

文章编号: 1006-9941(2007)01-0087-03

紫外分光光度法测定反应过程中 HNIW 的含量

吕连营¹, 王建龙², 张 萍¹, 常永芳¹

(1. 石家庄学院化学系, 河北 石家庄 050035; 2. 中北大学化工学院, 山西 太原 030051)

摘要: 利用紫外分光光度法建立一种定性鉴定和定量测定六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的方法, HNIW 的乙酸乙酯溶液在 $\lambda_{\max} = 272.3 \text{ nm}$ 处具有最大吸光度, 标准样品在 $0 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 吸光度与浓度呈良好的线性关系, 相关系数 r 为 0.9992。利用紫外分光光度法, 对反应过程中生成的 HNIW 进行光谱扫描和吸光度测定, 根据最大吸收峰位置可判断产品是否为 HNIW, 根据标准曲线可计算 HNIW 的浓度。

关键词: 分析化学; 紫外分光光度法; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 定量分析; 炸药

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是目前综合性能最好的一种单质炸药, 自其问世以来, 其合成方法的改进、性能和应用研究已广泛见诸报道^[1-4]。关于 HNIW 的分析方法研究, 理论和实验研究主要集中在其晶型计算和衍射分析, 比如在常温、常压下存在的 α -、 β -、 γ -和 ε -HNIW 四种晶型的晶体结构研究已很详细^[5-8]。在实际生产过程中, 由多种中间体合成 HNIW 时, 首先得到的是 γ -HNIW, 然后经过转晶工艺得到 ε -HNIW。故 HNIW 的晶型控制和鉴定是生产 HNIW 中必不可少的工艺步骤, 但适合于生产过程简便、易行的 HNIW 的定量分析方法目前尚无报道。

本文利用比较普及的紫外-可见分光光度计分析 γ -HNIW, 并定量地测定 γ -HNIW 的含量, 旨在为合成和生产 HNIW 的过程中提供快速的定性和定量分析方法。

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂: HNIW 及其前体为实验室自制^[9], 其余试剂为市售分析纯试剂。

仪器: Nicolet-560 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; HITACHI L-7110 型高效液相色谱仪, 日本 HITACHI 公司; TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

收稿日期: 2006-02-14; 修回日期: 2006-05-26

基金项目: 国防科工委预研基金资助项目(12060451867)

作者简介: 吕连营(1961-), 男, 副教授, 博士, 从事含能材料合成、应用。e-mail: lly0311@sina.com

2.2 γ -HNIW 的结构鉴定及标准样品的制备

按文献[9]提供的方法合成 γ -HNIW, 所得实验样品均经 FTIR 指纹图谱鉴定后确定为 γ -HNIW (见图 1), 经高效液相色谱(HPLC)分析, 质量分数 98.89% (见图 2), 达到此标准的样品作为标准样品。

2.3 标准曲线制备

以乙酸乙酯作溶剂, 将标准样品配成质量分数分别为 60.0、80.0、100.0、120.0、150.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。以溶剂作为空白进行基线调零, 光谱扫描范围 190~350 nm, 采样间隔 0.5 nm, 光谱带宽 2 nm, 作定性扫描, 得到 γ -HNIW 的紫外吸收光谱(见图 3), 最大吸收波长 272.3 nm。

在最大吸收波长下测量标准溶液系列的吸光度, 以吸光度和标准溶液浓度作图得到 HNIW 的标准曲线(见图 4)。

2.4 样品 HNIW 的鉴定和定量分析

从反应体系中取一定量的产品, 经预处理后溶解于乙酸乙酯中(质量分数在 20~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 由紫外光谱扫描进行定性鉴定, 然后进行定量测定。FTIR 指纹图确定样品的晶型, 用于判断前体是否已转化为 γ -HNIW。利用薄层色谱(TLC)对所取样品进行定性和纯度分析。

3 结果与讨论

3.1 γ -HNIW 的 FTIR 指纹谱图分析

不同晶型的 HNIW, 由于其分子中硝基的取向不同, 晶格中分子数及分子堆积状况各异, 故其 FTIR 的指纹图谱存在明显的差异。样品 HNIW 的 FTIR 指纹谱图见图 1。

由图 1 可看出, 样品的 FTIR 指纹图谱表明其为

γ -HNIW, 在 $1160 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 区域内, γ -HNIW 有四个吸光强度依次增强的特征吸收峰, 这四个吸收峰分别出现在 1153 、 1106 、 1081 和 1046 cm^{-1} 。这给利用红外光谱鉴定 HNIW 的四种晶体的结构提供了依据。

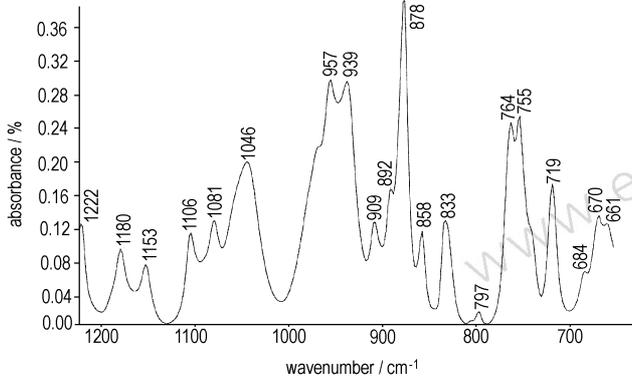


图1 样品 HNIW 的 FTIR 指纹谱图
Fig. 1 Finger print FTIR spectra of HNIW

3.2 γ -HNIW 的 HPLC 分析

样品首先经 TLC (thin layer chromatography) 分析, 展开剂为体积比 1 : 1 丙酮和石油醚, 溶剂为乙酸乙酯。当 TLC 分析结果中, 待测样品显示为单一点时, 表明待测样品纯度达到一定水平。然后进行 HPLC 分析, 结果如图 2 所示, 保留时间为 3.083 min 时出现的峰为溶剂峰; 保留时间为 7.150 min 时出现的峰为杂质峰(前体硝化不完全物质为主要杂质); 保留时间为 10.400 min 时出现的峰为样品峰, 经计算其质量分数为 98.89% 。如果扣除溶剂峰, HNIW 的实际纯度高于 98.89% , 此样品可以作为标准样品。

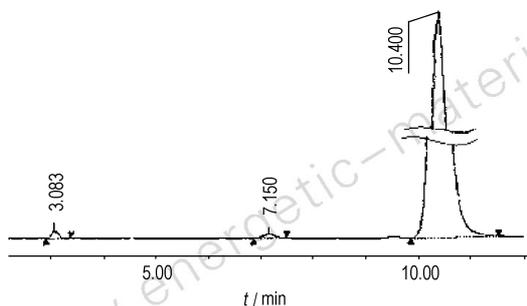


图2 标准样品 γ -HNIW 的 HPLC 色谱图
Fig. 2 HPLC chromatogram of standard γ -HNIW

3.3 γ -HNIW 的紫外吸收曲线和标准曲线

图 3 是 γ -HNIW 的紫外吸收光谱, 上述一系列浓度的标样在 $230 \sim 330 \text{ nm}$ 波长范围内均有 1 个最大吸收峰, 其最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 272.3 \text{ nm}$, 表明此标准样品中的杂质不影响紫外吸收曲线。实际应用时, 如果

待测样品的紫外吸收曲线出现不规则的吸收峰, 表明杂质太多, 影响测定。

图 4 是根据紫外吸收光谱定量分析结果绘制的 γ -HNIW 标准曲线, 经 Origin 7.0 软件处理分析, 其线性回归方程为 $y = 0.0067x + 0.1068$, 式中 y 为吸光度, x 为 HNIW 标准溶液的浓度; 相关系数 $r = 0.9992$, $P < 0.0001$ ($n = 6$)。表明标准品溶液的浓度与光谱吸收显著线性相关, 在此范围内测定结果比较准确。同时由图 4 还可以看出, 当 HNIW 的浓度超过 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度稍有下降的趋势, 因此, 定量测定时, 最好控制 HNIW 的分析浓度在 $20 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内。

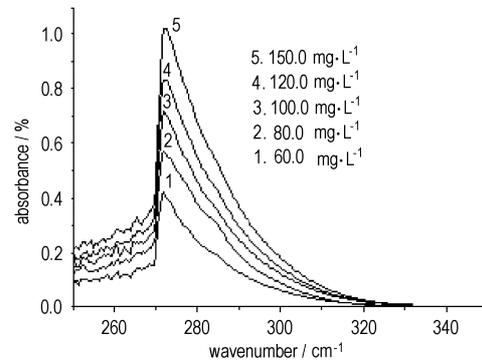


图3 标准样品 γ -HNIW 的紫外吸收光谱
Fig. 3 UV absorbance spectra of standard γ -HNIW

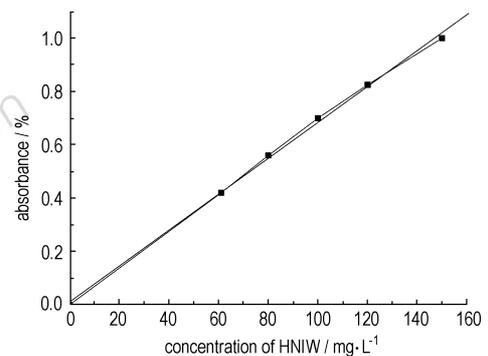


图4 γ -HNIW 的标准曲线(乙酸乙酯溶液)
Fig. 4 Standard curve of γ -HNIW (in ethyl acetate)

3.4 样品的定性和定量分析

合成 HNIW 的反应过程中, 生成的产品 HNIW 以晶体形态存在于反应体系中, 由于反应过程中快速搅拌, 所取样品具代表性。将所取待测样品过滤, 洗涤, 干燥, 称重为 m_c 。将固体定容于乙酸乙酯中, 进行紫外光谱扫描, 如果扫描曲线在 272.3 nm 处出现平滑的最大吸收峰, 表明没有影响分析结果的杂质, 可认为所取样品的纯度达到 98% 以上, 此产品可用于综合性能

研究。根据生产条件也可借助 FTIR 指纹图对所取样品进行结构鉴定,用于判断前体是否已转化为 γ -HNIW。同时辅以 TLC 分析对所取样品进行定性和纯度分析。

在对所取样品进行定性测定的基础上,对其进行紫外分光光度分析,利用吸光度值换算成 HNIW 的浓度,根据定容体积,计算出样品 HNIW 的质量 m_1 ,则样品中 HNIW 的质量分数 $\omega_1 = (m_1/m_c) \times 100\%$ 。以 HNIW 的质量分数,确定其收率,决定反应是否完成,并对反应过程实行监控。

4 结 论

HNIW 的紫外吸收曲线在 272.3 nm 出现最大吸收峰,FTIR 的指纹图能充分证明产品的晶型,其特征峰在 1153、1106、1081 和 1046 cm^{-1} 。产品经紫外吸收曲线定性鉴定或 TLC 纯度分析后,可利用紫外分光光度法对产品进行快速定量分析并用于判断反应是否完成。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapoly-cyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54 (16): 11793 - 11812.
- [2] 于永忠,管晓培. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成研究[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 1 - 4.
YU Yong-zhong, GUAN Xiao-pei. Studies on the synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 1 - 4.
- [3] Simpson R L, Urtiaw P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22 (5): 249 - 255.
- [4] 肖和森,杨荣杰,潘清. HNIW 热分解的原位红外光谱研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 84 - 89.
XIAO He-miao, YANG Rong-jie, PAN Qing. Study of thermal decomposition of hNIW by in-situ FTIR spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 84 - 89.
- [5] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等. α -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 631 - 636.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal Structure of α -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1999, 19(5): 631 - 636.
- [6] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等. β -六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及晶体结构[J]. 中国科学(B 辑), 1999, 29(1): 39 - 46.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Synthesis and crystal structure of β -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Science in China (Series B)*, 1999, 29(2): 39 - 46.
- [7] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等. γ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 化学学报, 1999, 57(4): 431 - 436.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of γ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Acta China Sinica*, 1999, 57 (4): 431 - 436.
- [8] 赵信歧,施倪承. ε -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体结构[J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158 - 2160.
ZHAO Xin-qi, SHI Ni-cheng. Crystal structure of ε -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(23): 2158 - 2160.
- [9] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及转晶研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2001.

Quantitative and Qualitative Analysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane in Reaction Process by UV-spectrophotometry

Lü Lian-ying¹, WANG Jian-long², ZHANG Ping¹, CHNAG Yong-fang¹

(1. Chemistry Department of Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China;

2. School of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A method for qualification and quantification of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) by ultraviolet spectrophotometry was established. The solution of HNIW in ethyl acetate has the maximum absorbance at 272.3 nm by ultraviolet-visible spectrophotometer. The concentration of standard HNIW was correlated very well to its optical density at 272.3 nm in the range of 0 - 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a relativity coefficient of 0.9992. During the production of HNIW, sample was taken out of the reaction vessel and measured by spectrophotometer to determine the product by λ_{max} and the concentration of the HNIW was calculated according to the absorbance.

Key words: analytical chemistry; ultraviolet spectrophotometry; hexanitrohexaazaisowurtzitane; quantitative analysis; explosive