA Wen-bing, et al. Synthesis and nitrate esterification of 1, 3-dichloro-2, 4, 6-trinitrobenzene [J]. *Chemical Reagents*, 2017, 39(5): 528-530.
- [16] 王佩兰. 6-硝基苯并二氧化咪唑的合成及热分解性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
WANG Pei-lan. Study on the synthesis and thermal decomposition of 6-Nitrobenzofurazan [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [17] 孙毓庆, 胡育筑. 液相色谱溶剂系统的选择与优化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 147-170.
SUN Yu-qing, HU Yu-zhu. Selection and optimization of high performance liquid chromatography solvent system [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 147-170.
- [18] SNYDER L R, 张玉奎, 王杰, 等. 实用高效液相色谱法的建立[M]. 北京: 华文出版社, 2001: 421-456.
SNYDER L R, ZHANG Yu-kui, WANG Jie, et al. Establishment of Practical High Performance Liquid Chromatography [M]. Beijing: Sino-Culture Press, 2001: 421-456.

Purity Analysis of 1,3-Dichloro-2,4,6-Trinitrobenzene by High Performance Liquid Chromatography

LIU Yun-zhang¹, HE Jia-yuan¹, XIAO Yun², CHEN Li-zhen¹, WANG Jian-long¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Norinco Group Hubei DongFang Chemical Industry Co. Ltd, Xiangyang 441404, China)

Abstract: To determine the purity of 1,3-dichloro-2,4,6-trinitrobenzene (DCTNB) product accurately, a high-performance liquid chromatography (HPLC) real-time (or in-situ) method for the determination of DCTNB and its impurities, 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzene (DCDNB) and 2,3,4-trichloro-1,5-dinitrobenzene (TCDNB) was established. The effect of different mobile phase system, mobile phase ratio, flow rate and injection volume etc. conditions on the separation of high performance liquid chromatography for DCTNB was discussed. The quantitative analysis method was carried out by an external standard method. Results show that The optimal chromatographic conditions obtained are as follows: hypersil ODS2 chromatographic column (250 mm×4.6 mm, 5 μm), UV detection wavelength 240 nm, acetonitrile /water with a volume ratio of 55: 45 as mobile phase, flow rate 1.2 mL·min⁻¹, column temperature 25 °C, injection volume 10 μL. Under the above chromatographic conditions, the retention times of DCDNB, DCTNB and TCDNB are 9.20, 10.50, and 14.17 min in sequence with good resolution of all peaks (greater than 3.70). DCDNB, DCTNB and TCDNB show a good linear relationships in the concentration ranges of 5–250, 5–500 and 5–250 mg·L⁻¹, respectively, and the linear correlation coefficient R^2 is greater than 0.999. The detection limits of DCDNB, DCTNB and TCDNB are 0.47, 0.68, 0.85 mg·L⁻¹, the quantification limits are 1.58, 2.28, 2.82 mg·L⁻¹, respectively, the relative standard deviation of 1.01%–1.27%, and the standard recovery rates are 98.82%–102.13%.

Key words: 1,3-dichloro-2,4,6-trinitrobenzene (DCTNB); 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzene (DCDNB); 2,3,4-trichloro-1,5-dinitrobenzene (TCDNB); high performance liquid chromatography (HPLC); the analysis of DCTNB purity

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021272

(责编: 高毅)