

文章编号: 1006-9941(2018)02-0173-05

3,4-二硝基吡唑纯度的高效液相色谱分析方法

刘圆圆¹, 许建新², 王建龙¹, 陈芳¹, 陈丽珍¹, 曹端林¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃白银 730900)

摘要: 为准确测定 3,4-二硝基吡唑产品的纯度,建立了 3,4-二硝基吡唑及其合成过程中可能存在的杂质(3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑)的高效液相色谱分析方法。讨论了不同流动相体系、流动相比、流速等条件对 3,4-二硝基吡唑高效液相色谱分离效果的影响。采用外标法进行定量分析。结果表明,得出最优的色谱条件为: Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 紫外检测波长 260 nm, 流动相为乙腈/0.1%乙酸水=35:65(V/V), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 25 °C, 进样量 10 μL。在上述色谱条件下, 3-硝基吡唑、3,4-二硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的保留因子分别为 0.41、1.20、1.52, 3-硝基吡唑和 3,4-二硝基吡唑间的分离度为 9.42, 3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑间的分离度为 3.16。3,4-二硝基吡唑线性范围为 5~500 mg·L⁻¹, 3-硝基吡唑的线性范围为 5~250 mg·L⁻¹, 1,3-二硝基吡唑的线性范围为 5~250 mg·L⁻¹。在此范围内,三种化合物的检测限分别为 1.19, 0.60, 1.04 mg·L⁻¹, 相对标准偏差为 1.39%~2.08%, 加标回收率为 95.29%~103.43%。

关键词: 3,4-二硝基吡唑; 3-硝基吡唑; 1,3-二硝基吡唑; 高效液相色谱法(HPLC); 外标法

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.011

1 引言

随着国防军工行业的迅速发展,单质炸药的爆炸性能已不能够完全满足军事需求,因此研发高性能炸药已成为人们研究的热点。熔铸炸药以其制备工艺简单、成本较低、综合性能好等优点而广泛应用于各国军用混合炸药^[1]。其中,以 TNT 基熔铸炸药最为常用,但 TNT 存在膨胀收缩、渗油、稳定性差、环保性差等诸多问题^[2],极大地影响了熔铸炸药在各个领域的应用,因而寻找一种新型物质作为熔铸炸药载体的工作备受含能材料领域研究者的关注。

3,4-二硝基吡唑分子量为 157.08, 晶体密度为 1.81 g·cm⁻³^[3], 氮含量高, 氧平衡好, 爆速较高, 符合优良熔铸炸药的性能需求, 被认为是一种潜在的 TNT 代替物^[4]。近年来关于 3,4-二硝基吡唑的研究工作主要围绕其合成工艺的优化、晶体结构的鉴定、热分析及性能与应用研究^[5-8], 但关于 3,4-二硝基吡唑纯度

的检测方法始终未见报道。而纯度是炸药的重要技术指标,是影响其爆炸性能和应用范围的关键因素。

为此,本研究基于 3,4-二硝基吡唑的物理、化学特性和高效液相色谱理论、技术,将采用高效液相色谱法对 3,4-二硝基吡唑与其合成过程中可能产生的杂质(3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑)进行分离,探最优色谱条件,为其质量控制提供可靠的参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

大连依利特 P230 型高效液相色谱系统,包括 P230 高压恒流泵、LU230 低压梯度混合器、UV230 紫外可见检测器、EC2000 色谱数据处理系统工作站。色谱柱: Hypersil ODS2 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。天平: 梅特勒-托利多 AL104 型电子天平,精确度 0.0001 g。超声仪: 东莞市科桥有限公司的 KQ5200M 型超声仪。紫外分光光度计: 上海棱光 UV757CRT 型紫外分光光度计。

3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑均为实验室自制,并分别在乙醚中多次培养单晶,纯度大于 99%。乙醚: 天津市申泰化学试剂有限公司,纯度 ≥99.5%。乙酸: 北京化工厂,纯度 ≥99.5%。甲醇(MeOH): 安徽时联特种溶剂股份有限公司,色谱纯,

收稿日期: 2017-08-01; 修回日期: 2018-01-16

作者简介: 刘圆圆(1993-),女,硕士,主要从事含能材料纯度分析。

e-mail: 779530582@qq.com

通信联系人: 王建龙(1969-),男,教授,博导,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: wangjianlong@nuc.edu.cn

陈芳(1981-),女,硕导,主要从事含能材料结构和性能的理论研究。

e-mail: f_chen@nuc.edu.cn

纯度 $\geq 99.9\%$ 。乙腈(ACN): 瑞典 OCEANPAK 试剂公司, 色谱纯, 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

2.2 溶液的配制

标准溶液的配制: 称量 25 mg 的 3,4-二硝基吡唑, 12.5 mg 的 3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑, 分别加入到三个 50 mL 的容量瓶中, 使用乙腈溶解样品, 并定容至容量瓶刻度线处, 配制标准储备液, 避光保存, 并根据实验需求逐级稀释配置成不同浓度的标准工作溶液。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择与优化

3.1.1 检测波长的选择

3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑在乙腈水溶液中的紫外光谱如图 1 所示, 由图 1 可知, 它们 220~300 nm 内均有吸光度。其中, 3,4-二硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑的最大吸收波长为 217 nm, 且在 260 nm 处也有较大吸收, 3-硝基吡唑的最大吸收波长为 252 nm。乙腈的紫外吸收截止波长为 190 nm, 乙酸的紫外吸收截止波长为 230~240 nm^[9], 为避免干扰, 综合考虑本实验最终选用 260 nm 作为检测波长。

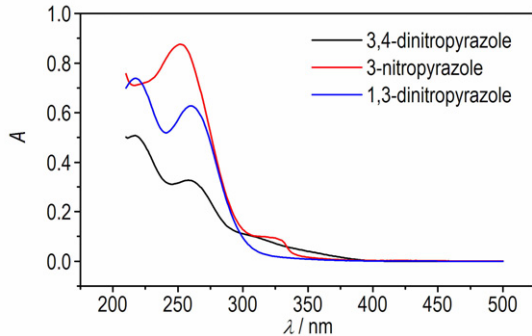


图 1 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑在乙腈水溶液中的紫外吸收光谱图

Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of 3,4-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine, 3-nitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine and 1,3-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine in acetonitrile aqueous solution

3.1.2 流动相体系的选择

由于 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑及 1,3-二硝基吡唑在甲醇和乙腈溶剂中均可溶解, 首先选择纯乙腈溶解样品, 实验分别选用甲醇/水、乙腈/水、乙腈/0.1%乙酸水作为流动相进行检测, 如图 2 所示。

图 2 显示, 在甲醇/水流动相体系 3 种物质无法有效分离, 在乙腈/水流动相体系 3 种物质实现基本分离, 但由于目标物 3,4-二硝基吡唑为弱酸性物质, 在

水相中发生电离而使得其在色谱柱保留时间过短, 不能完全满足色谱分离要求。而水相中加入 0.1% 的乙酸改变流动相的 pH 值后, 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑及 1,3-二硝基吡唑能够实现分离, 本实验最终选用乙腈/0.1%乙酸水流动相体系。

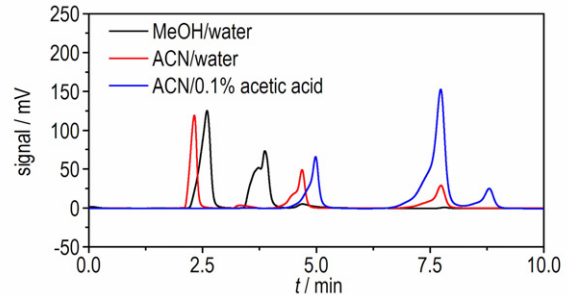


图 2 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑在不同流动相体系中的色谱图

Fig.2 Chromatograms of 3,4-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine, 3-nitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine and 1,3-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine in different mobile phase systems

3.1.3 流动相比例的选择

分别考察了在不同流动相比例(乙腈/0.1%乙酸水为 60/40、50/50、40/60、30/70、20/80)下样品的液相色谱分离情况, 如图 3 所示。由图 3 可知, 随着流动相中乙腈比例的增加, 流动相的洗脱能力增强, 物质

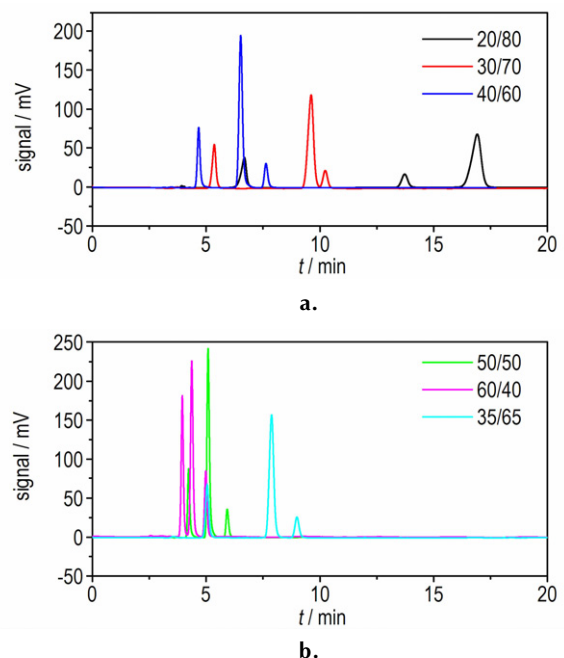


图 3 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑在不同比例乙腈/0.1%乙酸水体系中的色谱图

Fig.3 Chromatograms of 3,4-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine, 3-nitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine and 1,3-dinitro-1,2,3,4-tetrahydropyridazine in acetonitrile/0.1% acetic acid system with different ratio

的保留时间缩短,分离度降低。在流动相比比例为60/40、50/50、40/60、30/70时,3-硝基吡唑、3,4-二硝基吡唑和1,3-二硝基吡唑依次出峰;而流动相比比例为乙腈/0.1%乙酸水=20/80时,三种物质的出峰位置变化为3-硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑、3,4-二硝基吡唑依次出峰,由此可得,3,4-二硝基吡唑的保留时间受流动相比比例变化的影响最大。随后对乙腈/0.1%乙酸水的比例进行微调,最终选用流动相乙腈/0.1%乙酸水=35/65作为3,4-二硝基吡唑高效液相色谱分析条件,在该条件下各组分的均可实现基线分离,分离度大于2,峰形对称。

3.1.4 流动相流速的选择

考察了流动相流速(0.6,0.8,1.0,1.2 mL·min⁻¹)对分离效果的影响,结果如图4所示。图4表明,随着流速的增大,三种物质的保留时间呈现出缩短趋势,同时分离度也逐渐减小,但选用的四种不同流速均能满足液相色谱的分离要求。流速越大,色谱柱柱压越高,仪器的稳定性变差,且处于长时间高柱压工作状态下会对色谱柱的使用寿命造成影响;而流速越低,峰形越宽,样品的保留时间增长,造成实验分析效率降低。综合考虑,最终选择流动相流速为1.0 mL·min⁻¹,在此流速下,3,4-二硝基吡唑与其他杂质可实现基线分离,保留时间为3~8 min。

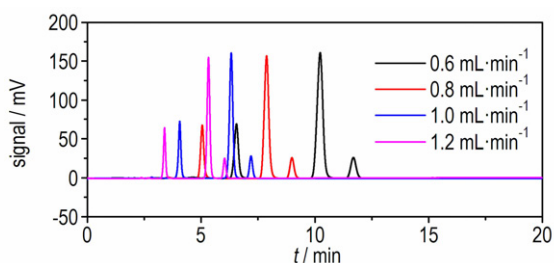


图4 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和1,3-二硝基吡唑在不同流速下的色谱图

Fig.4 Chromatograms of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitrazole at different flow rate

3.1.5 柱温及进样量的选择

比较了柱温为25,35,45℃下样品的分离情况,如图5所示,图5结果表明柱温升高使得样品的保留时间缩短,但影响效果不大,故选用室温25℃作为3,4-二硝基吡唑高效液相色谱的分析条件。进样量对样品分析结果也会产生影响,实验考察了进样量为10 μL和20 μL时的分离效果,如图6所示。由图6可知,当进样量为10 μL时,分离效果良好,峰形对称,而当进样量增加至20 μL时,峰形出现较严重的前延现

象,分离效果明显降低。因此,对3,4-二硝基吡唑进行分析时采用进样量为10 μL,此进样量既有较好的分离效果又可避免造成样品的浪费。

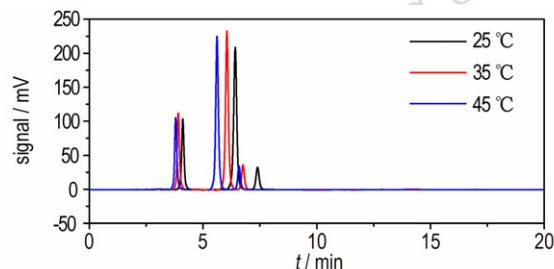


图5 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和1,3-二硝基吡唑在不同柱温下的液相色谱图

Fig.5 Chromatograms of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitrazole at different column temperature

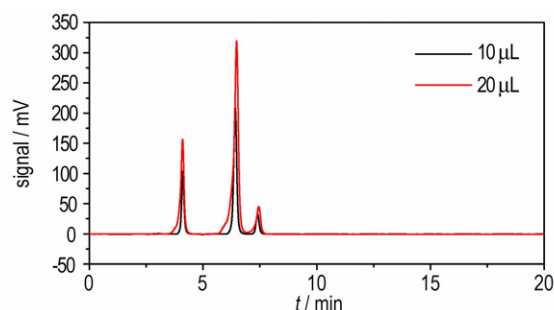


图6 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和1,3-二硝基吡唑在不同进样量下的色谱图

Fig.6 Chromatograms of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitrazole under different sample size

综上所述,3,4-二硝基吡唑高效液相色谱最优条件为: Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),检测波长为260 nm,流动相为乙腈/0.1%乙酸水=35/65,流速1.0 mL·min⁻¹,柱温25℃,进样量10 μL。

3.1.6 色谱条件的确定及保留因子、分离度的计算

3-硝基吡唑、3,4-二硝基吡唑和1,3-二硝基吡唑依次从色谱柱中流出,它们的保留因子及分离度分别可根据公式(1)^[10]及公式(2)^[11]进行计算,计算结果如表1所示。

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (1)$$

式中, k 为谱峰的保留因子, t_R 为谱峰的保留时间,min; t_0 为色谱柱的死时间($t_0 = 2.87$ min)。

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2} \quad (2)$$

式中, R 为两相邻两谱峰的分离度, t_{R_1} 与 t_{R_2} 分别为相邻谱峰的保留时间,min; W_1 与 W_2 分别为它们的峰宽值,min。

表 1 3-硝基吡唑和 3,4-二硝基吡唑、1,3-二硝基吡唑间的保留因子 k 及分离度 R

Table 1 The retention factor (k) and resolution (R) between 3-nitro-1*H*-pyrazole with 3,4-dinitro-1*H*-pyrazole and 1,3-dinitro-1*H*-pyrazole

| compound | t_r /min | W /min | k | R |
|----------------------------------|------------|----------|------|------|
| 3-nitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 4.06 | 0.20 | 0.41 | 9.42 |
| 3,4-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 6.32 | 0.28 | 1.20 | |
| 1,3-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 7.19 | 0.27 | 1.52 | 3.16 |

Note: t_r is the retention time; W is the peak width value.

3.2 标准曲线及检测限的确定

在最优色谱条件下, 对不同浓度范围内的 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑标准溶液进行高效液相色谱分析, 从浓度由低到高依次进样, 每个浓度进样三次, 外标法标准曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 3,4-二硝基吡唑的线性范围为 5~500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性方程为 $A = 22434.91C + 19.28$, $R^2 = 0.99988$; 3-硝基吡唑的线性范围为 5~250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性方程为 $A = 38362.70C + 27.29$, $R^2 = 0.99988$; 1,3-二硝基吡唑的线性范围为 5~250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性方程为 $A = 32649.28C + 20.63$, $R^2 = 0.99984$ 。

检测限测定: 将 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑标准溶液逐步稀释, 分别在最优色谱条件下进行分析, 直至响应值为仪器基线噪声的三倍, 即以信噪比 $S/N = 3$ 时的浓度为检出限。根据此方法得出 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的检测限分别为 1.19, 0.60, 1.04 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

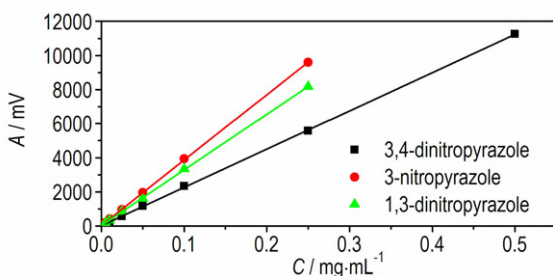


图 7 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的标准曲线

Fig.7 Standard curves of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole

3.3 方法精密度及准确度实验

将 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑按比例 (1:1:1) 配制成浓度为 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合样品溶液, 在最佳色谱条件下, 对样品溶液进行 3 次平

行测定, 间隔 5 h 后对该样品溶液再次进行 3 次平行测定, 实验测得数据及各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 计算结果见表 2。由表 2 可得, 样品中三种化合物的 RSD 均 $\leq 2.08\%$, 可见该方法精密度较好, 满足高效液相色谱定性及定量分析的要求。

采用加标回收率试验来定量分析结果的准确度, 回收率越接近 100%, 该方法的准确度就越高。向待测样品溶液中分别加入浓度为 25, 50, 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 在建立的色谱条件下, 每个添加水平平行进样 3 次, 求得平均回收率, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的回收率为 95.29%~103.43%, 说明该方法的准确度良好。

表 2 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的相对标准偏差

Table 2 The relative standard deviations of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole

| compound | peak area/mV | | | RSD/% |
|----------------------------------|--------------|---------|---------|-------|
| 3,4-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 998.54 | 997.10 | 992.69 | 1.39 |
| | 990.83 | 1001.26 | 1004.95 | |
| 3-nitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 1458.69 | 1478.61 | 1462.69 | 1.66 |
| | 1468.07 | 1471.99 | 1468.31 | |
| 1,3-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 1407.61 | 1429.86 | 1424.30 | 2.08 |
| | 1414.92 | 1420.54 | 1420.75 | |

表 3 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的加标回收率

Table 3 The standard recovery rate of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole

| compound | added / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | detected / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | recovery rate/% |
|----------------------------------|---|--|-----------------|
| 3,4-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 25.00 | 25.50 | 102.01 |
| | 50.00 | 50.63 | 101.26 |
| | 100.00 | 101.37 | 101.37 |
| 3-nitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 25.00 | 23.87 | 95.48 |
| | 50.00 | 49.68 | 101.13 |
| | 100.00 | 95.29 | 95.29 |
| 1,3-dinitro-1 <i>H</i> -pyrazole | 25.00 | 24.01 | 96.03 |
| | 50.00 | 51.72 | 103.43 |
| | 100.00 | 99.22 | 99.22 |

4 结论

(1) 建立了 3,4-二硝基吡唑高效液相色谱分析的最优条件: Hypersil ODS2 色谱柱 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm), 紫外检测波长为 260 nm, 流动相选用乙腈/0.1% 乙酸水 = 35/65 (V/V), 流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱

温 25 ℃, 进样量 10 μL。在该色谱条件下, 3-硝基吡唑、3,4-二硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑的保留因子分别为 0.41、1.20、1.52, 3-硝基吡唑与 3,4-二硝基吡唑间的分离度为 9.42, 3,4-二硝基吡唑与 1,3-二硝基吡唑间的分离度为 3.16。

(2) 采用外标法对 3,4-二硝基吡唑、3-硝基吡唑和 1,3-二硝基吡唑进行定量分析, 得出 3,4-二硝基吡唑线性范围为 5~500 mg · L⁻¹, 3-硝基吡唑的线性范围为 5~250 mg · L⁻¹, 1,3-二硝基吡唑的线性范围为 5~250 mg · L⁻¹。三种化合物的检出限均较低, 相对标准偏差不大于 2.08%, 加标回收率为 95.29%~103.43%, 该方法灵敏度、精密性、准确度均满足高效液相色谱法定性定量的分析要求。

参考文献:

- [1] 曹端林, 李雅津, 杜耀, 等. 熔铸炸药载体研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on carriers for melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 157-165.
- [2] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 42(5): 25-28.
WANG Qin-hui. Over view of carrier explosive for melt-cast composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 42(5): 25-28.
- [3] Janssen J W A M, Koeners H J, Kruse C G, et al. Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [4] Price D, Morris J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates[C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium Holston, 2009: 50-51.
- [5] 田新, 李金山, 王军. 3,4-二硝基吡唑的合成[J]. 合成化学, 2012, 122(1): 117-118.
TIAN Xin, LI Jin-shan, WANG Jun. Synthesis of 3,4-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2012, 122(1): 117-118.
- [6] 尹磊, 张至斌, 张建国, 等. 3,4-二硝基吡唑的晶体结构[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 965-968.
YI Lei, ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jian-guo, et al. Crystal structure of 3,4-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 965-968.
- [7] 蒋秋黎, 王浩, 罗一鸣, 等. 3,4-二硝基吡唑的热行为及其与某些炸药组分的相容性[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 297-300.
JIANG Qiu-li, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Thermal behaviors of 3,4-dinitropyrazole and its compatibility with some explosive component materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 297-300.
- [8] 唐伟强, 任慧, 焦清介, 等. 3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 44-48.
TANG Wei-qiang, REN Hui, JIAO Qing-jie, et al. Property characterization of 3,4-Dinitropyrazole and its application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 44-48.
- [9] 孙毓庆, 胡育筑. 液相色谱溶剂系统的选择与优化[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 14-151.
SUN Yu-qing, HU Yu-zhu. Selection and optimization of high performance liquid chromatography solvent system [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 14-151.
- [10] Snyder L R. Practical HPLC Method Development [M]. 2nd Edition. England: John Wiley and Sons Ltd, 1997: 23-30.
- [11] 董学敏, 薛敏, 徐志斌, 等. 高效液相色谱法检测多硝基金刚烷[J]. 含能材料, 2015, 23(5): 450-453.
DONG Xue-min, XUE Min, XU Zhi-bing, et al. Determination of polynitroadamantanes by HPLC[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 450-453.

Purity Analysis of 3,4-Dinitropyrazole by High Performance Liquid Chromatography

LIU Yuan-yuan, XU Jian-xin, WANG Jian-long, CHEN Fang, CHEN Li-zhen, CAO Duan-lin

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd, Baiyin 730900, China)

Abstract: To accurately determine the purity of 3,4-dinitropyrazole product, a high performance liquid chromatography (HPLC) method for the determination of 3,4-dinitropyrazole and possible impurities, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole, occurring in its synthetic process was established. The effect of different mobile phase system, mobile phase ratio and flow rate etc. conditions on the separation effect of high performance liquid chromatography for 3,4-dinitropyrazole was discussed. The quantitative analysis was carried out by an external standard method. Results show that The optimal chromatographic conditions obtained are as follows: hypersil ODS2 chromatographic column (250 mm×4.6 mm, 5 μm), UV detection wavelength 260 nm, acetonitrile/0.1% acetic acid with a volume ratio of 35 : 65 as mobile phase, flow rate 1.0 mL · min⁻¹, column temperature 25 ℃, injection volume 10 μL. Under the above-mentioned conditions, the retention factors of 3-nitropyrazole, 3,4-dinitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole are 0.41, 1.20, 1.52, respectively. The resolution between 3-nitropyrazole and 3,4-dinitropyrazole is 9.42, and the resolution of 3-nitropyrazole with 1,3-dinitropyrazole is 3.16. 3,4-Dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole show a good linear relationship in the concentration range of 5-500 mg · L⁻¹, 5-250 mg · L⁻¹ and 5-250 mg · L⁻¹, respectively. The detection limits of 3,4-dinitropyrazole, 3-nitropyrazole and 1,3-dinitropyrazole are 1.19, 0.73, 1.04 mg · L⁻¹, respectively. The standard recovery rates are 98.17%-104.84% with the relative standard deviations of 1.39%-2.08%.

Key words: 3,4-dinitropyrazole; 3-nitropyrazole; 1,3-dinitropyrazole; high performance liquid chromatography(HPLC); external standard method

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.011