

文章编号:1006-9941(2019)06-0516-05

制备液相色谱-离子色谱法测定二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)中阴离子杂质

陈爽¹,康莹²,胡银²,宁艳利²,索志荣¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710056)

摘要: 为了测定含能增塑剂二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)中的阴离子杂质,采用制备液相色谱-离子色谱法对TEGDN中的阴离子进行定性定量分析。考察了制备液相色谱实验中不同流动相比比例、进样量、收集时间对TEGDN中杂质阴离子的分离和收集效果的影响以及离子色谱实验中淋洗液体系和淋洗液流速对阴离子分离效果的影响。结果表明,优化后的制备液相色谱条件为:Eclipse XDB-C18色谱柱(250 mm×9.4 mm, 5.0 μm),流动相 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$,流速 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长 210 nm,柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 0.25 mL;优化后的离子色谱条件为:Metrosep A Supp 5型阴离子分析柱(250 mm×4.0 mm, 5.0 μm),淋洗液 Na_2CO_3 ($3.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)/ NaHCO_3 ($1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),流速 $0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,抑制型电导检测器,柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 20 μL。在优化的制备液相色谱条件下,TEGDN中的杂质阴离子得到有效分离和收集,在离子色谱测定中,各阴离子线性关系良好,相关系数均大于 0.999,检出限为 $0.0025 \sim 0.0100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,精密度和重复性试验($n=6$)的相对标准偏差均小于 2.0%,平均加标回收率为 95.5%~103.5%。该方法灵敏度高,重现性好,可用于测定 TEGDN 中的阴离子杂质。

关键词: 二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN);制备液相色谱;离子色谱;阴离子杂质

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018165

1 引言

含能增塑剂是发射药的一种组成成分,它不仅可以改善推进剂和发射药的加工性、柔韧性和低温力学性,还能有效提高推进剂和发射药的能量,减少火炮和导弹发射时排出的烟、焰,在推进剂和发射药配方中占有较大比例^[1-2]。二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)是一种液体含能增塑剂,常温下为淡黄色油状液体,相对于硝化甘油(NG),其化学稳定性、热安定性更好,冲击感度更低,毒性、挥发性更小^[3-4],并且对硝化纤维素的增塑性优于其它多元醇硝酸酯^[5],在低热值的双基

或三基发射药中得到广泛的运用,可以在推进剂和发射药配方中逐渐替代 NG,获得更好的稳定性和更低的感度。

含能增塑剂 TEGDN 中的杂质会引起 TEGDN 的自身分解,对推进剂和发射药的配方性能与装药安全性产生很大影响^[6]。目前,对 TEGDN 的研究主要集中在其热力学性能^[7]和热分解^[8-9]方面,但关于 TEGDN 中杂质测定的研究甚少。阴离子杂质是 TEGDN 杂质的重要组成部分^[10],准确测定阴离子杂质具有重要意义。

TEGDN 是硝酸酯类化合物,在酸性、碱性、金属、盐类物质及高温环境下,其 O—NO₂ 键非常易断裂,释放出硝酸根、亚硝酸根离子^[11],影响 TEGDN 中杂质硝酸根和亚硝酸根离子的准确测定。本研究采用制备液相色谱作为前处理手段,去除了样品中 TEGDN 等有机化合物,有效分离和收集了阴离子杂质,并结合离子色谱法对 TEGDN 样品中阴离子杂质进行了测定,以期解决 TEGDN 中杂质硝酸根和亚硝酸根离子测定困难的问题。

收稿日期: 2018-06-24; 修回日期: 2018-12-26

网络出版日期: 2019-02-24

基金项目: 国防科工局技术基础科研项目(JSJL2014208A006); 西南科技大学研究生创新基金资助(17ycx019)

作者简介: 陈爽(1993-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的合成、分析研究。e-mail: 806976702@qq.com

通信联系人: 索志荣(1973-),男,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

引用本文: 陈爽,康莹,胡银,等. 制备液相色谱-离子色谱法测定二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)中阴离子杂质[J]. 含能材料, 2019, 27(6):516-520.

CHEN Shuang, KANG Ying, HU Yin, et al. Determination of Anionic Impurities in Triethylene Glycol Dinitrate (TEGDN) by Preparative Liquid Chromatography-Ion Chromatography Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(6):516-520.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

VARIAN 325 液相色谱仪,美国 VARIAN 公司; IC-881 高效离子色谱仪,瑞士万通中国有限公司; KQ5200 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司; Milli-Q 超纯水机,美国默克密理博有限公司; TP-214 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

TEGDN 样品有三种,分别标注为 1[#]、2[#]、3[#],为确保测定安全性,将制备的 TEGDN 溶于甲醇;7 种阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 PO_4^{3-})混合标准溶液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),国家有色金属及电子材料分析测试中心,编号 GNM-M07116-2013;碳酸钠和碳酸氢钠,优级纯,成都市科龙化工试剂厂;甲醇,色谱纯,赛默飞世尔科技公司;超纯水,自制。

2.2 试验方法

2.2.1 溶液的配制

阴离子混合标准储备溶液:准确移取 1 mL 浓度为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的阴离子混合标准溶液于 10 mL 容量瓶,用超纯水定容至刻度,配制成浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的阴离子混合标准储备溶液。

阴离子混合标准工作溶液:分别准确移取 5, 10, 20, 50, 100 μL 浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的阴离子混合标准储备溶液于 10 mL 容量瓶,用超纯水定容至刻度,配制成浓度分别为 0.05, 0.10, 0.2, 0.50, 1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的系列阴离子混合标准工作溶液。

2.2.2 样品制备

准确移取 0.25 mL TEGDN 样品,利用制备色谱进行分离,收集 5~10 min 的色谱洗脱液,重复两次,合并洗脱液后加入 1 mL 的 NaHCO_3 ($35 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液,于 50 $^\circ\text{C}$ 烘箱中缓慢加热烘干,超纯水溶解并定容于 10 mL 容量瓶中,供离子色谱测定。以同样方法,用甲醇制备空白溶液。

2.3 色谱条件

2.3.1 制备色谱条件

Eclipse XDB-C18 色谱柱 (250 mm \times 9.4 mm, 5.0 μm);流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$;流速: $1.5 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;检测波长: 210 nm;柱温: 30 $^\circ\text{C}$;进样体积: 0.25 mL。

2.3.2 离子色谱条件

MagIC Net 3.1 离子色谱工作站; 863 Compact IC 自动进样器; Metrosep A Supp 5 阴离子分析柱 (250 mm \times 4 mm, 5.0 μm), Metrosep RP 2 保护柱

(5 mm \times 4 mm, 5.0 μm);抑制型电导检测器;淋洗液: Na_2CO_3 ($3.2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)/ NaHCO_3 ($1.0 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$);再生液: $43 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液;流速: $0.7 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温: 40 $^\circ\text{C}$;进样体积: 20 μL 。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理方法的确定

一般用于离子色谱前处理的方法有化学反应机体消除法、膜处理法、分解处理法,其中化学反应机体消除法易带入化学试剂中的杂质,且操作耗时,膜处理法成本高,分解处理法分解 TEGDN (化学结构如图 1 所示) 时产生的硝酸根、亚硝酸根离子影响其杂质硝酸根和亚硝酸根离子的准确测定^[12]。而制备色谱技术能够分离获取样品中的特定成分,利用制备色谱柱可以制备收集出样品中的低含量杂质^[13]。

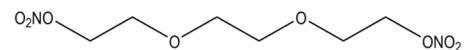


图 1 TEGDN 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of TEGDN

本研究考察了 TEGDN 样品、添加阴离子混合标准溶液的 TEGDN 样品及阴离子混合标准溶液在优化的制备色谱条件下的分离情况,如图 2 所示。本研究利用制备色谱排除了有机物的干扰,对阴离子杂质进行了有效收集。

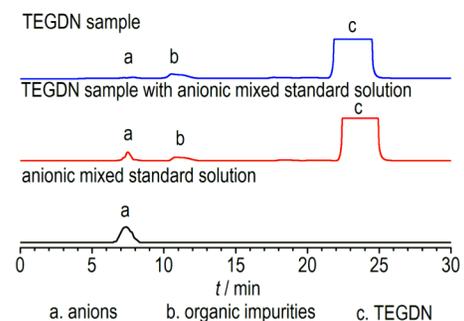


图 2 TEGDN 样品、添加阴离子混合标准溶液的 TEGDN 样品、阴离子混合标准溶液的制备色谱图

Fig.2 Preparative chromatograms of TEGDN sample, TEGDN sample with anionic mixed standard solution, anionic mixed standard solution

3.2 制备色谱条件的优化

3.2.1 色谱流动相比例

考察了在不同流动相比例 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=90:10$, $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=60:40$, $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$, $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=40:60$)

下各组分的分离情况,如图3所示。由图3可知, $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=90:10$ 时,有机相比比例高,TEGDN出峰时间快,阴离子峰被TEGDN峰覆盖,无法分离; $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=60:40$ 时,阴离子与有机物杂质的分离度不佳; $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=40:60$ 时,保留时间过长; $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$ 时,各组分分离效果良好,且保留时间合适。因此选择 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$ 作为制备色谱的流动相比比例。

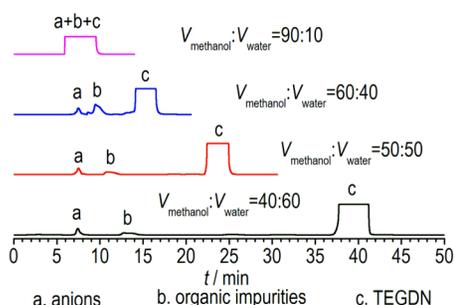


图3 不同流动相比例下TEGDN样品的制备色谱图

Fig.3 Preparative chromatograms of TEGDN sample under different mobile phase ratios

3.2.2 色谱进样量

考察了进样量分别为0.25,0.5,1 mL时的色谱情况,如图4所示,进样量为1 mL时色谱柱过载,各组分无法分离;进样量为0.5 mL时,阴离子与有机物杂质不能较好的分离;进样量为0.25 mL时,各组分有效分离,峰型良好,因此选择0.25 mL作为制备色谱的进样量。

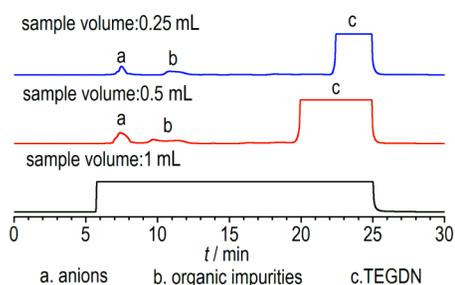


图4 不同进样量下TEGDN样品的制备色谱图

Fig.4 Preparative chromatograms of TEGDN sample under different injection volumes

3.2.3 色谱待检测离子收集时间

为了避免某些待测离子在210 nm无紫外吸收而未被收集,本研究在TEGDN样品中加入阴离子混合标准溶液,收集0~5 min和5~10 min的色谱洗脱液,分别测定其待测离子含量,结果显示0~5 min的色谱洗脱液中不含有待测阴离子,5~10 min的色谱洗脱液中各离子的加标回收率在95.5%~103.5%。

因此选择收集5~10 min的色谱洗脱液进行离子色谱检测。

3.3 离子色谱条件

淋洗液和淋洗液流速是离子色谱法分离的重要影响因素,选择 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 为淋洗液时, CO_3^{2-} 比 HCO_3^- 淋洗能力强, CO_3^{2-} 含量与保留时间和分离度成反比,淋洗液流速与保留时间和分离度成反比。本研究考察了 NaHCO_3 浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Na_2CO_3 浓度分别为 $2.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对分离的影响,综合考虑选择 $3.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 和 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 为淋洗液,可以在保证分离度的同时缩短分析时间。另外,考察了淋洗液流速分别为 $0.5, 0.7$ 和 $0.9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的色谱情况,当流速为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,离子保留时间较长,峰形较宽;流速为 $0.9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,所有阴离子在22 min内出峰,但 Br^- 与 NO_3^- 的分离度较差。综合考虑,选择 $0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 为淋洗液流速。

在优化的离子色谱条件下,阴离子混合标准溶液色谱图如图5所示。由图5可知,阴离子 SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , F^- 可在28 min内完成检测并达到基线分离。为了消除实验用水中的阴离子对检测的影响,取超纯水进行检测,结果表明,超纯水中未检测到阴离子。

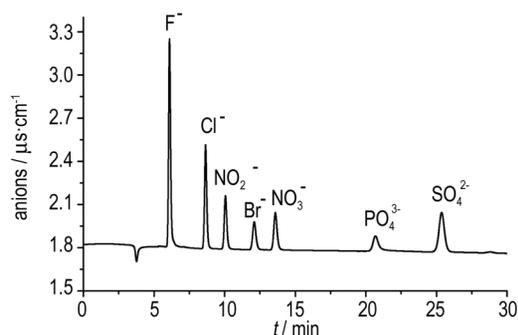


图5 阴离子混合标准溶液的离子色谱图

Fig.5 Ionic chromatogram of anionic mixed standard solution

3.4 检测方法的六个特征量考察

3.4.1 线性关系、检出限和定量限

将配制的阴离子混合标准工作溶液平行测定3次,以平均峰面积Y对质量浓度X进行线性回归,按3倍信噪比(S/N)计算各离子的检出限(LOD),按10倍信噪比(S/N)计算定量限(LOQ)。各离子的线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限见表1,结果表明,该方法的线性相关性良好,满足分析要求。

表1 7种阴离子的回归方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

Table 1 Regression equations, correlation coefficients, linear ranges, LODs and LOQs of 7 kinds of anions

anions	regression equation	correlation coefficient	linear range / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	LOD / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	LOQ / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
SO_4^{2-}	$Y=0.2027X-0.0101$	0.9998	0.05-1.00	0.0027	0.0083
NO_3^-	$Y=0.1545X-0.0164$	0.9998	0.05-1.00	0.0071	0.0213
Cl^-	$Y=0.2835X-0.0063$	0.9998	0.05-1.00	0.0025	0.0080
Br^-	$Y=0.1144X+0.0063$	0.9998	0.05-1.00	0.0100	0.0300
F^-	$Y=0.4254X+0.1909$	0.9993	0.05-1.00	0.0026	0.0082
NO_2^-	$Y=0.1815X-0.0019$	0.9993	0.05-1.00	0.0071	0.0213
PO_4^{3-}	$Y=0.0876X+0.0011$	0.9999	0.05-1.00	0.0100	0.0300

3.4.2 精密度试验

将 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的阴离子混合标准工作溶液平行测定6次, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 峰面积的相对标准偏差分别为1.7%、1.6%、1.6%、1.7%、1.5%、1.9%、1.6%,说明方法的精密度良好。

3.4.3 重复性试验

制备6份待测TEGDN样品(3#)溶液,进行测定, Br^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 未检出, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 峰面积的相对标准偏差分别为1.5%、1.7%、1.6%、1.9%,说明方法的重复性良好。

3.4.4 加标回收率试验

在已测定含量的TEGDN样品(3#)中加入阴离子混合标准溶液,制成供试品溶液后,平行测定3次,结果见表2。由表2可知,各离子的平均加标回收率为95.5%~103.5%,相对标准偏差为0.3%~1.7%,说明方法的准确度较高。

表2 各离子的加标回收率及相对标准偏差($n=3$)Table 2 Recoveries and relative standard deviations of the anions($n=3$)

anion	background / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	added / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	detected / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	recovery /%	RSD /%
SO_4^{2-}	0.198	0.2	0.401	101.5	1.3
NO_3^-	0.302	0.2	0.506	102.0	1.7
Cl^-	0.108	0.2	0.303	97.5	0.8
Br^-	-	0.2	0.193	96.5	0.8
F^-	-	0.2	0.191	95.5	0.3
NO_2^-	0.132	0.2	0.326	97.0	0.5
PO_4^{3-}	-	0.2	0.207	103.5	1.5

Note: "-" means undetected.

3.5 样品的测定

利用外标法对三种TEGDN样品进行测定,结果见表3。TEGDN由三甘醇与硝磺混酸在一定条件下

合成后,用超纯水洗涤获得,1#,2#,3#样品分别为合成后洗涤2,3,4次的TEGDN样品,杂质 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能来源于硝磺混酸, NO_2^- 和 Cl^- 离子可能来源于硝磺混酸、水、二氯甲烷或三甘醇。因此,合成过程中选取高纯原料、优化反应条件和纯化方式,可降低杂质含量,提高TEGDN纯度。

表3 TEGDN样品测定结果

Table 3 Determining results for TEGDN samples %

sample	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	Br^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	total anion
1#	0.063	0.089	-	0.039	-	0.053	-	0.244
2#	0.042	0.063	-	0.023	-	0.031	-	0.154
3#	0.040	0.060	-	0.022	-	0.026	-	0.148

Note: "-" means undetected

4 结论

(1)建立了TEGDN中杂质阴离子测定的制备色谱-离子色谱法,优化的制备色谱条件为:Eclipse XDB-C18色谱柱(250 mm \times 9.4 mm,5.0 μm),流动相 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$,流速1.5 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长210 nm,柱温30 $^{\circ}\text{C}$,进样体积0.25 mL。优化的离子色谱条件为: Metrosep A Supp 5型阴离子分析柱(250 mm \times 4.0 mm,5.0 μm),淋洗液 Na_2CO_3 (3.2 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$)/ NaHCO_3 (1.0 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$),流速0.7 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,抑制型电导检测器,柱温40 $^{\circ}\text{C}$,进样体积20 μL 。

(2)对测定TEGDN中杂质阴离子的制备色谱-离子色谱法进行了方法学考察,各离子在0.05~1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内线性关系良好,线性相关系数均大于0.999;检出限为0.0025~0.0100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;平均加标回收率为95.5%~103.5%,相对标准偏差为0.3%~1.7%;精密度和重复性试验($n=6$)的相对标准偏差均小于2.0%;表明该方法重现性好,灵敏度和准确度高,能满足TEGDN中杂质阴离子的定性定量分析要求。

参考文献:

- [1] 赵本波, 刘强, 李伟, 等. TEGDN 含量和 NC 含氮量对 TEGDN/NG 混合酯双基推进剂力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 92-96.
ZHAO Ben-bo, LIU Qiang, LI Wei, et al. Effect of TEGDN content and NC nitrogen content on mechanical properties of double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(4): 92-96.
- [2] WANG Bin-bin, LIAO Xin, WANG Ze-shan, et al. Preparation and properties of a nRDX-based propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 649-658.
- [3] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
JI Yue-Ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [4] ZHENG Xiao-dong, QIU Shao-jun, FENG Li-min, et al. Synthesis and properties of poly-isocyanate energetic curing agent [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(6): 563-569.
- [5] XIAO Zheng-gang, YING San-jiu, XU Fu-ming. Response of TEGDN propellants to plasma ignition with the same magnitude of ignition energy as conventional igniters in an interrupted burning simulator [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(4): 484-490.
- [6] 王中合, 屈小红, 乔晓鹏, 等. 杂质对混合硝酸酯及其含能粘合剂安定性的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 70-72.
WANG Zhong-he, QU Xiao-hong, QIAO Xiao-peng, et al. Influence of impurity on stability of blend nitrate ester and energetic binder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 70-72.
- [7] YI Jian-hua, ZHAO Feng-qi, Hu Rong-zu, et al. Thermal safety study on TEGDN/NG/NC gun propellant [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(4): 285-298.
- [8] YAN Shi, KOU Chen-xia, LI Yan-chun, et al. Catalyst effects of nanometer CuCr_2O_4 on the thermal decomposition of TEGDN propellant [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30(2): 169-182.
- [9] Mirzajani V, Farhadi K, Pourmortazavi S M. Catalytic effect of lead oxide nano- and microparticles on thermal decomposition kinetics of energetic compositions containing TEGDN/NC/DAG [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 131(2): 937-948.
- [10] 薛敏, 钟旭, 孟子晖, 等. 离子色谱法检测 DNTF 中痕量阴阳离子残留[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 650-652.
XUE Min, ZHONG Xu, MENG Zi-hui, et al. Determination of ionic residues in 3, 4-Dinitrofurazan by ionic chromatography [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 650-652.
- [11] 曾秀琳, 王凤武, 方文彦, 等. 硝酸酯热分解的机理分析[J]. 原子与分子物理学报, 2009, 26(5): 962-968.
ZENG Xiu-lin, WANG Feng-wu, FANG Wen-yan, et al. A study on pyrolysis mechanism nitrates [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2009, 26(5): 962-968.
- [12] 王少明, 荀其宁, 许峰. 离子色谱分析的样品前处理方法[J]. 化学分析计量, 2005, 14(4): 59-62.
WANG Shao-ming, XUN Qi-ning, XU Feng. Sample pretreatment methods for ion chromatographic analysis [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2005, 14(4): 59-62.
- [13] 王永禄, 王丽瑶. 制备型高效液相色谱法及其在中药研究中的应用[J]. 中医药通报, 2006, 5(3): 60-63.
WANG Yong-lu, WANG Li-yao. Preparative high performance liquid chromatography and its application in research of traditional chinese medicine [J]. *Traditional Chinese Medicine Journal*, 2006, 5(3): 60-63.

Determination of Anionic Impurities in Triethylene Glycol Dinitrate (TEGDN) by Preparative Liquid Chromatography-Ion Chromatography Method

CHEN Shuang¹, KANG Ying², HU Yin², NING Yan-li², SUO Zhi-rong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: To determine anionic impurities in energetic plasticizer triethylene glycol dinitrate (TEGDN), the anions in TEGDN were qualitatively and quantitatively analyzed by a preparative liquid chromatography-ion chromatography method. The effect of different mobile phase ratio, injection volume and collection time on the effect of separation and collection of anionic impurities in TEGDN in preparative liquid chromatographic experiments, and the effect of eluent system and eluent flow rate on the separation effect of anions in ion chromatographic experiments were investigated. Results show that the preparative liquid chromatographic conditions after optimization are: Eclipse XDB-C18 chromatographic column (250 mm×9.4 mm, 5.0 μm); mobile phase, $V_{\text{methanol}}:V_{\text{water}}=50:50$; flow rate, 1.5 mL·min⁻¹; detection wavelength, 210 nm; column temperature, 30 °C; injection volume, 0.25 mL. The ion chromatographic conditions after optimization are: Metrosep A Supp 5 anion analysis column (250 mm×4.0 mm, 5.0 μm); 3.2 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ / 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ solution as eluent; flow rate, 0.7 mL·min⁻¹; suppression conductivity detector; column temperature, 40 °C; injection volume, 20 μL. Under the optimized preparative liquid chromatographic conditions, anionic impurities in TEGDN are effectively separated and collected. Under the optimized ion chromatographic conditions, the linearity of the anions is good, the linear correlation coefficients are greater than 0.999; the detection limits of anions are 0.0025-0.0100 μg·mL⁻¹. The relative standard deviations of the precision test (n=6) and the repeatability test (n=6) are less than 2.0%, the average recoveries of anions are 95.5%-103.5%. The method has high sensitivity and good reproducibility, can be used for the determination of the anionic impurities in TEGDN.

Key words: triethylene glycol dinitrate (TEGDN); preparative liquid chromatography; ion chromatography; anionic impurities

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018165

(责编:高毅)