

高纯度 TATB 的制备与表征方法研究

李波涛 梁叶明 达君 张永吉

(中国工程物理研究院化工材料研究所)

摘要 本文概述了高纯度 TATB 制备与表征方法的研究工作。在 TATB 的制备上, 选用工业品 TATB 为原料, 用 N,N-二甲基甲酰胺进行几次重结晶, 得到了高纯度的 TATB。在表征方法上, 采用定性定量相结合综合表征 TATB 方式。该方法包括: 红外光谱 (IR)、差热分析 (DTA)、颜色光谱、氯含量、二甲基亚砷可溶物、灰分含量、液相色谱 (HPLC)、极谱、氨基测定法等。

关键词 TATB 精制 定性分析 定量分析

引言

TATB 是一种极其安全的炸药, 它的机械感度和热感度都很低^[1], 密度高, 耐热性能好。由于对炸药安全性能的日益强调, 不少国家对 TATB 炸药都给予了高度重视。在 TATB 炸药的分析研究方面, 由于缺乏该炸药的标准物质, 使 TATB 炸药的成分分析遇到了一定的困难, 为了适应 TATB 炸药研究的需要, 克服分析研究中的这一难题, 我们开展了本课题的研究。

1 TATB 的精制

取用较高纯度的工业品 TATB, 以甲苯、丙酮反复洗涤多次, 烘干, 称取适量用 N,N-二甲基甲酰胺在 145℃ 下搅拌溶解, 过滤, 冷却重结晶, 洗涤结晶物, 烘干。如此反复重结晶三次, 即可得到深黄色, 表面反光发亮的高纯度 TATB 产品。

2 高纯度 TATB 的表征

2.1 定性分析部分

2.1.1 红外光谱法

将精制 TATB 产品按红外常规方法压片, 压片后在红外光谱仪上纪录红外光谱图, 将纪录的谱图与标准谱图^[2]进行比较。由图 1、图 2 可看出所得高纯度 TATB 的红外谱图与标准谱图完全一致。

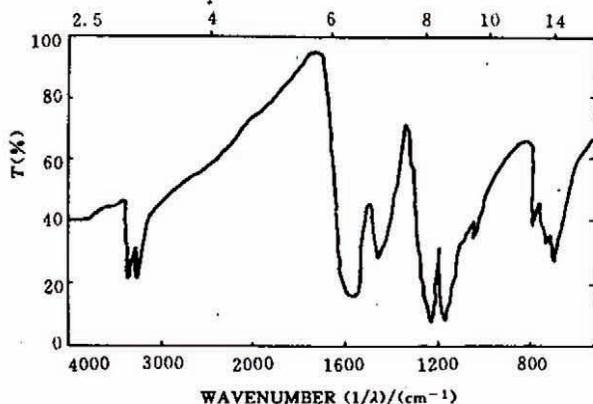
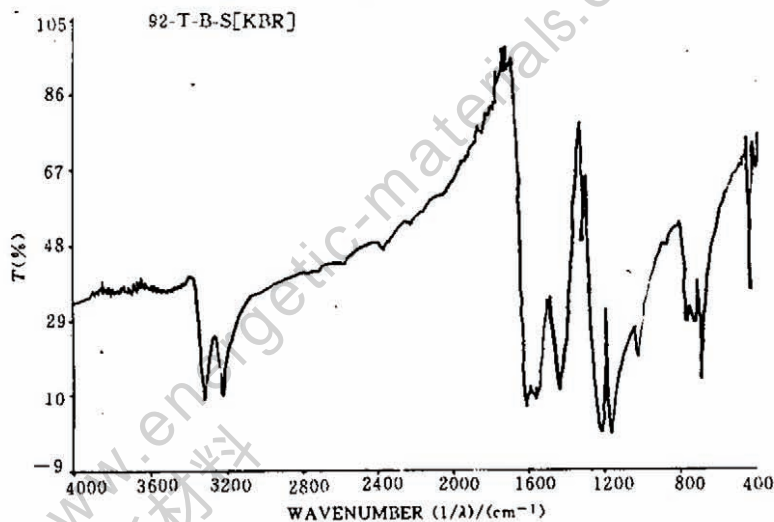
图 1 TATB 红外光谱图^[2]Fig. 1 TATB IR spectrum^[2]

图 2 精制的 TATB 红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of refined TATB

2.1.2 TATB 差热分析

差热分析是一种热分析方法,由此法而得到的 DTA 曲线,能够表征 TATB 的热性能,也能定性鉴定 TATB 含量。采用 20℃/min 升温速度下得到的精制 TATB 的 DTA 曲线与文献值完全一致,放热峰值温度不高于 380℃。如图 3 所示。

2.1.3 颜色光谱(紫外荧光光谱法)

TATB 受紫外光(285nm)照射时,可发射荧光,其波长为 576nm。取适量 TATB 固体

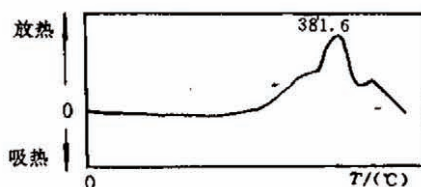


图 3 精制 TATB 差热谱图

Fig. 3 DTA curve of refined TATB

样品于石英比色皿中,将比色皿插入紫外荧光光度计的样品架上。将入射光波长调至258nm,对出射光进行波长扫描并记录谱图,精制的TATB产品在可见光区576nm处能发射出较强的荧光,其它波长处无荧光发射。

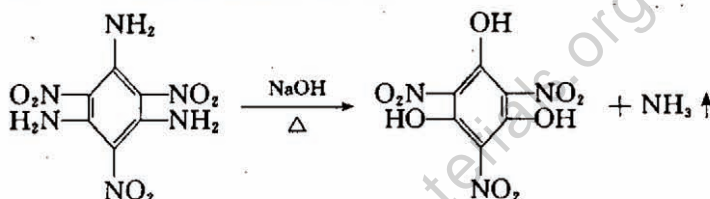
2.2 定量分析部分

2.2.1 液相色谱法

色谱条件为:以YWG-NH₂填柱,用DMF、甲苯、正庚烷混合液做流动相,取一定流量柱压为 5.5×10^6 Pa,采用紫外检测器,波长设置355nm。样品用DMF溶解,在此分析条件下,TATB的保留时间约为4.24min。

2.2.2 氨基测定法

TATB在强碱性溶液中,很容易使氨基脱落,以氨的形式放出,收集氨气,以中和法滴定,即可换算出TATB的含量,反应方程式为:

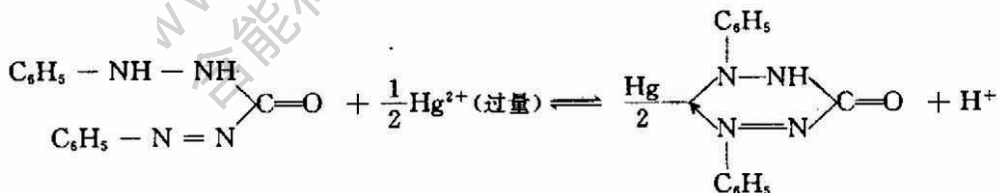
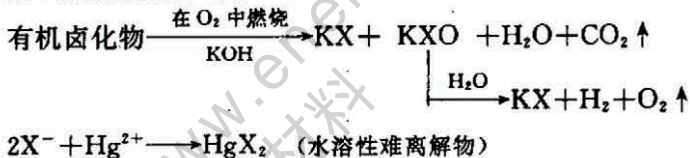


2.2.3 硝基测定法

采用极谱技术,对TATB中的硝基进行电还原反应,测出硝基的含量。由此也可以换算出TATB的含量。

2.2.4 TATB中氮含量的测定

用氧瓶燃烧法分解样品。



二苯卡巴腙

到终点时,过量的汞离子与二苯卡巴腙指示剂迅速生成紫红色络合物。

2.2.5 二甲基亚砷可溶物

以TATB溶于二甲基亚砷的饱和溶液作溶剂来溶解TATB中所含的有机杂质,然后洗涤,过滤,干燥,称出重量,即可求得二甲基亚砷可溶物的含量。

2.2.6 TATB灰分的测定

将TATB样品加热分解碳化,再将其碳化产物高温灼烧即可得到TATB灰分,灰分指标从一个侧面反映了TATB中无机杂质或可转化为无机杂质的杂质含量。

用上述定量分析方法对精制的 TATB 产品做了分析, 其分析结果与文献报导的数据^[3]对比列于表 1 中。

表 1 TATB 分析数据
Table 1 Analytical data of TATB (%)

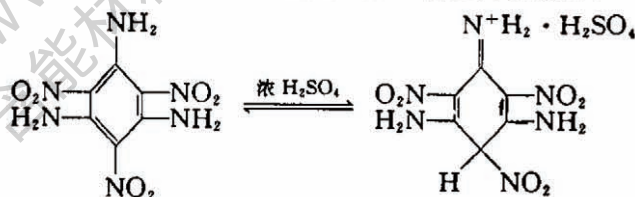
样 品	TATB 含量			杂质含量		
	HPLC	测-NO ₂	测-NH ₂	氯	DMSO 可溶物	灰 分
92-T-B-S (自制)	99.98	99.78	99.66	未检出 ¹⁾	0.01	0.01
文献[3]	99.98	/	/	0.0026 ²⁾	0.02	0.01

注: 1) 氧瓶燃烧法。 2) X-射线荧光法。

3 讨 论

3.1 精制方法的选择

在 TATB 的精制上有过一些报导, 大约分为三类。一类是热精制, 热精制有两种方法, 烘箱干燥处理法和热水煮解法。对工业品大批量的提纯, 有一定的效果, 但纯度达不到分析标准要求。第二类是升华法, 利用 TATB 在中温 ($\geq 100^\circ\text{C}$) 范围有相当高的蒸汽压, 可以使 TATB 升华, 收集升华后的冷却结晶物, 由于升华是以集群态 (TATB)_n 形式进行, 夹杂在其中的杂质也被带出。升华法的提纯效果不明显。第三类是有机溶剂重结晶法, 常用的有机溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜, 二甲基亚砜沸点较高 (189°C), 不易蒸发。Schaffer 用 N,N-二甲基甲酰胺精制出了高纯度适于做分析标准的 TATB。上述方法已有文献综述^[4], 为了寻找新的精制 TATB 方法, 我们采用硫酸法精制 TATB, 但未成功, 因为 TATB 经浓硫酸处理后, 伴随有化学变化。在硫酸中, 随着放置时间的延长, TATB 的外观色泽由淡黄色变成浅棕, 最后变成深褐色。Harris 用 ¹³C NMR 对 TATB 及同系物在浓硫酸中的存在状态的研究表明^[5]: 在浓 H₂SO₄ 中 TATB 主要变成以 C₄ 质子化并且以氨基和亚氨基平衡混合物的形式存在, 且亚氨基占有优势。



制备高纯度 TATB 比较成熟的精制方法是 N,N-二甲基甲酰胺重结晶法。此法操作灵活, 无需复杂设备, 克服了 H₂SO₄ 法存在的问题。适合于高纯度 TATB 小批量间断生产。

3.2 表征方法的选择与确定

目前, 对 TATB 分析方面的报导较多。对 TATB 的纯度, 多采用化学和仪器分析方法, 测定总氯、无机氯、灰分含量来确定无机杂质; 也有的比较 TATB 的总硝基、总氨基以便考查其质量; 用 X-射线衍射法和扫描电镜对晶体结构及形貌进行分析; 还有的采用 TLC 法定量分析 TATB 中的有机杂质; 用流动余辉技术和卡尔费休法测定 TATB 中的水分等等。我们将定性与定量两个部分结合起来, 综合评价高纯度 TATB 的质量。

在定性部分,采用红外光谱来确定各官能团的存在以及存在的形式并与标准谱图比较以确定是否为 TATB,再用差热分析测定其热性能指标是否与文献值一致,以紫外荧光法来确定其颜色光谱,确定其颜色。

在成分分析部分,用化学的和仪器的方法测定总氯、二甲基亚砷可溶物、灰分来确定杂质含量,用 HPLC、极谱和化学法测定纯度对 TATB 的含量进行定值。

由于定量分析中对 TATB 的颗粒特性、晶体形状无特殊要求,可以不考虑这方面的表征内容。按分析常规,作为标准物用前均需烘制,TATB 本身又无分子内水,因此,也可不考虑水分。总氯已把无机氯、有机氯包括在内,所以,未设置单项氯的测试方法。

除此之外,在定量表征方法上,我们还尝试了 ^{13}C 核磁共振法,利用 TATB 在浓 H_2SO_4 中的 ^{13}C NMR 谱图,从中找出不受干扰(或干扰可消除)的 TATB 特征峰,积分其面积,与核磁共振常用内标物 TMS(四甲基硅)的面积相比,求出 TATB 含量,以达到对 TATB 定量分析的目的。但在试验中发现,文献报道的 TATB 共振谱^[5]与我们实测谱图有差异,见图 4、图 5。文献谱图中,化学位移为 152.7ppm 和 151.6ppm 两峰分开距离与 114.3ppm 和 114.5ppm 两峰分开距离不成比例,而我们所做的实验谱图在 114.3ppm 对应位置没有共振峰,其原因需作进一步研究。

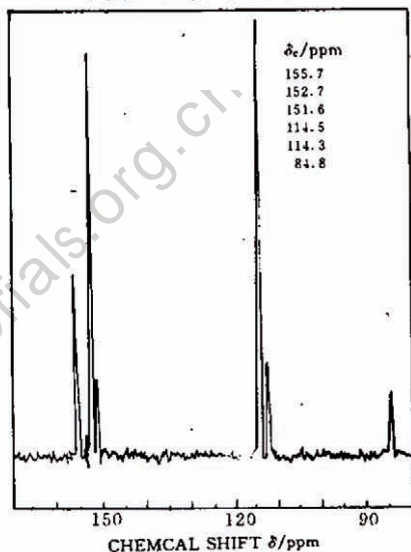


图 4 Harris 做 ^{13}C 核磁共振谱图

Fig. 4 Harris ^{13}C NMR spectrum

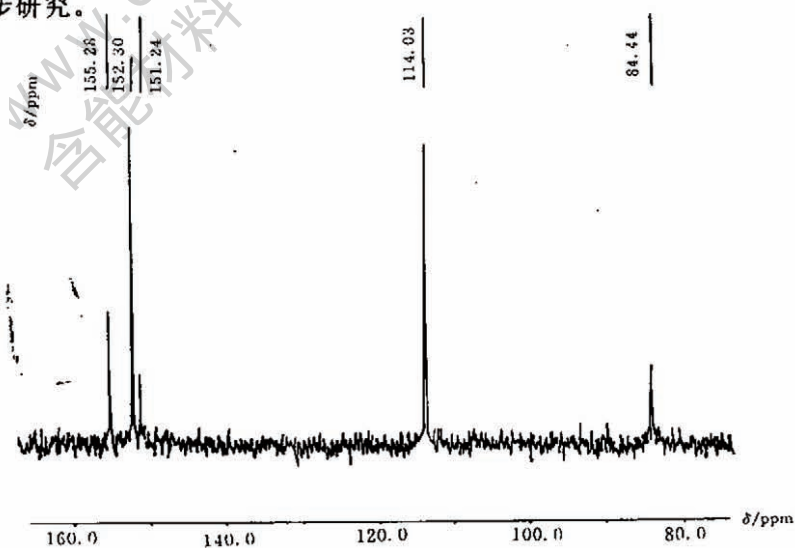


图 5 实测 ^{13}C 核磁共振谱图

Fig. 5 Test ^{13}C NMR spectrum

4 结 论

采用 N,N-二甲基甲酰胺反复重结晶,可以得到高纯度 TATB,该方法操作灵活,无需复杂设备,适合于高纯度 TATB 小批量间断生产。采用定性,定量相结合,综合表征高纯度 TATB,能够突出重点,抓住 TATB 特性的实质,各分析方法具有较高的分析精确度。

参 考 文 献

- 1 董海山,周芬芬主编. 高能炸药及相关物性能. 科学出版社, 1989. 268
- 2 Gibbs T R 著. 九〇三研究所译. 高能炸药性能数据手册. 1982.
- 3 Clifford L S. Recrystallization of TATB for Analytical Standard. MHSMP-80-03, 1980.
- 4 李波涛. TATB 的提纯与精制. 炸药通讯, 1990 (4), 57~61
- 5 Harris B W. Carbon-13 NMR Analyses of TATB and Related Compounds in Sulphuric Acid. LA-7572, 1979.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH-PURE TATB

Li Botao Liang Yeming

Da Jun Zhang Yongji

(Institute of Chemical Materials, CAEP)

ABSTRACT High-pure TATB was prepared by repeatedly recrystallizing the commercial product with N,N-dimethyl formamide. The TATB refined up to 99.98% was qualitatively and quantitatively characterized with a series of methods including infra-red spectrum (IR), differential thermal analysis (DTA), visible spectrum, chlorine content, DMSO soluble substances, ash content, high pressure liquid chromatograph (HPLC), polarograph, determination of ammonia and so forth.

KEY WORDS TATB, refine, qualitative analysis, quantitative analysis.