

文章编号: 1006-9941(2003)04-0215-04

固相微萃取和 GC/MS 分析 JOB 炸药老化释放气氛

杨秀兰, 徐瑞娟, 黄黎明, 余坤, 李哲, 刘宁
(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用3种不同吸附性能萃取头的固相微萃取器对JOB炸药在自然密封存放和加热老化一定时间后所释放出来的微量气氛进行了萃取吸附研究,采用GC/MS测试技术对其进行了定性分析。研究表明,固相微萃取装置对该炸药老化过程中释放的微量无机气体和有机挥发性组分具有选择性吸附和萃取浓缩作用,峰强度显示不同老化条件下放出的气体组分和含量具有不同的结果。初步探讨了老化释放气体的机理, JOB炸药老化放出的主要是一些合成溶剂、杂质等。

关键词: 分析化学; 固相微萃取; GC/MS; JOB炸药; 老化

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

固相微萃取(SPME)是90年代才发展起来的一种新型无溶剂化样品前处理技术,集萃取、浓缩和解析于一体,具有灵敏、经济、样品用量少等优点,可与色谱-质谱(GC/MS)联用,快速有效地分析样品中痕量组分。现在这一技术在环境科学、生命科学、药物科学等领域已有广泛应用^[1~4]。

材料的老化研究一直受到材料使用者的广泛关注,采用固相微萃取技术可以提取检测老化变化的气体组成。在武器及含能材料研究领域,美国的Chambers等将固相微萃取技术用于武器系统以及相容性实验组件^[5,6],采用SPME/GC/MS方法收集和测定炸药及相关材料老化释放的气氛,从中检测到了54种化合物,在LX-17中检测出微量甲苯。目前国内还没有有关SPME在含能材料研究方面应用的报导。本实验采用3种不同固定相萃取头对JOB炸药在自然存放和加热老化一定时间后释放出来的微量气体组分进行了采样和GC/MS分析,主要研究了萃取头对有机气体组分的吸附性质,比较了不同老化条件下的气体组分和含量检测结果,对老化释放气体的机理进行了初步解析。

2 实验

2.1 固相微萃取原理

通过萃取头上的不同固定相吸附剂对微量组分进行选择吸附,使样品中的待测组分得以浓缩富集,然后直接插入气相色谱的进样口加热解析并通过色谱柱分离,进入检测器检测。

2.2 样品制备

JOB炸药分别用以下条件老化:取一定量样品三组,一组密封于20 ml样品瓶中,在室温条件下密闭存放3年;另一组于布氏计中,抽掉空气后,在120℃加热48 h;第三组密封于20 ml的顶空样品瓶中,于65℃条件下放置2个月,各组均采用空瓶老化以进行空白实验,采用SPME/GC/MS测定技术分别研究它们释放的微量气氛。

2.3 实验条件

GC仪器条件:HP6890气相色谱仪;色谱柱:30 m × 0.25 mm × 0.2 μm HP-5MS毛细色谱柱;进样口温度:250℃;传输线温度:210℃;载气流速:He 0.6 ml/min;MS仪器条件:HP5973台式四极杆质谱仪;电离方式:EI POS;电离能量:70 eV;加速电压:1200 kV;分辨率R:0.1 amu;扫描方式:全扫描;质量范围:10~400 amu(质量数);SPME类型和萃取条件:固相微萃取器(含100 μm PDMS、75 μm CB/PDMS和85 μm PA 3种萃取头),美国supelco公司生产;萃取吸附温度:25℃;萃取时间:20 min;解析温度:250℃;解析时间:5 min。

收稿日期: 2002-08-21; 修回日期: 2003-10-23

基金项目: 中国工程物理研究院项目基金(2002-421050404-3-02)资助

作者简介: 杨秀兰(1971-),女,硕士,助理研究员,主要从事质谱分析和炸药理化性能研究。

2.4 实验结果和讨论

(1) 采用 100 μm PDMS、75 μm CB/PDMS、85 μm PA 三种不同的萃取头对室温自然老化得到的气体样品以相同的条件萃取吸附和解析, 并采用 HP-5MS 色谱柱以 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒定柱温分离, 采用 GC/MS 测试。用气密针直接进样 40 μl 样品气体和萃取空瓶空白以相同检测条件作对比分析, 从质谱分析得到各条件下碎片离子峰结果。

实验表明, 与空瓶空白比较, JOB 炸药经过三年的密封自然存放, 已经释放出了一些极微量的气体组分, 包括质量数 (m/z) 分别为: 27/29/30/43/46/57/77/92/104/116 等的多种离子碎片峰; 对于炸药的老化释出气体, 75 μm CB/PDMS 萃取头吸附效果较好, 对多种气体组分都能吸附, 100 μm PDMS 可以萃取浓缩部分质量数的分子/离子碎片, 而采用 85 μm 条件下各组分无法有效分离, 各种质量数的离子碎片叠加在一起, 难以对各组分准确定性; PA 萃取头仅能萃取很少量气体组分; 三种萃取头具有部分萃取浓缩作用, 不同固定相吸附剂对气体组分的吸附选择性也有所不同。由于这些组分的含量极低, 采用气密针取样直接分析, 在仪器灵敏度范围内无法检测出来, 只能测定出一些基本的空气组分, 如 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 H_2O 等的离子碎片, 对于质量数为 27/30/46/104/106 等离子的物质均没有出峰。采用 75 μm CB/PDMS、100 μm PDMS、85 μm PA 萃取和 GC/MS 测试技术, 可以检测得到用一般方法检测不到的 JOB 炸药造型粉自然密封存放老化释放微量气氛中的有机组分以及部分无机小分子气体组分。但是, 由于色谱柱并未将所有的微量组分完全分开, 还由于仪器的检测灵敏度的限制, 有些更微量的组分还不能定性, 只能看到很微弱的小峰存在。

(2) 采用 100 μm PDMS、75 μm CB/PDMS 两种萃取头对在 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h 得到的微量气氛以相同条件萃取和解析, 各气体组分通过 HP-5MS 色谱柱以初温 40 $^{\circ}\text{C}$, 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 260 $^{\circ}\text{C}$ 的程序升温方式分离。同时, 采用 75 μm CB/PDMS 进行空瓶老化后的萃取空白实验以比较实验结果, 得出了各个组分分离较好的总离子流色谱图, 各峰均由质谱谱图解析得到了定性结果, 见图 1~3。

图 1 各色谱峰对应物质如下: 1.36—水、二氧化碳等空气组分; 1.48—乙醇; 1.55—丙酮; 1.95—乙酸乙酯; 2.26—2,4-二甲基戊烷; 2.32—2,3-二甲基己烷; 2.44—1-庚烯; 2.52—庚烷; 2.77—甲基环己烷;

3.25—甲苯; 3.86—乙酸丁酯等。与图 1 相比, 图 2 中 100 μm PDMS 萃取头吸附的组分和强度相对较少, 各峰物质如下: 1.38—水、二氧化碳等空气组分; 1.50—乙醇; 1.74—乙酸; 1.97—乙酸乙酯; 2.77—甲基环己烷; 3.25—甲苯。图 3 的萃取空白中, 只有极少量的以下物质: 1.37—水、二氧化碳等空气组分; 1.55—丙酮; 2.25—2,4-二甲基戊烷; 3.25—甲苯。

结果表明, 在相同的萃取解析和检测条件下, 对无机小分子(主要是氮气、水、二氧化碳等组分), 两种萃取头的吸附效果都很好; 而 75 μm CB/PDMS 吸附有机组分效果明显优于 100 μm PDMS, 其吸附的气体组分种类和峰的强度均比 100 μm PDMS 吸附的多而且要高; 75 μm CB/PDMS 萃取样品气氛和空白气氛的色谱峰比较表明, 吸附样品气的峰远强于空白峰, 表明所测得的组分为该复合炸药老化释出物, 以上结果还表明, JOB 炸药老化放出的主要是一些合成溶剂、杂质等。

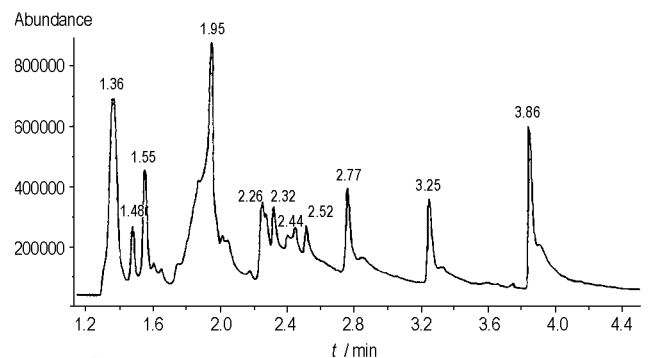


图 1 75 μm CB/PDMS 萃取样品气氛的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of the sample gas extracted by SPME of 75 μm CB/PDMS

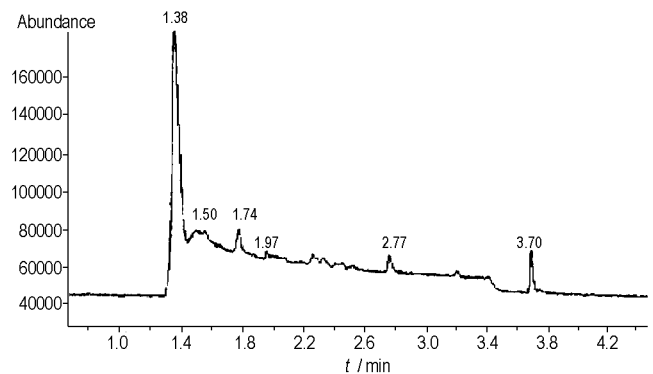


图 2 100 μm PDMS 萃取样品气氛的 GC/MS 色谱图
Fig. 2 Chromatogram of the sample gas extracted by SPME of 100 μm PDMS

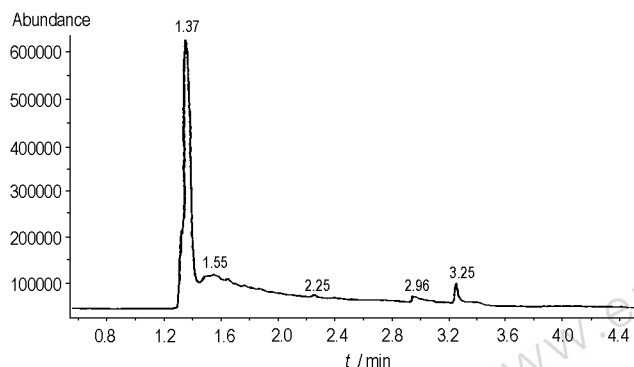
图3 75 μm CB/PDMS 萃取本底气氛的 GC/MS 图

Fig. 3 Chromatogram of blank gas extracted by SPME of 75 μm CB/PDMS

(3) 采用 75 μm CB/PDMS 萃取头对在 65 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 个月炸药老化得到的微量气氛以与上节相同的条件萃取和解析, 各气体组分通过 HP-5MS 柱程序升温分离, 得到的色谱图见图 4。图中各峰对应物质分别为: 1.36—水、二氧化碳等空气组分; 1.55—丙酮; 1.76—乙酸; 1.86—己烷; 1.94—乙酸乙酯; 2.25—2,4-二甲基戊烷; 2.33—2,3-二甲基己烷; 3.25—甲苯。

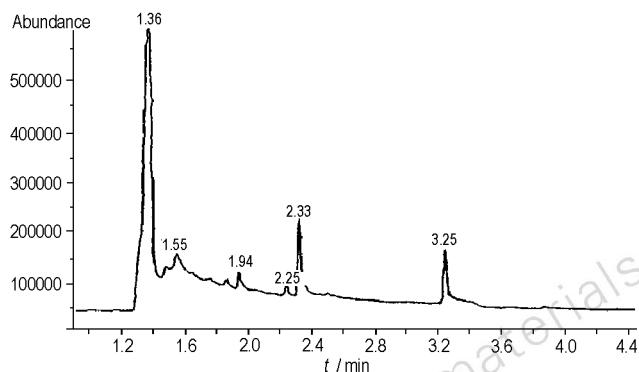
图4 75 μm CB/PDMS 萃取 65 $^{\circ}\text{C}$ 存放 2 个月样品气氛的 GC/MS 图

Fig. 4 GC/MS chromatogram of the sample gas extracted by SPME of 75 μm CB/PDMS

结果表明, 对 65 $^{\circ}\text{C}$ 存放 2 个月的 JOB 炸药释放气氛的 75 μm CB/PDMS 萃取和 GC/MS 分析, 可以检测到微量水、二氧化碳等无机气体, 以及丙酮、己烷、乙酸乙酯、苯、甲苯等微量有机挥发性组分, 但它的峰强度明显没有相同条件下萃取 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h 所释放气氛的峰强度高, 定性检测组分也没有 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h 所释放微量气氛的多。

以上实验结果表明, 当 GC/MS 仪器检测条件一定

时, 固相微萃取可在一定浓度范围内富集浓缩微量气体组分, 尤其对有机挥发性组分具有很好的萃取浓缩作用。这对低于仪器检测极限的微量组分样品的分析, 是一种很好的前处理技术。固相微萃取不仅可以灵敏地测到直接进样检测不到的组分, 而且对于不同老化条件下的极微量不同含量组分的气氛, 采用相同萃取检测条件, 可以灵敏地测到其差别, 为研究材料老化规律提供了很好的线索。在不同老化条件下的不同结果同时也说明, 这些释出的微量溶剂存在于炸药的晶体内部或包裹于材料中, 伴随着老化过程逐步释放出来, 而不仅是在于材料加工过程的外部表面吸附, 这对材料环境贮存研究具有参考意义。

3 结论

固相微萃取器与 GC/MS 技术联用, 可用于分析 JOB 炸药老化过程中放出的微量气氛, 采用不同萃取头萃取和浓缩试样, 可定性检测到用一般方法检测不到的炸药老化释放微量气体组分。这对于研究炸药老化分解、放气规律, 研究材料间的相容性等, 是一种非常有用的手段。

参考文献:

- [1] 杨大进, 方从容, 王竹天. 固相微萃取技术及其在分析中的应用[J]. 中国食品卫生杂志, 1999, 11(3): 35-39
- [2] 刘百战, 高芸. 固相微萃取-气相色谱/质谱分析梔子花的头香成分[J]. 色谱, 2000, 18(5): 452-455
- [3] 雷晓玲, 王俊德. 固相微萃取在药品和生物样品分析中的应用[J]. 色谱, 2002, 20(3): 210-215
- [4] Hakkarainen Minna, Albertsson Ann-Christine, Karlsson Sigbritt. Solid phase microextraction (SPME) as an effective means to isolate degradation products in polymers [J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1997, 5(2): 67-73
- [5] Chambers D M, Ithaca J, King H A, et al. Solid phase microextraction analysis of B83 SLTs and core B compatibility test units [A]. 22nd Aging Compatibility and Stockpile Stewardship Conference [C]. April 27-30, 1999. [NTIS NO: DE2001-12129/XAB]
- [6] Chambers D M, Lemay J D. No destructive analysis of organic hydrogen getter [A]. 22nd Aging Compatibility and Stockpile Stewardship Conference [C]. April 27-30, 1999.

Analyzing the Gases Released from Aged JOB Explosives by Using Solid Phase Microextraction Coupled with GC/MS

YANG Xiu-lan, XU Rui-juan, HUANG Li-ming, Yü Kun, LI Zhe, LIU Ning

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Three kinds of adsorbant solid phase microextractions (SPME) were used to study the gases released from aged JOB explosives. These gases were obtained by storing the explosives in a closed vessel and heating them for a certain period of time. The extraction and adsorption properties of these SPMEs and the qualitative identification of the gas components have been examined by using SPME coupled with GC/MS analytical techniques. The results show that SPMEs can adsorb selectively and preconcentrate the trace organic volatiles (such as solvents, impurities) and some inorganic gases from explosives and its pertinent materials aged at different conditions. Furthermore, the ageing mechanism of JOB explosives was also explored.

Key words: analytical chemistry; solid phase microextraction; GC/MS; JOB explosives; age

(上接 214 页)

Synthesis of *N,N'*-Bis(3-chlorophenyl)-3,4-diaminofurazan

WANG Jian-long, OU Yü-xiang, CHEN Bo-ren, LIU Jin-quan, Lü Lian-ying

(*Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: Synthesis of *N,N'*-bis(3-chlorophenyl)-3,4-diaminofurazan (BCPDAF) is a proposed intermediate for synthesizing a novel explosive – *N,N'*-bis(2',4'-dinitrobenzofuroxan)-3,4-diaminofurazan (BNFDAF) which is predicted to have low mechanical sensitivity and high thermal stability. In this paper, the synthesis of BCPDAF is described in detail. The condensation of dichloroglyoxime with 3-chloroaniline in basic media gives *N,N'*-bis(3-chlorophenyl) diaminoglyoxime which can then be converted to BCPDAF *via* dehydration in a NaOH-HOCH₂CH₂OH solution at high temperature. It is presumed that BNFDAF could be formed from BCPDAF *via* nitration, azidation and denitrication. The structures of BCPDAF and its intermediate have been determined by IR, ¹HNMR, MS and elemental analysis.

Key words: organic chemistry; furazan; *N,N'*-bis(3-chlorophenyl)-diaminoglyoxime; *N,N'*-bis(3-chlorophenyl)-3,4-diaminofurazan