

文章编号: 1006-9941(2019)03-0236-06

拉曼光谱分析六硝基六氮杂异戊兹烷的晶型纯度

高凤¹, 孟子晖¹, 刘文芳¹, 李志学², 王明辉²

(1. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 102488; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111102)

摘要: 为了建立一种简单、高效、重复性好的测定 ϵ -六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)中 γ 晶型杂质含量的方法, 确定了用拉曼光谱定量表征 γ -CL-20/ ϵ -CL-20 混合样品的特征参数, 然后以两种晶型的特征峰峰面积之比 A_{232}/A_{528} 对 γ -CL-20 含量作图, 分别得到了 2%~9% 和 10%~90% 两组浓度范围内的标准曲线, 并与采用峰面积法得到的定量结果作了比较。结果表明, 当 γ -CL-20 的含量为 2%~9% 时, 三组平行实验的 A_{232}/A_{528} 值的相对误差不大于 2.2%, 拟合方程为 $y=0.0062e^{0.2512x}$, 相关系数为 0.9806。当 γ -CL-20 的含量为 10%~90% 时, A_{232}/A_{528} 的相对误差不超过 2.9%, 拟合方程为 $y=0.0822e^{0.0596x}$, 相关系数为 0.9816。 A_{232}/A_{528} 的数据再现性和拟合相关性远优于峰面积法。

关键词: 六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20); 拉曼光谱; 定量分析; 晶型; 纯度

中图分类号: TJ55; O44.3

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018150

1 引言

六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)是一种军用猛炸药, 具有高密度、高能量、高爆压、高爆速等特点^[1], 可以用于炸药、固体火箭推进剂及发射药^[2]。CL-20 有四种晶型^[3], 分别为 α 、 β 、 γ 、 ϵ 晶型, 其中, ϵ -CL-20 的密度最大, 热稳定性最好, 感度最低, 是唯一具有实际应用价值的一种晶型。通常, 先通过硝化四乙酰基六氮杂异戊兹烷(TAIW)生成 γ -CL-20, 再进一步转晶生成 ϵ -CL-20^[4-5]。产品中可能含有的少量 γ -CL-20, 不仅会影响稳定性, 还会影响到燃烧和推进速度。因此, 对 ϵ -CL-20 晶型纯度的检测具有重要意义。

拉曼光谱技术是一种可以获取物质结构和官能团信息的分子光谱技术, 与常规分析手段如红外光谱、液相色谱相比, 具有无损、快速、对样品制备没有特殊要求, 对样品量要求低等优点^[6], 现已越来越多地应用于

火炸药的定性分析^[7-11]。但由于光谱强度的重复性差, 拉曼光谱用于定量分析的报道还很少见。Goede 等^[12]以 ϵ -CL-20 在 284 cm^{-1} 处的峰面积为基准, 曾尝试确定 β 和 ϵ 、以及 γ 和 ϵ 两种晶型混合物中 ϵ -CL-20 的纯度。国内也有类似的报道, 孟征等^[13-14]也利用这个峰的峰面积分别对 β 和 ϵ 、以及 γ 和 ϵ -CL-20 混合物进行定量分析。Ghosh^[15]等使用色散拉曼光谱法研究了 ϵ -CL-20 中 α 晶型杂质的含量; He^[16]等根据主成分分析(PCA)和量子力学(QM)计算结果选择不同的特征峰, 建立了一种定量测定 ϵ -CL-20 中多晶型杂质的新方法; Dumas^[17]等利用傅里叶变换红外-中红外(FTIR-MIR)光谱和偏最小二乘(PLS)回归相结合的方法测量 CL-20 的多晶型组成。以上研究均采用单一的峰面积对组分含量作标准曲线, 以求出 ϵ -CL-20 的纯度, 尚未见到利用两种晶型的峰面积之比来分析纯度的报道。

为此, 本研究采用拉曼光谱对 ϵ -CL-20 和 γ -CL-20 进行了定性分析, 提取了定量表征的特征参数, 以二者的峰面积之比对 γ -CL-20 的含量建立了标准曲线, 并与采用单个峰的峰面积进行定量分析的结果进行了对比。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

美国 BWTEK 公司 OPAL 3000 型便携式拉曼光谱

收稿日期: 2018-06-07; 修回日期: 2018-08-26

网络出版日期: 2018-11-30

基金项目: 086 专项基金资助

作者简介: 高凤(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事火炸药分析检测方面的研究。e-mail: 1344781237@qq.com

通信联系人: 刘文芳(1977-), 女, 副教授, 主要从事高分子材料表面改性及火炸药分析方法研究。e-mail: liuwenfang@bit.edu.cn

引用本文: 高凤, 孟子晖, 刘文芳, 等. 拉曼光谱分析六硝基六氮杂异戊兹烷的晶型纯度[J]. 含能材料, 2019, 27(3):236-241.

GAO Feng, MENG Zi-hui, LIU Wen-fang, et al. Analyzing Crystal Form Purity of Hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20) by Raman Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(3):236-241.

仪;上海医用恒温设备厂 DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱;赛多利斯科学仪器(北京)有限公司 BS 224S 型电子分析天平。

ε -CL-20 和 γ -CL-20(辽宁庆阳特征化工有限公司),蒸馏水。

2.2 实验过程

2.2.1 单一样品的分析

取少量 γ -CL-20 或 ε -CL-20 白色粉末置于样品槽中,采用拉曼光谱仪对样品进行定性分析。测试条件为:曝光时间 1 s,扫描功率 50 mW,扫描波谱范围为 0~3250 cm^{-1} ,自动扫描 5 次。

2.2.2 混合样品的制备与分析

分析混合样品时,配制 γ -CL-20 含量从 2%~9% (间隔为 1%) 以及 10%~90% (间隔为 10%) 的 γ -CL-20/ ε -CL-20 混合样品各 100 mg,置于玛瑙研钵中,滴入两滴蒸馏水,研磨 10 min,然后置于鼓风干燥箱中 45 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 h,用拉曼光谱仪分析。

对每个样品做三组平行实验,采用 Origin 软件对选定峰面积进行积分,基于平行试验的结果,取算术平均值,并根据公式(1)计算标准偏差(S),根据公式(2)计算相对误差(Z)。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (1)$$

$$Z = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, X_i 为实测数据, \bar{X} 为平行实验各组数据的平均值, N 为平行试验的组数。

3 结果与讨论

3.1 ε -CL-20 和 γ -CL-20 单一样品的定性分析及特征参数提取

ε -CL-20 和 γ -CL-20 的拉曼光谱见图 1。由图 1 可知, ε -CL-20 的出峰位置为 143, 197, 268, 321, 347, 528, 823, 836, 1053, 1279, 1610, 1628 cm^{-1} 。其中, 1610, 1628 cm^{-1} 为 N—NO₂ 的伸缩振动峰, 1279 cm^{-1} 为 C—C 的伸缩振动峰, 143, 197, 268, 321, 347 cm^{-1} 可能为 C 骨架的伸缩振动峰。 γ -CL-20 的出峰位置在 141, 176, 232, 270, 286, 310, 848, 982, 1256, 1276, 1314, 1608 cm^{-1} 处。其中, 1256, 1276, 1608 cm^{-1} 为 N—NO₂ 的伸缩振动峰, 1314 cm^{-1} 为 C—C 的伸缩振动峰, 141, 176, 232, 270, 286, 310 cm^{-1} 为 C 骨架的伸缩振动峰。两种晶型的出峰位置和相对强弱均存在

差别。 ε -CL-20 最强的峰出现在 143 cm^{-1} , 其次是 321 cm^{-1} , 接下来是 823, 347 和 1279 cm^{-1} ; 而 γ -CL-20 最强的峰出现在 310 cm^{-1} , 其次是 232 cm^{-1} 。

与文献[8]比较, ε -CL-20 在 250~300 cm^{-1} , 810~870 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} 附近, 1200~1400 cm^{-1} , 1550~1630 cm^{-1} 范围内的实测值与文献基本没有差别; 而文献中报道的 791, 755 cm^{-1} 两个峰, 却在测量中未出现; 在波数低于 250 cm^{-1} 时, ε -CL-20 出现 143, 197 cm^{-1} 两个特征峰, 文献中未报道。 γ -CL-20 在 1020, 1550 cm^{-1} 两处特征峰的波数与文献中(1053, 1608 cm^{-1}) 差别较大, 且文献在 141, 176, 232, 310 cm^{-1} 处并未出现特征峰。所测数据与文献报道之间的差别, 可能是由于产品成分以及测量仪器的差异导致的。

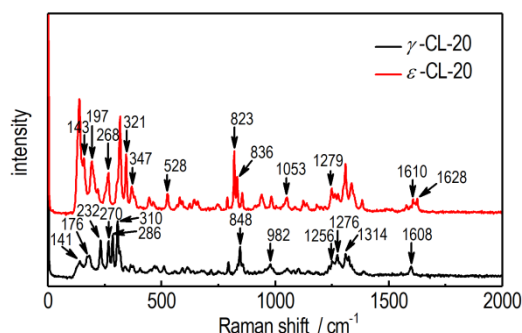


图 1 ε -CL-20 和 γ -CL-20 的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectra of ε -CL-20 and γ -CL-20

为了实现 对 ε -CL-20/ γ -CL-20 混合样品的定量分析, 对 ε -CL-20 与 γ -CL-20 的拉曼光谱图局部放大(图 2), 以找出不相重叠的特征峰, 确定特征参数。从图 2 可以看出, 对 ε -CL-20 来说, 与 γ -CL-20 不重叠的特征峰依次出现在 143, 321, 347, 528, 823 cm^{-1} , 其中, 在 528 cm^{-1} 处的峰型较好, 与 γ -CL-20 的特征峰区分明显, 故选用该峰作为 ε -CL-20 定量分析的特征峰; 而对 γ -CL-20 来说, 与 ε -CL-20 不重叠的特征峰出现在 232, 286, 310 cm^{-1} 和 848 cm^{-1} , 其中, 232 cm^{-1} 处的峰型较好, 故选用该峰作为 γ -CL-20 定量分析的特征峰。

3.2 ε -CL-20/ γ -CL-20 混合样品的定量分析

图 3 为 γ -CL-20 含量为 2%~9%、10%~90% 的 17 个 ε -CL-20/ γ -CL-20 混合样品的拉曼光谱图。对 γ -CL-20 在 232 cm^{-1} 处的特征峰和 ε -CL-20 在 528 cm^{-1} 处的特征峰面积积分, 求得的 A_{232} 、 A_{528} 和 A_{232}/A_{528} 以及它们的算术平均值、标准偏差(S)和相对误差(Z)列于表 1。 A_{232} 、 A_{528} 和 A_{232}/A_{528} 对 γ -CL-20 含量的拟合曲线见图 4。

由表 1 可知, 三组平行实验的 A_{232} 和 A_{528} 相差较大。随着 γ -CL-20 含量增加, 混合样品的 A_{232} 和 A_{528} 的规律性不强。在去掉 2% 和 3% 两组数据后, 混合样品的 A_{232} 对 γ -CL-20 含量的拟合相关度变好, R^2 值从 0.5591 提高到 0.9666 (图 4a)。从图 4b 中可以看出, 以 A_{528} 对 γ -CL-20 含量作图, 规律性也不好, 相关度只有 0.3618。与单个峰的面积相比, 混合样品的 A_{232}/A_{528} 的重复性以及规律性则好得多 (图 4c), 在各个配比

下, 三组平行实验的 A_{232}/A_{528} 相对误差不超过 2.2%, A_{232}/A_{528} 的拟合结果优于 A_{232} 和 A_{528} 。

采用同样的方法对 γ -CL-20 含量为 10%~90% 的混合样品进行分析, 结果见图 5。由图 5a 和图 5b 可知, 尽管与低浓度组相比, 高浓度组的峰面积 A_{232} 或 A_{528} 数据对 γ -CL-20 含量拟合的相关度有所提高, 但均低于 0.9, 说明数据的规律性不够好; 且从数据点的误差限可看出, 当固定组分配比进行多次测量时, 峰面积

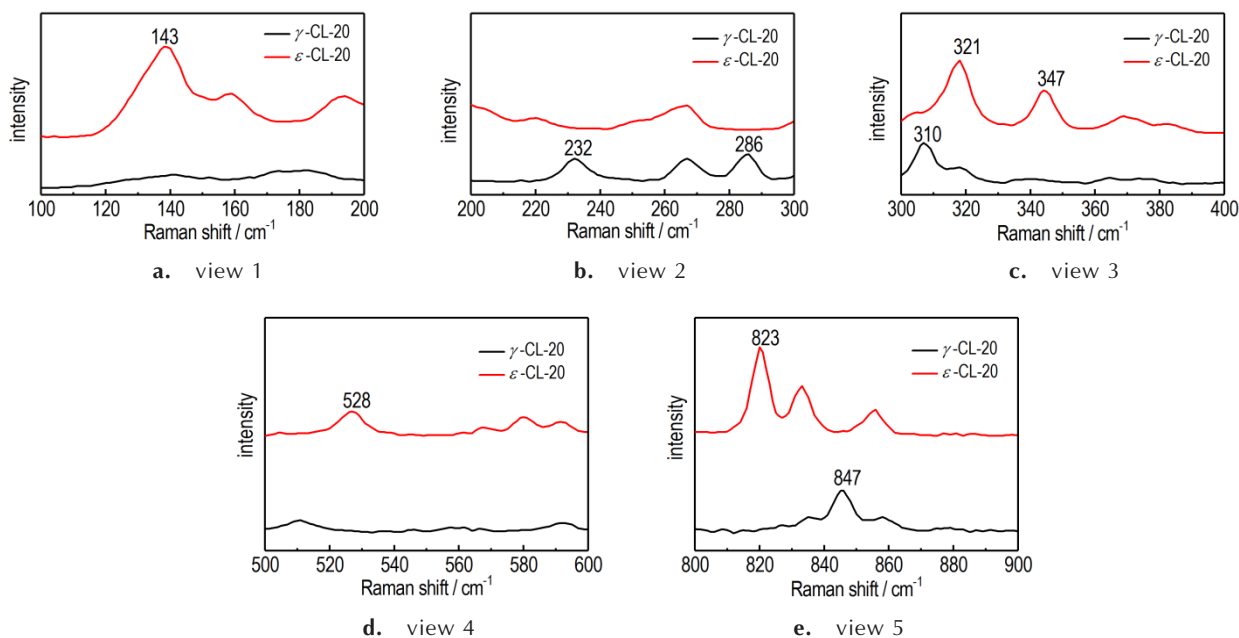


图 2 ϵ -CL-20 和 γ -CL-20 的拉曼光谱的局部放大图

Fig.2 Partially enlarged views of the Raman spectra of ϵ -CL-20 and γ -CL-20

表 1 γ -CL-20 含量为 2%~9% 时 γ -CL-20/ ϵ -CL-20 混合样品的 A_{232} 和 A_{528} 以及 A_{232}/A_{528}

Table 1 Values of A_{232} , A_{528} and A_{232}/A_{528} of γ -CL-20/ ϵ -CL-20 mixed samples with γ -CL-20 content of 2%~9%

parallel experiment	2%			3%			4%			5%		
	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}
1	75.98	6606.9	0.0115	26.66	2082.8	0.0128	25.56	1692.7	0.0151	36.06	1785.1	0.0202
2	84.33	7207.6	0.0117	58.95	4500	0.0131	39.81	2551.9	0.0156	65.43	3115.2	0.0210
3	63.45	5615.0	0.0113	40.14	3087.7	0.0130	39.69	2577.3	0.0154	40.42	1952.7	0.0207
average value	74.59	6476.6	0.0115	41.92	3223.5	0.0130	35.02	2274.0	0.0154	47.30	2284	0.0206
S	8.581	665.79	0.0002	13.24	991.5	0.0001	6.689	411.1	0.0002	12.94	591.5	0.0003
Z/%	1.9-14.9	2-13.3	0-1.7	4.2-40.6	0.4-39.6	0.2-1.3	4.67-27.0	12-25.6	0-1.9	14.5-38.3	14.5-21.8	0.5-1.9
parallel experiment	6%			7%			8%			9%		
	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}	A_{232}	A_{528}	A_{232}/A_{528}
1	63.75	2090.2	0.0305	55.59	1726.4	0.0322	115.8	2382.7	0.0486	239.7	3846.7	0.0623
2	92.11	3000.3	0.0307	83.21	2560.3	0.0325	171.9	3559.4	0.0483	143.9	2325.0	0.0619
3	58.91	1894.2	0.0311	77.83	2439.8	0.0319	102.5	2105.5	0.0487	99.89	1555.9	0.0642
average value	71.59	2328.2	0.0308	72.21	2242.2	0.0322	130.1	2682.6	0.0485	161.2	2579.9	0.0628
S	14.64	481.9	0.0003	11.96	368	0.0003	30.07	630.3	0.0002	58.34	951.9	0.0001
Z/%	11.0-28.7	10.2-28.8	0.3-1.0	7.8-23	8.8-23	0-0.9	11-32	11.2-32.7	0.2-0.4	10.7-42.5	9.8-49	0.8-2.2

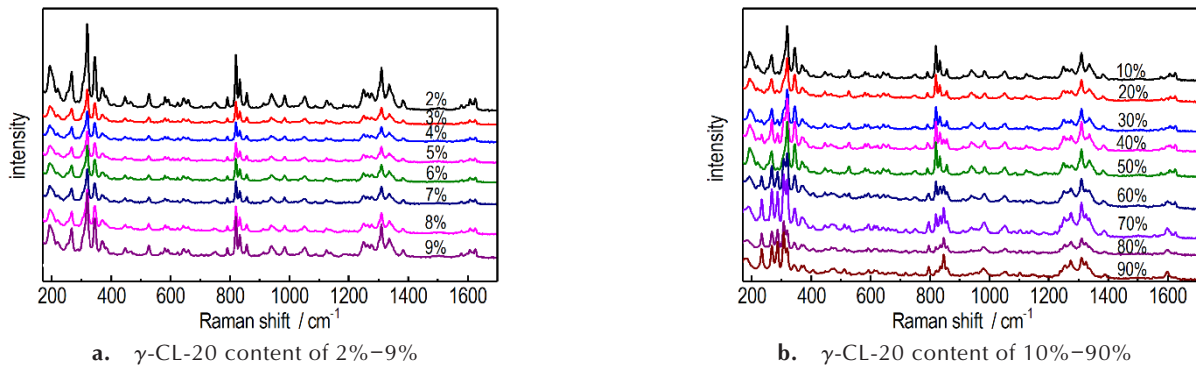


图3 ϵ -CL-20/ γ -CL-20混合样品的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of ϵ -CL-20/ γ -CL-20 mixed samples

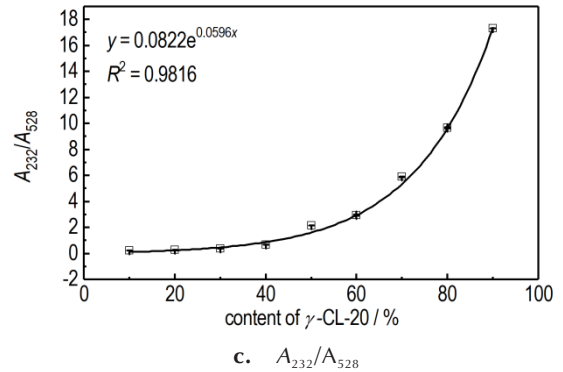
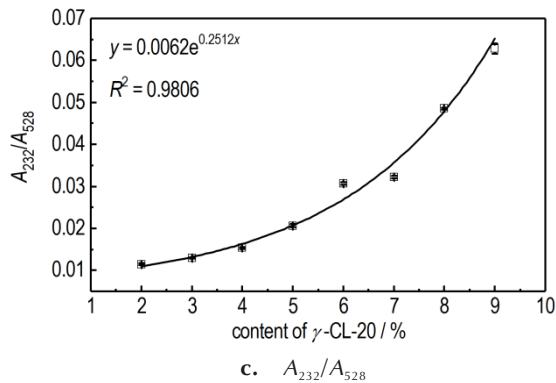
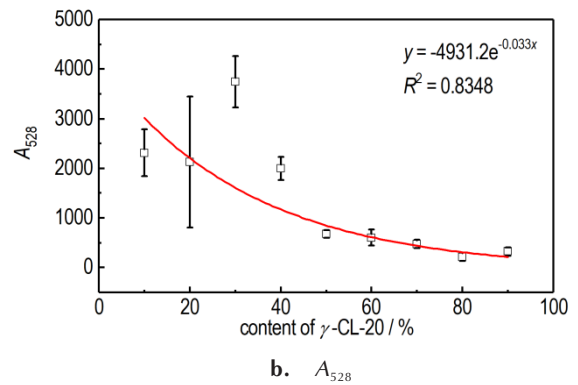
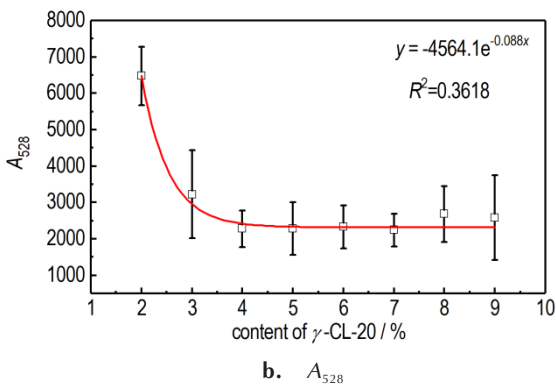
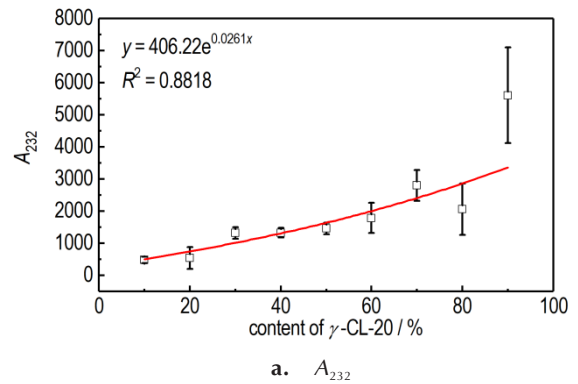
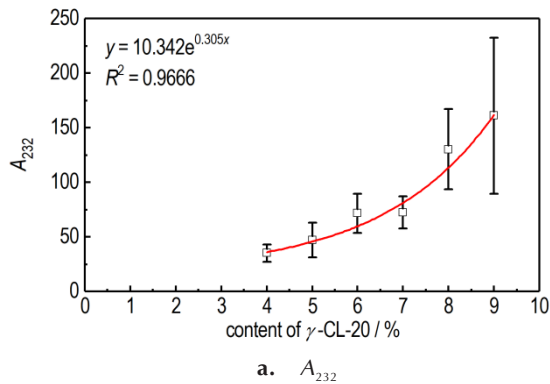


图4 A_{232} 、 A_{528} 和 A_{232}/A_{528} 对 γ -CL-20 含量 (2%~9%) 的拟合曲线
Fig.4 Fitting curves of A_{232} , A_{528} and A_{232}/A_{528} vs. γ -CL-20 content of 2%~9%

图5 A_{232} 、 A_{528} 和 A_{232}/A_{528} 对 γ -CL-20 含量 (10%~90%) 的拟合曲线
Fig.5 Fitting curves of peak area vs. γ -CL-20 content of 10%~90%

的重复性不好, 导致误差较大。因此, 文献中报道的用 ϵ -CL-20 特征峰面积来定量的方法是不可行的。

而从图 5c 则可以看出, 采用 A_{232}/A_{528} 对 γ -CL-20 含量拟合的相关度高达 0.9816, 说明不同配比得到的数据的规律性非常好; 图中几乎观察不到每个点的误差限, 这是因为误差太小的缘故。实际上, 在各个配比下, 混合样品的 A_{232}/A_{528} 的相对误差不超过 2.9%。由此可知, 采用两种组分的特征峰面积之比来定量分析 ϵ -CL-20 的晶型纯度是可行的, 不但简单快速, 而且更加可靠。在同样条件下测定杂质含量未知的 ϵ -CL-20 样品的 A_{232}/A_{528} 值, 对照相应范围内的标准曲线, 即可得知 γ 晶型杂质的含量。

4 结论

采用拉曼光谱, 通过对 ϵ 和 γ 晶型 CL-20 分析, 提取了两种晶型 CL-20 的定量表征的特征参数, 以峰面积及峰面积之比 A_{232}/A_{528} 分别对 γ -CL-20 含量建立了标准曲线, 得出以下结论:

(1) ϵ -CL-20 最强的峰出现在 143 cm^{-1} , 其次是 321 cm^{-1} , 接下来是 $823, 347\text{ cm}^{-1}$ 和 1279 cm^{-1} ; 而 γ -CL-20 最强的峰出现在 310 cm^{-1} , 其次是 235 cm^{-1} 。不同批次 ϵ -CL-20 的拉曼光谱完全重合。

(2) γ -CL-20 与 ϵ -CL-20 互不重叠的特征峰分别为 γ -CL-20 的 $310, 232\text{ cm}^{-1}$ 和 ϵ -CL-20 的 $143, 321, 528, 823, 1279\text{ cm}^{-1}$, 其中, γ -CL-20 在 232 cm^{-1} 和 ϵ -CL-20 在 528 cm^{-1} 作为对 γ -CL-20/ ϵ -CL-20 混合样品定量分析的特征峰。

(3) A_{232}/A_{528} 的数据重复性和规律性明显优于 A_{232} 和 A_{528} , 特别是在 γ -CL-20 含量比较低的情况下。且无论浓度高低, A_{232}/A_{528} 的三组平行实验的相对误差均不超过 2.9%。在 γ -CL-20 含量为 2%~9% 和 10%~90% 时, 峰面积之比与 γ -CL-20 含量的拟合方程分别为 $y=0.0062e^{0.2512x}$ 和 $y=0.0822e^{0.0596x}$, 相关系数分别为 0.9806 和 0.9816。

(4) 采用两种组分的特征峰面积之比来定量分析 ϵ -CL-20 的晶型纯度是可行的, 不仅简单快速, 而且更加可靠。

参考文献:

[1] 曾贵玉, 聂福德, 刘晓东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的研究进展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 130-134.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. Advances in research on hexanitrohexane (CL-20) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 130-134.

[2] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1690-1694.
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Progress in application of high energy density compound CL-20 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1690-1694.

[3] 徐金江, 孙杰, 周克恩, 等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 102-105.
XU Jin-jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-en, et al. Progress in crystallization transformation in recrystallization of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 102-105.

[4] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.

[5] 钱华, 叶志文, 吕春绪. $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 TAIW 合成 CL-20 [J]. 应用化学, 2008, 25(3): 378-380.
QIAN Hua, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu. Nitration of $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ TAIW synthesis CL-20 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(3): 378-380.

[6] 高凤, 刘文芳, 孟子晖, 等. 激光拉曼光谱技术在火炸药分析检测中的应用研究进展[J]. 含能材料, 2018(2): 185-196.
GAO Feng, LIU Wen-fang, MENG Zi-hui, et al. Progress in application of laser raman spectroscopy in analysis and detection of explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018(2): 185-196.

[7] Pan B, Dang L, Wang Z, et al. Preparation, crystal structure and solution-mediated phase transformation of a novel solid-state form of CL-20 [J]. *Crystengcomm*, 2018, 20(11): 1553-1563.

[8] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 843(1-3): 14-25.

[9] Patel R B, Stepanov V, Qiu H. Dependence of raman spectral intensity on crystal size in organic nano energetics [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(8): 1339-1345.

[10] An C, Li H, Ye B, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 2017(5): 1-7.

[11] Liu K, Zhang G, Luan J, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 11(10): 91-96.

[12] Goede P, Latypov N, VÖstmark H. Fourier transform raman spectroscopy of the four crystallographic phases of α, β, γ and ϵ 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.0.5,9.03,11] dodecane (HNIW, CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 205-208.

[13] 孟征, 卫宏远. 用傅里叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的 γ 和 ϵ 晶型混合物 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 12-18.
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Fourier transform raman spectroscopy was used to quantitatively analyze the gamma and epsilon crystal mixtures of HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(5): 12-18.

[14] 孟征, 卫宏远. 用傅里叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的 β 和 ϵ 晶型混合物 [J]. 含能材料, 2011, 19(3): 339-342.
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Quantitative analysis of beta and epsilon crystal mixtures of HNIW by Fourier transform ra-

- man spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 339–342.
- [15] Ghosh M, Venkatesan V, Sikder N, et al. Quantitative analysis of α -CL-20 polymorphic impurity in ε -CL-20 using dispersive raman spectroscopy [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(3): 419–438.
- [16] He X, Liu Y, Huang S L, et al. Raman spectroscopy coupled with principal component analysis to quantitatively analyze four crystallographic phases of explosive CL-20 [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 23348–23352.
- [17] Dumas S, Gauvrit J Y, Lanteri P. Determining the polymorphic purity of ε -CL-20 contaminated by other polymorphs through the use of FTIR spectroscopy with PLS regression [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 230–234.

Analyzing Crystal Form Purity of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by Raman Spectroscopy

GAO Feng¹, MENG Zi-hui¹, LIU Wen-fang¹, LI Zhi-xue², WANG Ming-hui²

(1. School of Chemical & Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China; 2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co., Ltd., Wensheng District, Liaoyang 111002, China)

Abstract: To establish a simple, efficient and good reproducible method of measuring the content of γ -crystal form impurities in ε -hexanitrohexaazaisowurtzitane (ε -CL-20), the characteristic parameters for the quantitative characterization of γ -CL-20/ ε -CL-20 mixed samples were determined by Raman spectroscopy, and then, the characteristic peak area ratio A_{232}/A_{528} of two crystal forms was plotted against γ -CL-20 content. The standard curves in the two sets of concentration ranges of 2%–9% and 10%–90% were obtained respectively and compared with the quantitative results obtained by the peak area method. Results show that when the content of γ -CL-20 is 2%–9%, the relative error of A_{232}/A_{528} values for three sets of parallel experiments is not more than 2.2%, and the fitting equation is $y=0.0062e^{0.2512x}$ with a correlation coefficient of 0.9806. When the content of γ -CL-20 is 10%–90%, the relative error of A_{232}/A_{528} is not exceed 2.9%, and the fitting equation is $y=0.0822e^{0.0596x}$ with a correlation coefficient of 0.9816. Data reproducibility and fitting correlation coefficient of A_{232}/A_{528} are far better than the peak are method.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20); Raman spectroscopy; quantitative analysis; crystal form; purity

CLC number: TJ55; O44.3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018150

(责编 张 琪)



更正

本刊 2018 年第 10 期第 818 页中,“钛合金飞片的速度能够达到 $4.01 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ”应为“铝飞片的速度能够达到 $4.01 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ”。

特此更正。

中国工程物理研究院化工材料研究所 陈清畴