

文章编号: 1006-9941(2008)05-0531-04

可见光分光光度法测定 PBX 传爆药中 HMX 含量

梁逸群, 张景林, 姜夏冰

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为了克服化学方法分析聚合物粘结炸药(PBX)检测速率慢、效率低、成本高等缺点,采用紫外/可见分光光度计测定 PBX 传爆药的组分含量。研究并选择了 HMX 可见光光谱法的显色反应条件,确定测量波长为 550 nm,在此波长下,测定浓度为 $0.0018 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HMX 溶液吸光度,回收率为 98.9% ~ 101.0%。根据此方法计算出 HMX 在 PBX 传爆药中的含量为 95.47%,略高于化学分析结果(94.99%)。

关键词: 分析化学; PBX 传爆药; 可见光光谱法; 奥克托今

中图分类号: TJ45

文献标识码: A

1 引言

聚合物粘结炸药(PBX)是双组分混合传爆药^[1-3],主体炸药奥克托今(HMX),粘结剂是氟橡胶(FPM₂₆₀₂)。传统的分析含量方法是用碱液水浴恒温回流法使 HMX 水解,通过坩埚过滤,测出氟橡胶的含量,然后用减量法求出 HMX 的含量。该方法虽然精确,但速度慢、效率低,对生产工艺的及时指导具有一定的延滞性。为寻找一种操作简便、快捷、节约水电,能够实现对 PBX 传爆药生产过程组分含量进行实时监测的分析方法,本实验以紫外/可见光分光光度计作为主要分析设备,采用可见光光谱法对 PBX 传爆药进行组分含量分析,并对测定结果进行处理和分析比较。

2 实验

2.1 仪器与试剂

TU-1810 紫外/可见光分光光度计,北京普析通用仪器有限公司生产; DGSY-II 电热恒温水浴锅,上海医疗器械仪表厂生产; DT-100A 单盘分析天平,北京光学设备有限责任公司生产。

PBX 传爆药,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室提供; 质量分数为 0.7% 的对氨基苯磺酸溶液; 质量分数为 0.1% 的 2-萘基乙二胺二盐酸盐溶液; 质量分数为 25.0% 的氢氧化钠溶液; 盐酸溶液[37% 浓盐酸/水 = 1/5(V/V)]; 天津市风船化学试剂科技有限公司生产。

2.2 实验方法

首先称取 50 mg HMX 置于 100 mL 容量瓶中,加

入丙酮使之溶解,配成标准溶液; 量取 5 份不同含量的标准溶液,加入质量分数 25% 的氢氧化钠溶液,在 90 °C 的水浴锅中加热 40 min 后,冷却,以酚酞为指示剂,用 1 : 5 的盐酸溶液中和多余的氢氧化钠; 再加入 2 mL 对氨基苯磺酸溶液及 5 mL 冰醋酸,反应 5 min 后; 加入 2 mL α -萘基乙二胺二盐酸盐溶液,反应 15 min; 把各烧杯中溶液转移至 50 mL 的容量瓶中,即完成系列标准溶液的配制。

在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 下用 1 cm 石英比色皿测量各系列标准溶液的吸光度,以横坐标为浓度,纵坐标为吸光度,绘制标准工作曲线。称取 50 mg PBX 传爆药,步骤同上,根据吸光度曲线计算 PBX 中 HMX 的质量百分含量。

3 实验结果与分析

3.1 HMX 显色反应条件的选择

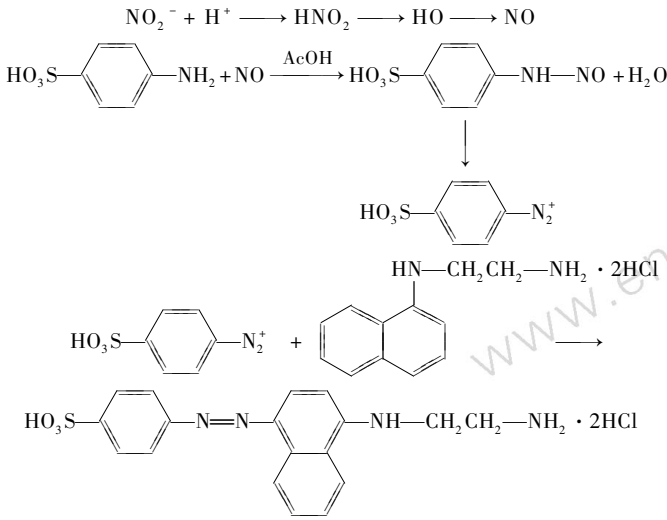
HMX 在碱性情况下水解生成乙酸盐、甲酸盐、甲醛和亚硝酸盐,亚硝酸盐在酸性条件下可以和对氨基苯磺酸发生重氮化反应,生成重氮盐,重氮盐又与 α -萘基乙二胺二盐酸盐反应生成暗红色偶氮染料^[4](见 Scheme 1),生成的偶氮染料在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 下进行分光光度测定其吸光率,即可确定原始 HMX 的含量。

本方法是在碱性条件下使 HMX 水解生成亚硝酸盐,然后在酸性条件下对亚硝酸根进行显色反应,测量 PBX 传爆药中 HMX 的含量。配制显色液时,先将 PBX 传爆药溶解于丙酮中,然后取一定量的 PBX 传爆药丙酮溶液在碱性条件下恒温水浴加热水解^[5],在此过程中,丙酮会完全挥发,且用参比液进行对比研究,丙酮不会对此水解反应产生干扰。配制 α -萘基乙二胺二盐酸盐时,先用 10 mL 1 : 5(V/V) 的稀盐酸使之溶解,然后用二次蒸馏水稀释至刻度,这样配制 α -萘

收稿日期: 2008-06-19; 修回日期: 2008-08-01

作者简介: 梁逸群(1983 -),女,硕士研究生,从事含能材料的制备及分析研究。e-mail: 116807543@qq.com

基乙二胺二盐酸盐,既不会引入其它干扰物质,又可以保证反应液不会处于过酸性,有利于显色反应的进行。



Scheme 1

3.2 测定波长的选择

将未加入 HMX 的溶液作为空白参比液,对 0.002 mg · mL⁻¹ 的 HMX 显色液进行光谱扫描,测定结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,以空气为空白 HMX 显色液的最大吸收波长为 λ_{max} = 550 nm,空白参比液的吸光度值符合以空气为空白测定溶剂在不同波长处的吸光度的规定^[6] (见表 1)。所以可见光谱法的测量波长为 550 nm。

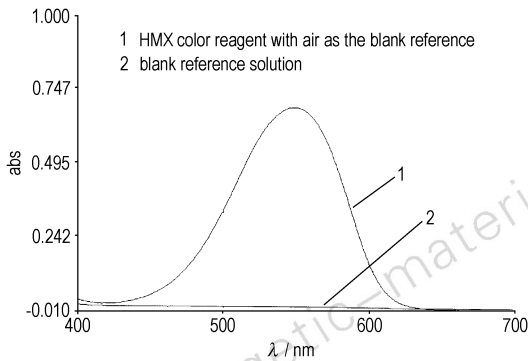


图 1 两种溶液的扫描光谱

Fig. 1 The scanning spectra of two solutions

表 1 以空气为空白测定溶剂在不同波长处的吸光度的规定
Table 1 The specification of absorbance tested by varied wavelengths with air as the blank reference solution

wavelength range/nm	220 - 240	241 - 250	251 - 300	> 300
absorbance	<0.4	<0.2	<0.1	<0.05

3.3 稳定性实验

经显色反应制备的溶液,必须保证在一定的时间内

具有一定的稳定性才能用于定量分析。因此配制了不同浓度的系列标准液,对其在不同时间测量吸光度值,测量结果见表 2。从表 2 中可以看出: 5 h 与 20 h 测定的结果相差不大,所以该显色体系在 5 h 内进行测量都有较好的稳定性。

表 2 放置一定时间后不同浓度显色液的吸光度

Table 2 The absorbance of color reagents at varied concentrations after resting different times

HMX concentrations/mg · mL ⁻¹	absorbance		
	15 min	5 h	20 h
0.0006	0.204	0.205	0.207
0.0012	0.410	0.414	0.417
0.0018	0.629	0.633	0.633
0.0024	0.838	0.842	0.852

3.4 HMX 显色液在测定波长下的线性关系与吸光系数

在测定波长 550 nm 下,不同浓度的 HMX 对应的吸光度值见表 3。

表 3 不同浓度的 HMX 对应的吸光度 (λ = 550 nm)

Table 3 The corresponding absorbance of HMX at varied concentrations (λ = 550 nm)

concentrations/mg · mL ⁻¹	0.0006	0.0012	0.0018	0.0024
absorbance	0.204	0.410	0.633	0.852

以吸光度为纵坐标,被测物质的浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,其结果见图 2。

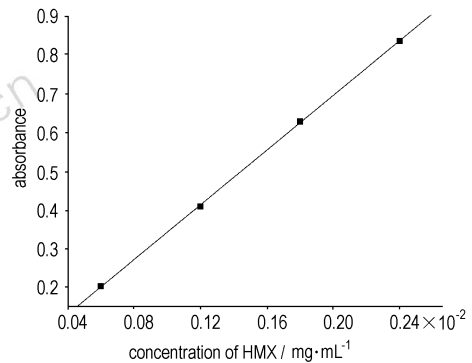


图 2 HMX 显色液的标准工作曲线

Fig. 2 The standard working curve of HMX color reagents

用 Origin 软件对所测数据进行线性回归拟合得回归系数 a = -0.010, b = 353.5, 所以 HMX 显色液的回归方程为: A = -0.010 + 353.5C (1)

式中, A 为吸光度; C 为 HMX 显色液质量浓度, g · L⁻¹。

摩尔吸光系数: ε = bM (2)

式中, ε 为摩尔吸光系数, L · mol⁻¹ · cm⁻¹; M 为显色物质分子量。

则 HMX 显色液的摩尔吸光系数:

$\epsilon = bM = 353.5 \times 296 = 1.05 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远大于 $10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。解得相关系数 $r = 0.9999$, 结果表明: 该显色法在低浓度 ($\leq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围有良好的线性相关性, 标准工作曲线的线性关系较好。

则 HMX 在 PBX 传爆药中的含量为:

$$\text{HMX}\% = 100 CV/m\% \quad (3)$$

式中, C 为待测样品的实测浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为待测样品的体积, mL ; m 为待测样品的质量, mg 。

3.5 回收率实验

将 PBX 传爆药配制成两种浓度的溶液, 然后对其进行显色, 用可见光谱法分析 PBX 传爆药中 HMX 的含量, 计算 HMX 的回收率, 测量结果见表 4。

结果表明: 该方法的回收率为 98% ~ 103.3%, 具有较好的测量效果, 高浓度的回收率比低浓度的偏差小, 所以本方法选择 $0.0018 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HMX 显色液对样品进行分析。

表 4 不同浓度的 HMX 显色液回收率实验结果

Table 4 Experimental results of recovery of HMX color reagents at varied concentrations

concentrations / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	addition / mg	measurement / mg	relative deviation/100%	recovery /100%
0.0012	47.40	46.45	-2.00	98.0
	47.40	47.11	-0.61	99.4
	47.40	48.82	2.99	103.3
0.0018	47.40	46.90	-1.05	98.9
	47.40	47.49	0.19	99.8
	47.40	47.87	0.99	101.0

3.6 两种分析方法比较

分别用可见光分光光度法和化学分析法对 5 批不同的 PBX 传爆药样中 HMX 百分含量进行测定, 实验结果见表 5。

表 5 两种分析方法测定 PBX 传爆药中 HMX 的质量分数对比

Table 5 The comparison of mass percentage of HMX in PBX booster tested by two analysis methods

testing methods	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	average
visible spectro-photometric	94.91	95.26	95.65	95.69	95.86	95.47
chemical analysis	94.78	95.02	95.08	95.04	95.01	94.99

由表 5 可以看出, 与化学法分析比较, 可见光分光光度法测定 PBX 传爆药中 HMX 的质量分数稍微偏高, 这是由于在显色反应时, 不可避免要引入微量杂质所致, 但仍在试验允许误差范围内。而传统化学分析

法采用乙酸乙酯溶解 FPM_{2602} , 使 HMX 在碱性条件下水解, 用差量法定量计算 PBX 中 HMX 的含量^[7], 需要对滤液进行多次洗涤以回收 FPM_{2602} , 虽然可以精确测定 HMX 含量, 但工序繁琐, 耗时费力, 又产生大量废碱液, 所以亟待寻求一种新的分析方法。可见光分光光度法通过显色反应测定吸光度并直接计算主体炸药 HMX 的含量, 不必进行溶解、回流和洗涤等工序, 操作简单, 方便快捷, 节约分析成本, 绿色环保。

4 结论

通过光谱扫描, 使用显色反应测定 PBX 传爆药中主体炸药 HMX 含量的可见光谱法的测量波长确定为 550 nm。在此波长下, 对 PBX 传爆药进行了回收率实验, 表明高浓度的溶液 ($0.0018 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HMX 显色液) 回收较好。

在相同浓度时, 与紫外吸收法^[8] ($r = 0.9990$) 相比, 可见光谱法的标准工作曲线具有较好的线性关系 ($r = 0.9999$)。

在 PBX 传爆药生产过程中, 使用紫外/可见分光光计可以实时快速检测 HMX 的百分含量, 将会逐步取代传统化学分析方法。

参考文献:

- [1] 蔡瑞娟. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999: 258.
- [2] 张树海, 张景林. PBX 传爆药制造中的界面化学问题[J]. 火工品, 2001(2): 21.
ZHANG Shu-hai, ZHANG Jing-lin. Problems of interface chemistry in manufacture of PBX booster[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001(2): 21.
- [3] 王保国, 张景林, 陈亚芳, 等. HMX/TATB 基高聚物粘结传爆药的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 9-10.
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang, et al. PBX booster explosive based on HMX/TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 9-10.
- [4] 欧育湘. 炸药分析[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1984: 164.
- [5] 同振邦. 炸药成分分析[M]. 西安: 第五机械工业部第二〇四研究所, 1981: 15.
- [6] 药品生物制品鉴定所编. 2005 年(版)中国药品检验标准操作规范与药品检验仪器操作规程[M]. 北京: 中国医药科技电子出版社, 2005: 69.
- [7] PBXN-5 定型材料[M]. 太原: 太原机械学院, 1988.
- [8] 姜夏冰, 张景林, 王金英. 紫外光分光光度法在 PBX 传爆药组分分析中的应用[J]. 火工品, 2008(2): 24-25.
JIANG Xia-bing, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying. An application on the contents analysis of PBX booster explosive by using ultraviolet spectro-photometric method[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(2): 24-25.

HMX Content in PBX Booster Measured by Visible Spectro-photometric Method

LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin, JIANG Xia-bing

(*Chemical Industry and Ecology School of North University of China, Taiyuan 030051, China*)

Abstract: In order to overcome the defects in chemical analysis on determining the content of polyer bonded explosive(PBX), such as low testing rate, inefficiency, high-cost and so on, the composition contents of PBX booster explosive were analyzed by UV/Visible spectro-photometric method. The condition of color reaction of HMX was studied and selected in visible spectrum. The measuring wavelength ($\lambda = 550 \text{ nm}$) was also determined, and the absorbance of HMX solution with concentration of $0.0018 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ was given at this wavelength, and the recovery was determined to be 98.9% - 101.0%. The HMX content in PBX booster was calculated based on this method, and the analysis result (95.47%) was slightly higher than that of chemical analysis (94.99%).

Key words: analytical chemistry; polyer bonded explosive(PBX) booster; visible spectro-photometric method; HMX

(上接 526 页)

[3] 张人何, 路桂娥. 湿度对单基发射药热分解速度的影响[J]. 军械工程学院学报, 2007, 19 (6): 34 - 36.

ZHANG Ren-he, LU Gui-e. Influence of Humidity on the heat decomposition speed of single-base propellant [J]. *Journal of Ordnance Engineering College*, 2007, 19 (6): 34 - 36.

[4] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997. 8.

[5] 胡荣祖, 高胜利, 赵风起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[6] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

Effect of Environmental Humidity on the Thermal Decomposition Kinetics of One New-type Propellant

ZHANG Jun, LU Gui-e, JIANG Jin-yong

(*Ordrance Engineering Institute, Shijiazhuang 050000, China*)

Abstract: To explore the effect of environmental humidity on thermal decomposition kinetics of one new-type propellant, six kinds of saturation salting liquid such as $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , NaNO_2 , NH_4Cl , KBr , and NaBrO_3 in the experiment were used, and conditions of different environmental humidities were achieved. From the different heating rate experiment (5, 4, 3, 2 $^\circ\text{C}/\text{h}$) on this propellant by using microcalorimeter, some thermal data were obtained under the different relative humidity. According to the Ozawa and Kissinger method of calculating kinetics parameters, the apparent activation energy and frequency constant were obtained, and the results show that the reaction rate constant becomes bigger along with the increment of relative humidity.

Key words: physical chemistry; kinetics; relative humidity(RH); propellant; thermal decomposition