

文章编号: 1006-9941(2011)03-0349-03

气相色谱法测定钝感发射药中聚酯含量

樊永惠, 赵铁柱, 杨彩宁, 王琼林, 于慧芳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 建立了一种气相色谱测定钝感发射药中聚酯含量的分析方法。选用浓度为 $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液对聚酯进行降解处理, 降解产物经色谱柱分离后, 取一聚酯特征峰作为代表进行定量。聚酯含量在 $3 \sim 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰面积与含量呈良好线性, 相关系数为 0.996, 平均回收率为 100.2%, 相对标准偏差为 1.51%。该方法重复性好, 回收率高, 适合于钝感发射药中聚酯含量测定。

关键词: 分析化学; 钝感发射药; 聚酯; 气相色谱

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.023

1 引言

聚酯作为一种新型高分子钝感剂应用于发射药中。这类由多元醇化合物和多元酸化合物反应而得到的高分子聚酯类钝感剂具有较好的抗迁移能力^[1-2], 加入量一般为火药总量的 1%~5%。发射药中钝感剂的加入量直接影响发射药的燃烧性能, 加入量过多发射药能量下降太大, 而且由于钝感层过厚不易点火。加入量过少不能有效地改善发射药燃烧性能^[3]。因此准确测定发射药中钝感剂的含量十分必要。钝感发射药中聚酯浓度分布的测定采用红外光谱法^[4], 目前, 对发射药中聚酯总含量的测定鲜见报道。通常, 气相色谱测定对象为易汽化的化合物, 而钝感发射药中的聚酯属高分子化合物, 不易汽化。本研究采用氢氧化钾溶液在一定温度下与之反应, 使其发生降解, 生成易汽化的低分子化合物^[5-8], 再通过气相色谱进行测定, 取得良好效果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相色谱仪: 岛津 GC-14C(具有 FID 检测器及 CDMC 色谱工作站); 离心机(上海手术器械厂); 电热恒温水浴锅; KQ-100DB 型数控超声波清洗器。

盐酸、无水乙醇、氢氧化钾为分析纯; 气相色谱固定相 G.D.X-101(60~80)目; 盐酸乙醇水溶液 1:1(V/V); 乙醇水

溶液 1:1(V/V); 氢氧化钾乙醇水溶液 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (W/V)。

2.2 色谱条件

色谱柱: 不锈钢填充柱, 内填 G.D.X-101; 进样器温度 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 柱箱温度 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 空气表压 30 kPa ; 氢气表压 45 kPa ; 载气氮气, 柱前压 60 kPa 。

2.3 标准溶液的制备

按照 2 g 发射药中聚酯和其它组分配比, 称取聚酯标样和不含聚酯的发射药(空白药)于回流反应瓶中, 加入氢氧化钾溶液 10 mL, 在 $80 \sim 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中回流反应 2.5 h, 取出底瓶冷却, 加入盐酸溶液中和至 pH 为 7, 然后将其转移至 25 mL 容量瓶中, 并用乙醇水溶液冲洗底瓶, 将冲洗液一同转移至容量瓶中, 用乙醇溶液稀释至刻度, 摇匀, 部分置于离心试管中离心, 取清液备用。

2.4 样品溶液的制备

称取待测试样 2 g 于回流反应瓶中, 加入氢氧化钾溶液 10 mL, 其余步骤同标准溶液的制备。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化钾溶液浓度的选择

配制 10%、15%、20% 三种不同浓度的 KOH 溶液, 同一浓度的 KOH 溶液又选用不同的加入量 10 mL 和 15 mL, 称取 2 g 样品进行分解反应, 温度为 $96 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 试验结果表明 KOH 溶液浓度为 20%, 加入量为 10 mL 和 15 mL 时, 样品均能完全水解。具体反应情况见表 1。

另外, 采用 KOH 乙醇水溶液较 KOH 纯水溶液反应效果好。KOH 溶液中加入一定量的乙醇降低了药

收稿日期: 2010-05-28; 修回日期: 2010-07-20

作者简介: 樊永惠(1961-), 女, 高级工程师, 从事火炸药理化检测及色谱应用研究工作。e-mail: fyh204@163.com

粒的表面张力,使药粒在 KOH 乙醇水溶液中完全浸润,沉入瓶底。而在 KOH 纯水溶液中,由于表面张力较大,药粒不能完全浸润,漂浮在溶液表面,影响反应效果。在乙醇与水的比例选择上,由于 KOH 在乙醇中的溶解度较少,如果乙醇比例较高 KOH 则不能完全溶解,最终确定为乙醇:水为 1:1 (V/V)。

表 1 不同水解条件下发射药粒水解情况

Table 1 Degradation of gun propellant with different concentration of KOH

concentration /%	adding volume /mL	reaction time /h	reaction phenomenon
10	10	7~8	not completely
15	10	7~8	not completely
15	15	7~8	not completely
20	10	1.5	completely
20	15	1.5	completely

3.2 反应温度和时间的选择

最初选用 96 °C,反应较为激烈,同时由于温度较高,造成被测物有少许损失,致使测试结果重复性差,因此将反应温度定为 80~85 °C。

在 KOH 溶液浓度为 20%,反应温度为 80 °C 的条件下,反应时间选择 2.5 h 和 2 h,对反应产物进行气相色谱分析,测定结果 2 h 为 4.44%,2.5 h 为 4.38%,因此将反应时间定为 2 h。

3.3 聚酯降解产物特征峰的选择

聚酯经 KOH 溶液降解后生成多元醇和多元酸,最初选择多元酸作为目标物。将降解后的溶液用乙醚分离萃取出多元酸,经酯化后生成多元酸甲酯然后用气相色谱分析^[9]。由于该多元酸并不是由单一的一种酸构成,而是由一元酸、二元酸等多种酸混合组成,酯化后的产物也为多种,经过色谱柱分离后,会出多个

色谱峰,在数据处理时须将多个色谱峰面积进行加合,计算比较麻烦,而且操作也比较复杂。因此改为多元醇作为目标物,其色谱峰定为特征峰(见图 1a)。

在结果计算时,开始是用多元醇标样色谱峰(见图 1b)直接标定样品降解后生成的多元醇,然后根据聚酯中多元醇的理论含量推算出聚酯的量,结果误差较大。后采用聚酯标样降解产物色谱峰标定样品中聚酯降解产物色谱峰,直接求出样品中聚酯的量,结果较好。

3.4 色谱条件的确定

为确定最佳色谱条件,分别称取聚酯和空白药,置于两个反应瓶中,按样品溶液制备方法配制成溶液,采用 G. D. X-101 不锈钢色谱柱,柱温 150 °C,聚酯水解产物出峰时间为 6.09 s,空白药在 6.09 处无色谱峰(见图 1c),分离效果好,但时间较长,故将柱前压调整为 60 kPa,聚酯降解产物出峰时间 5.14 s,与空白药及溶剂分离良好,同时也说明样品中其他组分降解产物对聚酯含量测定没有干扰。

3.5 线性实验

称取聚酯标样 1.9 g,加入 10 mL 丙酮溶解,再用无水乙醇稀释至 50 mL,摇匀,用移液管分别移取 2, 2.5, 3, 3.5, 4 mL 该溶液,分别置于 5 个含有 1.88 g 空白药的反应瓶中,按标准溶液的制备配制成溶液,分别注入气相色谱仪中,测定其峰面积,以峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x)为横坐标作图(见图 2)。线性回归方程 $y = 47526x - 47943$, $r = 0.996$ 。结果表明,聚酯含量在 3~6 g·L⁻¹ 范围内峰面积与含量呈良好线性。

3.6 回收率实验和重复性实验

3.6.1 回收率实验

回收率实验采用空白药中加入聚酯标样的方法。取空白药 9 份,分别加入聚酯标样,配制成试样溶液,用气相色谱进行测定,平均回收率为 100.2%。测定结果见表 2。

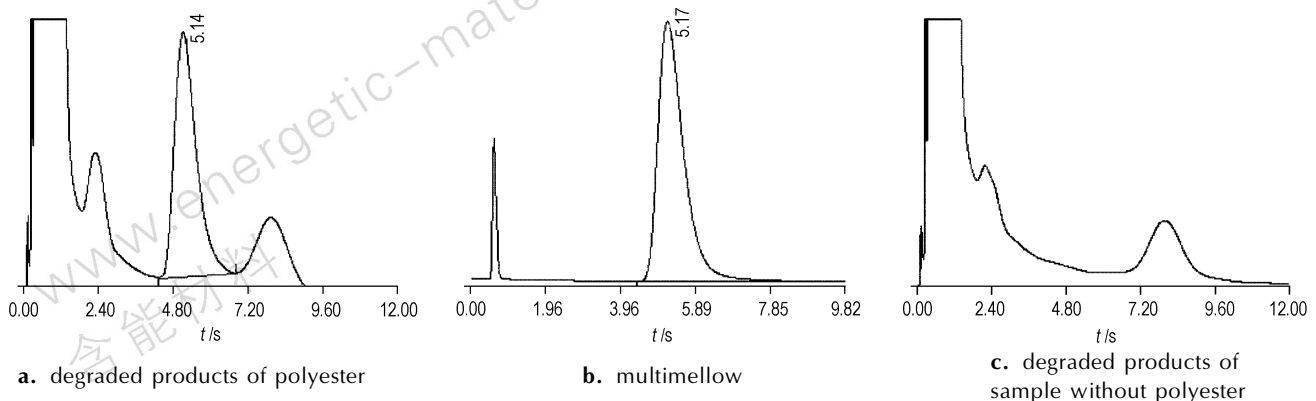


图 1 多元醇和样品及聚酯降解产物色谱

Fig. 1 Chromatogram of multimellown and degraded products of polyester

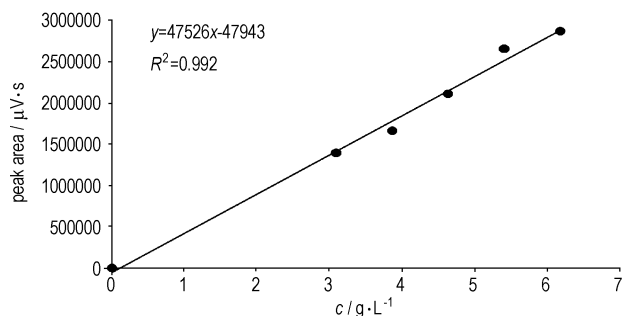


图2 聚酯含量与特征峰面积关系

Fig.2 Relationship of polyester content and peak area

表2 回收率试验结果

Table 2 Recovery of polyester

No.	added/g · L ⁻¹	found/g · L ⁻¹	recovery/%
1	4.244	4.296	101.2
2	4.516	4.640	102.8
3	3.872	3.880	99.8
4	3.680	3.604	102.1
5	4.032	4.020	99.7
6	3.596	3.512	97.5
7	4.020	4.060	101.0
8	3.296	3.252	98.7
9	4.064	4.020	99.0

3.6.2 重复性实验

称取9份同一试样,配制成试样溶液,用气相色谱进行测定,聚酯含量平均值为4.44%,RSD为1.51%。

4 结论

在样品处理上,采用化学水解的方法,使聚酯生成易汽化的低分子化合物,再通过气相色谱进行测定其含量,效果良好。解决了聚酯不易汽化的问题。方法操作简便,线性范围、回收率及相对标准偏差均好,结

果可靠,可用于发射药中聚酯含量的测定。

参考文献:

- [1] 王琼林,李上文,王泽山,等. 高分子钝感剂在发射药中的扩散性能研究[J]. 火炸药学报,2000(1): 14-16.
WANG Qiong-lin, LI Shang-wen, WANG Ze-shan, et al. Research development for diffusion of deterrent in gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(1): 14-16.
- [2] 何卫东,董朝阳. 高分子钝感发射药的低温感机理[J]. 火炸药学报,2007,30(1): 9-12.
HE Wei-dong, DONG Chao-yang. Study of low temperature coefficient mechanism of polymer deterred propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007,30(1): 9-12.
- [3] 王琼林,刘绍武,于惠芳,等. 高性能改性单基发射药的制备与性能[J]. 火炸药学报,2007,30(6): 68-71.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, et al. Preparation and properties test of high performance modified single base gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007,30(6): 68-71.
- [4] 潘清,王琼林,王明,等. 显微红外光谱法测定改性单基发射药中功能组分的浓度分布[J]. 火炸药学报,2009,32(3): 79-82.
PAN Qing, WANG Qiong-lin, WANG Ming, et al. Determination of the concentration profile of functional components in modified single base propellant by FTIR microspectroscopy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009,32(3): 79-82.
- [5] 邢其毅. 基础有机化学(下)[M]. 第二版. 北京: 北京高等教育出版社,1994: 617-618.
- [6] 赵彤,甘云清. 硝胺发射药全组分分析的方法研究[J]. 火炸药学报,1995(4): 30-33.
ZHAO Tong, GAN Yun-qing. Study on analytical method of nitramine propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1995(4): 30-33.
- [7] 江若平,周燕. 气相色谱法测定PPT中的DPG含量[J]. 合成纤维工业,2001,24(6): 67-69.
JIANG Ruo-ping, ZHOU Yan. Determination of the DPG in PPT by gas chromatography[J]. *Synthetic Fibre Industry*, 2001,24(6): 67-69.
- [8] Warthen R, Schuler A, Lenz R W. Quantitative analysis of copolyamides and copolyesters by gas chromatography[J]. *Journal of Applied Polymer*, 1979,23(11): 3167-3177.
- [9] 李浩春. 气相色谱分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 191-198.

Determination of Polyester in Desensitized Gun Propellant by Gas Chromatography

FAN Yong-hui, ZHAO Tie-zhu, YANG Cai-ning, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A method to determine the content of polyester in desensitized gun propellant by gas chromatography (GC) was established. The polyester was degraded by sodium hydroxide solution, and the products of degradation were analyzed by GC. Results show that there is good relationship between content of polyester and peak area. The linear range is between 3-6 g · L⁻¹, and the correlation coefficient is 0.996. The average recovery is 100.2%, and the relative standard deviation is 1.51%. The method is characterized by good repeatability and accuracy, which shows that the method is promising in the analysis of polyester in desensitized gun propellant.

Key words: analytical chemistry; desensitized gun propellant; polyester; gas chromatography

CLC number: Tj55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.023