

文章编号: 1006-9941(2015)08-0776-05

气相色谱/质谱法测定 JP-10 的成分及纯度

李艳玲, 冀克俭, 刘元俊, 高迪, 高岩立, 赵晓刚

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 用气相色谱/质谱法(GC/MS)分析了4种航空燃料JP-10的成分。研究了色谱的线性范围。用外标法测定了JP-10燃料的纯度。结果表明,航天燃料JP-10中除了主体成分外式-四氢双环戊二烯,还有十氢萘、内式-四氢双环戊二烯、金刚烷及它们的甲基化产物等杂质。外标法定量适宜的浓度范围为 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。外标法定量可靠,准确,可用于JP-10的纯度测定。

关键词: 气相色谱/质谱(GC/MS); JP-10(外式-四氢双环戊二烯); 成分分析; 纯度测定

中图分类号: TJ06; O65; T55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.013

1 引言

JP-10 是以外式-四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)为主体,含有少量其他杂质的一种高密度烃类推进剂^[1]。JP-10 具有高密度、高能量、高热安定性等特点,是超音速巡航导弹的标准燃料,还可应用于几乎所有的脉冲爆震发动机,在美国、法国等国家被广泛使用^[2-4]。在我国,天津大学最早研发出了JP-10 燃料,现已形成年产300t的能力,我国也已经将JP-10 应用于发动机试验中^[5]。

JP-10 是由双环戊二烯(DCPD)通过催化加氢、同分异构体转换,再经分离提纯制得,在产物中存在一些转换不完全的中间体及同分异构体等,导致JP-10 的纯度下降^[6-7]。美军标 MIL-DTL-87107 E^[8] 规定JP-10 中exo-THDCPD 的含量必须大于98.5%。我国虽然尚未发布JP-10 的相关标准,但是生产和科研单位在质量控制时均以exo-THDCPD 的含量大于98.5%为参考指标。JP-10 的纯度对其燃烧性能有很大影响,在生产和质量控制中需要检测JP-10 的纯度,控制杂质的含量^[9]。

美军标附录 A^[8] “Method of Test for Analysis of Grade JP-10 Fuel by Gas Chromatography” 中介绍用气相色谱或者气相色谱质谱联用仪对JP-10 进行纯度检测。NIST 的 Thomas J. Bruno 等人^[10] 发表了关于JP-10 的热化学及热物理性质的研究报告,该报告根据

美军标附录 A 的方法对JP-10 的化学成分进行了详细研究,结果显示:在JP-10 燃料中,除了exo-THDCPD 外,主要的杂质为内式-四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)、金刚烷和十氢萘。十氢萘与exo-THDCPD 沸点十分接近,NIST 报告中没有说明二者完全分离,因此没有单独计算十氢萘含量,而是将其归并到exo-THDCPD 的含量中。我国目前也尚未见JP-10 纯度检测和杂质分析相关报道。

本研究采用气相色谱质谱法对天津大学生产的3批JP-10 燃料和日本产纯度大于94%的JP-10 进行成分分析和纯度测定。优化了实验条件,实现了JP-10 中杂质和主体组分的完全分离,研究了色谱的线性范围,用外标法对主体成分进行了定量分析,测定了JP-10 的纯度。

2 实验

2.1 测试样品

标准品: JP-10 Aviation Fuel, $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 代号为“FU-022-40X”; $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 代号为“FU-022”, 美国 AccuStandard 公司。

样品: 天津大学生产的3批JP-10, 代号为“1#、2#、3#”; 购自日本JP-10, 纯度>94%, 代号为“Japan”。

2.2 仪器与实验条件

仪器: 安捷伦 7890A/5975C 气质联用仪; 色谱柱: HP-5MS, $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, 固定相膜厚 $0.25 \mu\text{m}$, 进样量 $0.5 \mu\text{L}$; 分流比 50:1; 载气: 氦气, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min), $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升

收稿日期: 2014-06-27; 修回日期: 2014-09-09

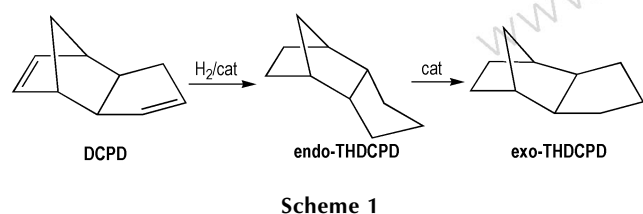
作者简介: 李艳玲(1980-), 女, 高级工程师, 主要从事国防化学计量和理化检测工作研究。e-mail: lyl0513@163.com

温至 200 °C (2 min); 离子源: EI 源, 电离电压: 70 eV; 进样口温度: 260 °C; 气质接口温度: 280 °C; 离子源温度 230 °C, 四级杆温度: 150 °C; 质谱条件: 溶剂延迟 6 min (仅用于甲醇稀释的样品), 全扫描/选择离子扫描 (SCAN/SIM) 同时进行的模式, 质量扫描范围: 15 ~ 500 u; 谱库: NIST 2008。

3 结果与讨论

3.1 JP-10 的成分分析

JP-10 是由双环戊二烯 (DCPD) 通过催化加氢、同分异构体转换, 再经分离提纯制得。反应过程见 Scheme 1。



JP-10 的合成过程中, 催化剂种类和用量是对转化率和选择性有影响的, 杜咏梅^[11]以无水氯化铝为催化剂, 二氯甲烷为溶剂合成 exo-THDCPD, 转化率达到 96.94%, 产物中有部分反应副产物和转换不完全的同分异构体存在, 这些性质相近的有机物在色谱中难以实现有效的分离。NIST 的研究报告中十氢萘和 exo-THDCPD 没有完全分离也说明了这一点。为了判断待分离物质在色谱柱中的分离情况, 常用分离度 R 来表示相邻两峰的分离程度。 R 越大, 表明相邻两组分分离越好, 一般当 $R = 1.0$ 时, 两峰分离度达 98%, 可认为两峰完全分离^[12]。

本实验先对 JP-10 原液进行了分析通过筛选色谱柱, 改变升温程序、载气流速及分流比等影响分离度的参数, 均无法实现十氢萘和主峰的分。图 1 为 4 种 JP-10 原液直接进样, 得到的总离子流图 (Total Ion Current, TIC)。从图 1 可以看出, 天津大学的 3 批 JP-10 的色谱图, 其峰的数目和保留时间相同, 也就是说其组成 (包含主体和杂质) 相同, 杂质的含量略有不同。日本 JP-10 的主要杂质种类和含量均与天津大学的 3 批样品有所差异。

JP-10 原液在实验过程中经过多次改变色谱条件, 均难以把十氢萘和主峰分开, 用甲醇 (色谱纯) 把 JP-10 稀释至 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 在同样的色谱条件下, 十氢萘与主峰得到了很好的分离, 分离度 R 为 1.2, 两峰完全分离。甲醇稀释的 JP-10 总离子流图见图 2。

对图 1 和图 2 中的每个流出组分进行分析, 结果如下: 峰 1 分子量 138, 为十氢萘, 峰 2、3、4 分子量 136, 互为同分异构体, 其中峰 3 的质谱图和标准谱库中金刚烷的一致, 匹配度 99%, 峰 2 和峰 4 的质谱峰完全一致, 谱库检索是 exo-THDCPD 或 endo-THDCPD, 匹配度都在 99%。用 JP-10 标准品在相同的条件下进样, 其中峰 2 和标准品的主峰保留时间一致, 可以判断峰 2 为 exo-THDCPD, 峰 4 为 endo-THDCPD。峰 5、6、7 的含量都在 0.02% 以下, 分别为 4-甲基-四氢双环戊二烯 (峰 5), 3-甲基-四氢双环戊二烯 (峰 6), 甲基-金刚烷 (峰 7)。组分名称及结构信息见表 1。

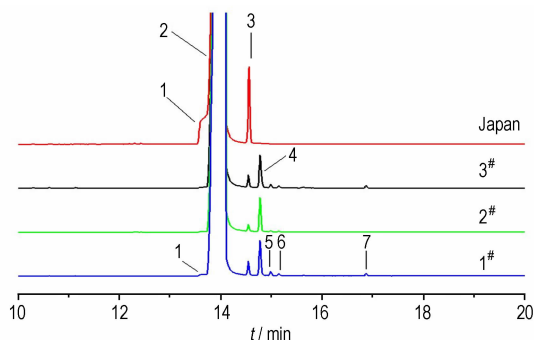


图 1 JP-10 溶液的总离子流图

Fig. 1 Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) total ion current (TIC) of four JP-10 solution samples

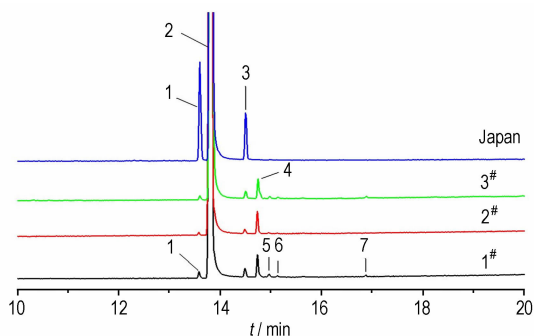


图 2 用甲醇稀释 JP-10 的总离子流图 ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Fig. 2 GC-MS TIC of four JP-10 samples diluted by methanol ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

3.2 色谱仪的线性范围

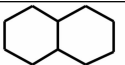
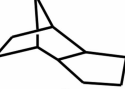
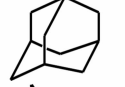

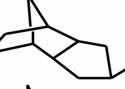

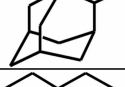
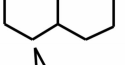


用色谱进行外标法定量的依据是色谱峰面积和样品的浓度成正比, 这就要求外标法定量必须在色谱仪的线性范围内进行。由于没有 JP-10 纯度标准物质, 本研究用美国 AccuStandard 公司的 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FU-022-40X) 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FU-022) 的标准溶液进行稀释, 配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 JP-10 标准溶液。由于选择离子扫描 (selected ion mo-

nitoring, SIM) 模式可以排除共流出组分的干扰, 灵敏度较高, 因此质谱用 SCAN/SIM 模式, SIM 扫描的质量数为 136 (主体组分的分子离子峰), 在相同的色谱

条件下, 分别上机检测, 对所得 SIM 图进行积分, 用峰面积和标液浓度作图, 可以得到峰面积和标液浓度关系的曲线, 如图 3 所示。

表 1 JP-10 成分分析结果

Table 1 Component analysis result of four JP-10 samples

sample	peak number	time/min	CAS number	molecular mass	component name	component structure
1#	1	13.581	91-17-8	138.14	decahydro-naphthalene	
	2	13.828	2825-82-3	136.13	exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCPD)	
	3	14.488	281-23-2	136.13	adamantane	
2#	4	14.733	2825-83-4	136.13	endo-tetrahydrodicyclopentadiene (endo-THDCPD)	
	5	14.961	215-29-0	150.14	4-methy-exo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	
3#	6	15.124	215-28-9	150.14	3-methy-exo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	
	7	16.871	700-56-1	150.14	2-methyadamantane	
Japan	1	13.601	91-17-8	138.14	decahydro-naphthalene	
	2	13.843	2825-82-3	136.13	exo-tetrahydrodicyclopentadiene	
	3	14.504	281-23-2	136.13	adamantane	

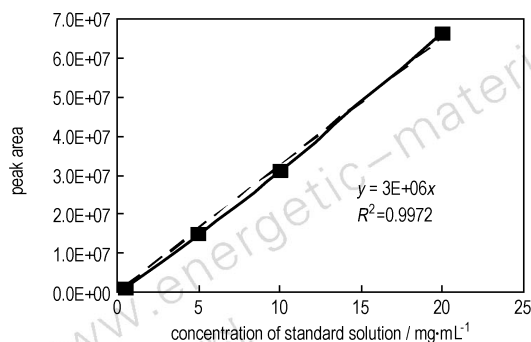


图 3 JP-10 标准溶液浓度与色谱峰面积关系

Fig. 3 Relationship of standard solution concentration and peak area for JP-10 standard solution

从图 3 可以看出, JP-10 在 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的

浓度范围内, 色谱峰面积和样品浓度呈较好的线性关系, 其相关系数 $R^2 = 0.997$, 因此, 把 JP-10 配制成该浓度区间的稀溶液, 用外标法进行纯度测定具有较高的准确度。

笔者在配制 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液过程中发现 JP-10 和甲醇的相容性不是很好, 二者混合之后 JP-10 以油滴状聚集在甲醇底部, 经过超声分散和过夜溶解, 才使得 JP-10 在甲醇中完全溶解。因此, 在配制 JP-10 稀溶液时中建议配制的 JP-10 甲醇溶液浓度不宜太高。

3.3 JP-10 的纯度测定

把 JP-10 用甲醇稀释成 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 用美国 AccuStandard 公司 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 航空油标准品做外标, 进行气相色谱/质谱分析。质谱扫描时用 SCAN/SIM 同时进行的模式, SIM 扫描的质量数为

136, 样品和外标在相同的色谱条件下, 相同的进样量进行测定。4 种 JP-10 溶液的 SIM 图见图 4。从图 4 可以看出, 共检出 3 种组分, 分别为主体 exo-THDCPD (峰 2)、金刚烷 (峰 3)、endo-THDCPD (峰 4), 它们均为分子量为 136 的组分。

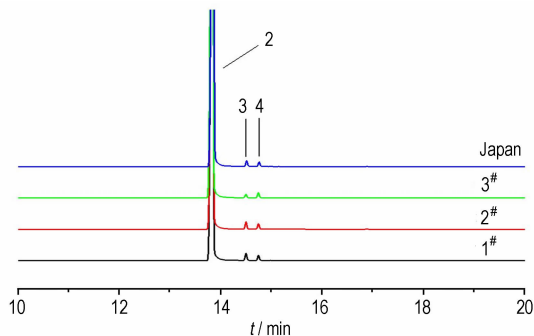


图 4 四种 JP-10 溶液 ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 选择离子扫描图

Fig. 4 GC-MS SIM of four JP-10 solution ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

在色谱的线性范围内, 在相同的进样体积下, 峰面积和样品浓度成正比, 即 $C_0/C_1 = A_0/A_1$, 已知标准溶液的浓度 C_0 , 对主体组分 (峰 2) 进行积分, 用标准溶液和待测样品的峰面积比即可计算待测溶液中 exo-THDCPD 的浓度, 再除以理论配制浓度, 即可计算 JP-10 的纯度。用此法计算 4 种 JP-10 纯度, 结果见表 2。

表 2 JP-10 纯度测定结果

Table 2 Detected purity of JP-10

sample	peak area	detection concentration / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	preparation concentration / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	purity /%
FU-022-40X	66166286	20.00	—	—
1#	70568233	21.33	21.52	99.10
2#	68569666	19.43	19.67	98.80
3#	71672297	20.90	21.07	99.20
Japan	71097207	19.84	20.88	95.00

从表 2 可以看出, 天津大学生产的 3 批 JP-10 的纯度均大于 98.5%, 购自日本的 JP-10 纯度为 95.0%, 与产品预期的纯度基本吻合。

4 结论

(1) 用气相色谱质谱法对 JP-10 进行成分分析时, 用浓溶液直接进样其组分分离效果不理想, 用甲醇配制成稀溶液之后, 各组分之间能实现很好地分离。

(2) 在 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度区间内, JP-10 的浓度和色谱峰面积之间具有较好的线性关系, 建议

定量分析时把 JP-10 稀释至这一浓度区间。

(3) 把样品稀释到与标准溶液相近的浓度, 用外标法对 JP-10 的纯度进行测定, 该法具有快速方便、准确度高的优点, 可以用于 JP-10 生产和质量控制中的纯度测定。

参考文献:

- [1] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011: 25-33.
- [2] 熊中强, 米镇涛, 张香文, 等. 高密度烃类燃料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 359-366.
- [3] 王贞, 卫豪, 贺芳, 等. 高密度合成烃类燃料研究进展[J]. 导弹与航天运载技术, 2011, (3): 41-46.
- [4] 杜永梅, 李春迎, 吕剑. 高密度烃燃料挂式四氢双环戊二烯的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 58-60.
- [5] 邢恩会. Y 分子筛催化桥式四氢双环戊二烯异构化制备椅式四氢双环戊二烯[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [6] 李春迎, 杜永梅. 离子液体中挂式四氢双环戊二烯的合成[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 257-260.
- [7] 张香文, 苗谦, 邹吉军, 等. 分子筛催化 endo-THDCPD 异构制备 exo-THDCPD[J]. 化工学报, 2007, 58(12): 3060-3064.
- [8] Propellant, High Density Synthetic Hydrocarbon Type, Grade JP-10[S]. MIL-DTL-87107 E.
- [9] Sibi M G, Bhawan S, Kumar R. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy fuel exo-THDCPD[J]. Green Chem, 2012, (14): 976-983.
- [10] Bruno T J, Huber M L, Laesecke A, et al. NIST IR 6640 thermochemical and thermophysical properties of JP-10[R]. 2006.
- [11] 杜咏梅, 李春迎, 石强, 等. 催化异构化合成挂式四氢双环戊二烯[J]. 工业催化, 2005, 13(11): 47-49.
- [12] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007:

25-30.
WANG Zheng-Fan. Qualitative and quantitative analysis by

chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:
25-30.

Determination of the Composition and Purity of JP-10 by Gas Chromatography /Mass Spectrometry

LI Yan-ling, JI Ke-jian, LIU Yuan-jun, GAO Di, GAO Yan-li, ZHAO Xiao-gang

(Institute 53 of China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

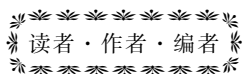
Abstract: The components of four kinds of JP-10 aviation fuels were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The linear scope of gas chromatography was researched. The purities of JP-10 fuels were measured with an external standard method. Results show that JP-10 aviation fuels contains not only the main component exo-tetrahydrobicyclopentadiene, but also decahydronaphthalene, endo-tetrahydrobicyclopentadiene, adamantane and their methylated products, etc. The suitable concentration range for external standard method to measure the purity of JP-10 is $0.5-20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. This method is reliable, accurate, and can be used for determining the purity of JP-10.

Key words: gas chromatography/mass spectrometry; JP-10(exo-THDCPD); component analysis; purity determination

CLC number: TJ06; O65; T55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.013



《含能材料》高品质炸药晶体研究专栏征稿

高品质炸药晶体的出现为钝感弹药的研究与应用开辟了一条重要途径,高品质炸药晶体因而也成为目前国内外含能材料研究领域的热点之一。为促进高品质炸药晶体的研究和应用,《含能材料》将于2015年开设高品质炸药晶体研究专栏,专题报道高品质炸药晶体的制备、表征、性能、应用等领域的最新研究成果,促进学者间的交流。欢迎相关研究学者投稿。来稿建议为英文。来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部