

文章编号: 1006-9941(2016)08-0793-05

3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱的纯度测定及杂质表征

何乃珍¹, 索志荣¹, 张 勇², 刘如沁¹, 郭 蓉¹

(1. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 建立了 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF) 的高效液相色谱分析方法, 采用质谱对其中含有的杂质进行了表征。结果表明, 优化后的色谱条件为: ZorbaxSB-C18 (250 mm×4.6 mm, 5.0 μm) 柱; 流动相乙腈/水(体积比为 40/60); 流速 0.8 mL·min⁻¹; 柱温 25 °C; UV 检测波长为 230 nm。进样体积 10 μL。在优化色谱条件下, DAOAF 和其中的杂质得到有效分离。DAOAF 在 10.02~100.20 mg·L⁻¹ 质量浓度范围内, DAOAF 校准曲线的线性关系良好, 线性相关系数为 0.9990。DAOAF 中的主要杂质为二氨基乙二肼、3,4-二氨基呋咱和 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱。该方法灵敏度高, 重现性好, 可用于 DAOAF 产品中有关物质的检测分析。

关键词: 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱; 液相色谱/质谱(LC/MS); 杂质成分

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.012

1 引言

新型钝感高能炸药 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF) 具有耐热性好^[1]、标准生成焓高、感度低、能量密度大、临界直径小、爆轰性能优良等诸多优点^[2-3], 在冲击片雷管始发药、高能推进剂、低特征信号推进剂、高能氧化剂、高能添加剂、燃速调节剂中具有广阔的应用前景^[4-5]。

DAOAF 是利用 30% H₂O₂ 和浓 H₂SO₄ 氧化 3,4-二氨基呋咱得到的, 反应产物中含有少量的杂质及副产物^[6]。DAOAF 的纯度和杂质含量对 DAOAF 相关炸药配方产品性能影响较大, 在生产和质量控制中需要检测纯度, 控制杂质的含量^[7]。因此, 准确测定 DAOAF 纯度具有重要意义。目前, 国内外对 DAOAF 炸药的研究主要集中在理论计算、合成方法、结构表征、炸药特性、配方研制与热性能研究上^[8-11], DAOAF 纯度分析方法及其中含有的杂质表征还未见报道。基于此, 本研究建立了 DAOAF 的高效液相色谱分析方法检测其纯度, 并对其中的杂质进行了表征, 以期为

DAOAF 及其相关炸药配方产品质量控制提供依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲醇、乙腈(色谱纯, 赛默飞世尔科技公司); DAOAF 标准品(自制, 纯度大于 99%, 满足色谱分析的要求); 待测样品共五种, 分别为: I 是 DAOAF 粗产品, II 是 DAOAF 经二甲亚砷/水精制, III 是 DAOAF 经乙腈重结晶, IV 是 DAOAF 经乙腈二次重结晶, V 是 DAOAF 经乙腈三次重结晶。

VARIAN 液相色谱/质谱联用仪(带紫外检测器, 美国 VARIAN 公司), 紫外/可见分光光度计(日本岛津公司), 分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限责任公司, $d=0.01$ mg), 默克密理博 Milli-Q 超纯水机(美国默克密理博有限责任公司), Extend C18 柱、Zorbax SB-C18 柱、Eclipse XDB-C8 柱、Polaris C18 柱(美国安捷伦科技有限公司)。

2.2 DAOAF 样品及标样溶液的配制

称取 8.00 mg 左右 DAOAF 待测样品和 10.02 mg DAOAF 标准品, 精确称定, 分别置于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容制备样品溶液和 100.20 mg·L⁻¹ 标准储备液。精确移取标准储备液一定体积于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释并定容, 配制成 10.02, 20.04, 40.08, 60.12, 80.16, 100.20 mg·L⁻¹ 的系列标准溶液, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后备用。

收稿日期: 2016-01-13; 修回日期: 2016-03-15

基金项目: 国防科工局技术基础科研项目(JSJL2015212A001)

作者简介: 何乃珍(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成、表征研究。e-mail: henaizhen1112@163.com

通信联系人: 索志荣(1973-), 男, 副教授, 主要从事含能材料的合成、表征、标准化研究。e-mail: suozhirong@163.com

2.3 色谱和质谱表征

色谱条件: Zorbax SB-C18(250 mm×4.6 mm, 5.0 μm)柱; 流动相乙腈/水(体积比为 40 : 60); 流速 0.8 mL · min⁻¹; 检测波长 230 nm; 柱温 25 °C; 进样体积 10 μL。

质谱条件: 大气压化学电离源(APCI); 雾化气压力(Nebulizing Gas): 50 Pa; 干燥气温度(Drying gas): 280 °C; 干燥气压力(Drying gas pressure): 25 Pa; 毛细管电压(Capillary voltage): 50 V; 检测器电压(Detector voltage): 1000 V; 雾化针电压(Needle voltage): 6000 V; 喷雾屏蔽板电压(Spray shield voltage): 600 V。

3 结果与讨论

3.1 检测波长的选择

乙腈作溶剂时, 由于乙腈的截止波长为 190 nm^[12], 为防止溶剂对分析结果造成干扰, 本实验用紫外/可见分光光度计在 200 ~ 800 nm 对 DAOAF 标准品溶液进行扫描, 以确定最大吸收波长, 紫外扫描图如图 1 所示。由图 1 可以看出, DAOAF 的最大吸收波长为 230 nm。因此, 选择 230 nm 作为检测波长。

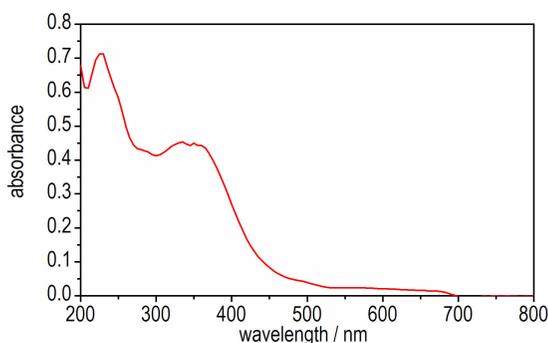


图 1 DAOAF 乙腈溶液的紫外吸收图谱

Fig. 1 UV spectrum of DAOAF in acetonitrile solution

3.2 色谱柱的选择

在高效液相色谱分析中, 反相色谱使用最为广泛, 同时, DAOAF 及其杂质在正相色谱中与固定相相互作用力较弱, 难以有效分离。因此, 本实验选用反相色谱进行分离。分别考察了 Extend C18 (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) 柱、Zorbax SB-C18 (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) 柱、Eclipse XDB-C8 (150 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) 柱、Polaris C18 (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm)、Zorbax SB-C18 (50 mm × 2.1 mm, 5.0 μm) 柱对 DAOAF 及其杂质分离的影响, 结果如图 2 所示。

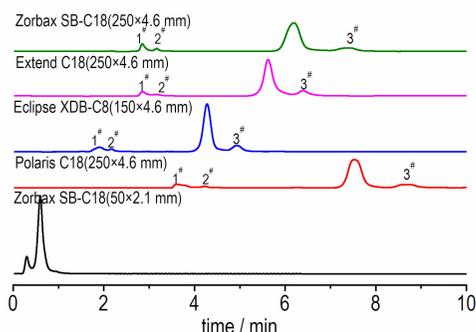


图 2 DAOAF 在不同色谱柱中的高效液相色谱图

Fig. 2 High performance liquid chromatography of DAOAF with different columns

由图 2 可以看出, 用 Zorbax SB-C18 (50 mm × 2.1 mm, 5.0 μm) 柱时, 由于色谱柱太短, 主成分和杂质成分不能分离; 用 Extend C18、Polaris C18、Eclipse XDB-C8 柱时, 1[#]和 2[#]杂质难以有效分离; 用 Zorbax SB-C18(250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) 柱时, DAOAF 和杂质达到基线分离, 分离效果最佳。

3.3 流动相的选择

尝试了乙腈/水和甲醇/水体积比为 30/70、40/60、50/50、55/45 作为流动相对各组分进行洗脱, 结果表明: 乙腈/水体系相比甲醇/水体系, 在同样时间内, 分离度更高, 色谱峰形更好, 对乙腈/水流动相比比例进行优化, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 30% 乙腈洗脱时, 保留时间较长; 大于 50% 乙腈洗脱时, 杂质成分不能较好的分离。经优化, 选用 40% 乙腈洗脱时, DAOAF 样品中各组分均能得到较好的分离, 且峰形良好, 满足分析要求。

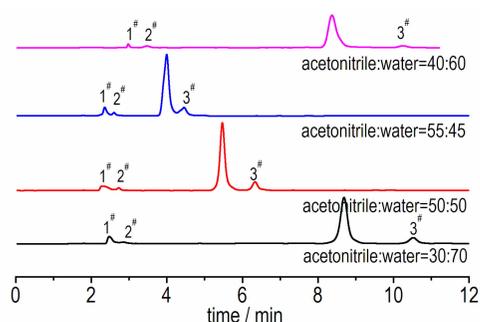


图 3 不同流动相比例下 DAOAF 样品的高效液相色谱图

Fig. 3 High performance liquid chromatography of DAOAF under different proportions of mobile phase

3.4 方法学考察

3.4.1 线性范围

将 2.2 节所配制的系列标准溶液按照 2.3 节的

色谱条件分别平行测定 3 次(均进样 10 μL),以平均峰面积 Y 对进样质量浓度 $X(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 进行线性回归,建立标准曲线,如图 4 所示。

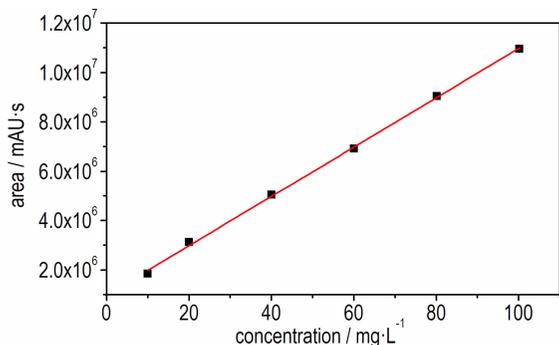


图 4 DAOAF 标准溶液浓度与色谱峰面积关系

Fig. 4 Relationship of concentration and peak area for DAOAF standard solution

由图 4 可知,DAOAF 标准溶液在 10.02 ~ 100.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,色谱峰面积和质量浓度呈现较好的线性关系,回归方程 $Y=99888X+981385$, $r=0.9990$,说明该方法具有良好的线性相关性,满足分析要求。

3.4.2 精密度试验

吸取 60.12 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 10 μL ,按 2.3 节色谱条件重复进样 6 次,测得 DAOAF 峰面积分别为 6894491、6948517、6879823、6997631、6978271、6800372,峰面积的相对标准偏差为 1.1%,说明方法的精密度良好。

3.4.3 重复性试验

按 2.2 节操作制备 6 份 DAOAF 待测样品(II 号)溶液,分别吸取 10 μL ,按 2.3 节色谱条件进行测定,DAOAF 峰面积分别为 9242921、8993625、9123564、8989415、9298479、9300895,峰面积的相对标准偏差为 1.5%,说明该方法的重复性良好。

3.4.4 加标回收率试验

为验证方法的准确度,在优化的色谱条件下进行加标回收率试验。称取 DAOAF 待测样品(II 号)6 份,每份约 4 mg,精密称定,分别加入 DAOAF 标准品约 4 mg,按 2.2 节操作制备供试品溶液后,吸取 10 μL ,进行测定,结果见表 1。由表 1 可知,DAOAF 的平均加标回收率($n=6$)为 99.6%,相对标准偏差为 2.2%,说明方法的准确度较高。

3.5 样品中 DAOAF 含量的测定

取 2.2 节制备的样品溶液 10 μL ,按 2.3 节色谱

条件测定 DAOAF 峰面积,代入回归方程计算样品溶液的质量浓度,求得样品纯度,结果见表 2。由表 2 可以看出,不同精制方法得到的 DAOAF 纯度均不同。因此,在实际合成过程中控制浓 H_2SO_4 的滴加速度、反应温度和时间等影响因素,能够合成更高纯度的 DAOAF,对优化精制 DAOAF 标准物质具有一定的指导意义。

表 1 DAOAF 的回收率

Table 1 Recovery efficiency of DAOAF

No.	added /mg	detected /mg	recovery /%	average recovery /%	RSD /%
1	3.98	3.96	99.5	99.6	2.2
2	4.01	3.95	98.5		
3	3.98	3.84	96.5		
4	4.04	4.17	103.2		
5	4.06	4.03	99.3		
6	3.96	3.97	100.3		

表 2 不同纯化方法的 DAOAF 产品纯度

Table 2 Purity of DAOAF with different purification methods

No.	purity /%
I	85.5
II	92.4
III	98.5
IV	99.1
V	99.5

3.6 杂质表征

考察了 APCI 和 ESI 两种不同离子源对 DAOAF 样品杂质离子化效率的影响,结果表明:ESI 源对于杂质离子化效率较低,不易测定;而采用 APCI 源,通过对质谱条件的优化,能够很好获得 1[#]、2[#]杂质的正、负离子质谱图,3[#]杂质正离子模式离子化效率低,不易测定,负离子模式离子化效率高,杂质质谱图如图 5、图 6 所示。

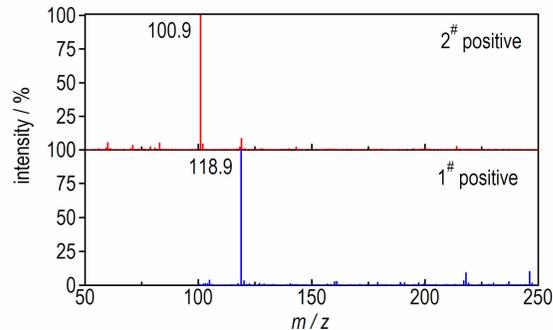


图 5 杂质的正离子质谱图

Fig. 5 Positive ion spectra of impurities

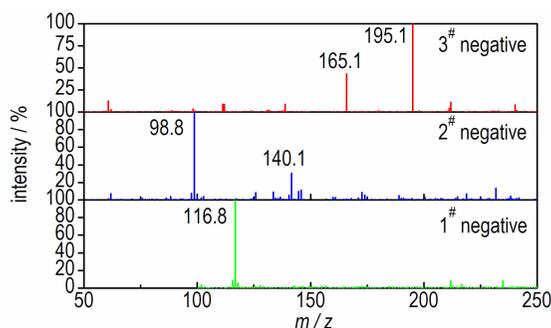
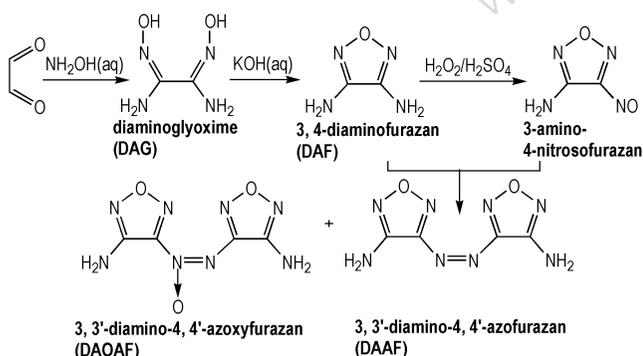


图6 杂质的负离子质谱图

Fig. 6 Negative ion spectra of impurities

DAOAF的合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of DAOAF

结合合成路线和杂质的正、负离子质谱图,1[#]杂质正离子模式下质谱图中出现了 m/z 为 118.9 的基峰,可能是准分子离子峰 $(M+H)^+$,负离子模式下质谱图中出现了 m/z 为 116.8 的基峰,可能是准分子离子峰 $(M-H)^-$;2[#]杂质正离子质谱图出现了 m/z 为 100.9 的基峰,可能是准分子离子峰 $(M+H)^+$,负离子模式下质谱图中出现了 m/z 为 98.8 的基峰,可能是准分子离子峰 $(M-H)^-$,140.1 可能是 $(M+CH_3CN)^-$ 加合离子峰;3[#]杂质负离子模式下质谱图中出现了 m/z 为 195.1 的基峰,可能是准分子离子峰 $(M-H)^-$,还出现碎片离子 165.1,可能是 $(M-NO)^-$ 峰,综合每个杂质的正、负离子质谱图,推断1[#]、2[#]和3[#]杂质化合物可能为二氨基乙二醇(DAG)、3,4-二氨基呋唑(DAF)和3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑(DAAF)。3[#]杂质正离子模式离子化效率低,负离子模式离子化效率高的原因可能是,3[#]分子中形成共轭体系,使得 $-NH_2$ 中N上电子云密度减小,分子呈弱酸性,容易形成 $(M-H)^-$ 离子。

4 结论

(1) 建立 DAOAF 的高效液相色谱分析方法,优化后的色谱条件为: Zorbax SB-C18 (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm) 柱; 流动相乙腈/水(体积比为 40/60); 流速 0.8 mL · min⁻¹; 检测波长 230 nm; 柱温 25 °C; 进样体积 10 μL。

(2) 对 DAOAF 的高效液相色谱分析方法进行了方法学考察,DAOAF 质量浓度为 10.02 ~ 100.20 mg · L⁻¹ 时,线性关系良好,平均加标回收率为 99.6%,相对标准偏差为 2.2%。该方法简单、有效,可用于 DAOAF 定性及定量分析。

(3) 采用质谱对 DAOAF 中含有的有机杂质进行了表征,其杂质主要为二氨基乙二醇、3,4-二氨基呋唑和 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑。

参考文献:

- [1] 李战雄. 几种呋唑含能衍生物的性能研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 90-93.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90-93.
- [2] Talawar M B, Sivabalan R, Senthilkumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 11-25.
- [3] WANG Luo-xin, WU Jing, YI Chang-hai, et al. Assemblies of energetic 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan on single-walled carbon nanotubes[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 982: 66-73.
- [4] Chavez D E, Hill L, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo and azoxy furazans[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(2): 219-236.
- [5] Ghule V D, Radhakrishnan S, Jadhav P M, et al. Quantum chemical studies on energetic azo-bridged azoles[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(1): 35-48.
- [6] Francois E G, Chavez D E, Sandstrom M M. The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(6): 529-534.
- [7] 陈华雄, 陈树森, 李丽洁, 等. HBIW 中主要杂质的鉴定及形成途径[J]. 兵工学报, 2007, 28(10): 1179-1182.
CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, LI Li-jie, et al. Identification and forming process of main impurity in HBIW[J]. *Acta Armamentarii*, 2007, 28(10): 1179-1182.
- [8] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑及其氧化偶氮呋唑的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 192-196.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 192-196.

- [9] 吴敏杰, 陈树森, 金韶华, 等. 一种合成 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱的新方法[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 273-275.
WU Min-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. A new method to synthesize 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 273-275.
- [10] 高莉, 杨红伟, 汤永兴, 等. 偶氮及氧化偶氮呋咱化合物的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 47-51.
GAO Li, YANG Hong-wei, TANG Yong-xing, et al. Synthesis and characterization of azofurazan and azoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(1): 47-51.
- [11] 李洪珍, 黄明, 周建华, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱及其氧化偶氮呋咱的性能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 381-384.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, ZHOU Jian-hua et al. Synthesis of diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 381-384.
- [12] 白聪丽, 张奔, 罗艳. 高纯乙腈的应用及其提纯与精制工艺[J]. 山东化工, 2010, 39(3): 22-27.
BAI Cong-li, ZHANG Ben, LUO Yan. Application of high-purity acetonitrile and its purification and refining processes [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2010, 39(3): 22-27.

Determination of 3, 3'-Diamino-4, 4'-azoxyfurazan and Characterization of Impurities

HE Nai-zhen¹, SUO Zhi-rong¹, ZHANG Yong², LIU Ru-qin¹, GUO Rong¹

(1. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography to analyze 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAOAF) was established and characterization of impurities trapped in the DAOAF product was carried out by MS. Results show that the chromatographic conditions after optimization are: chromatographic column, ZorbaxSB-C18(250 mm×4.6 mm, 5.0 μm) column; mobile phase, acetonitrile/water (V: V=40:60); flow rate, 0.8 mL·min⁻¹; column temperature, 25 °C; wavelength, 230nm; injection volume, 10 μL. Under the optimized chromatographic conditions, DAOAF and impurities in DAOAF are effectively separated. The calibration curves of DAOAF within the mass concentration of 10.02-100.20 mg·L⁻¹ have good linearity with the linear correlation coefficient of 0.9990. The main impurities in DAOAF are diaminoglyoxime, 3,4-diaminofurazan and 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan. The method has high sensitivity and good reproducibility, can be used for the determination of the related substances in the product of DAOAF.

Key words: 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan; liquid chromatography-mass spectrometry; impurity analysis

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.012