

文章编号:1006-9941(2023)12-1255-07

HPLC 检测 NG/BTTN 混合硝酸酯生产洗涤废水的成分及含量

李林君¹,陈世存²,郭佳悦³,宁伟²,孟子晖¹,郭培培²,毕晶²,薛敏¹

(1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081; 2. 西安航天化学动力有限公司, 陕西 西安 710025; 3. 西安航天动力测控技术研究所, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了确定硝化甘油/1,2,4-丁三醇三硝酸酯(NG/BTTN)混合硝酸酯生产洗涤废水成分和含量,开展了高效液相色谱(HPLC)梯度洗脱法检测洗涤废水的工作,确定色谱条件如下:固定相为C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱,流动相为乙腈/水溶液,检测波长为200 nm。结果表明,在洗涤废水中检出6种有机物,通过化合物的保留时间及其与分配系数LogD的线性关系拟合(7天内取样27次),确定了NG/BTTN混合硝酸酯生产洗涤废水中除了NG和BTTN,尚存在1,2-丙三醇二硝酸酯(30.58%~41.20%)、1,3-丙三醇二硝酸酯(110.69%~135.14%)、1,2,4-丁三醇-1,2-二硝酸酯(7.90%~10.63%)和1,2,4-丁三醇-1,4-二硝酸酯(22.55%~27.95%)四种未完全硝化产物,标准偏差均低于10%,并于10 d内取样40次,证明了该方法准确可靠、适用性好,满足工业生产的检测需求。

关键词: 硝化甘油/1,2,4-丁三醇三硝酸酯(NG/BTTN);洗涤废水;高效液相色谱(HPLC);成分;含量

中图分类号: TJ55;O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023121

0 引言

硝化甘油(NG)是固体推进剂中常用的含能增塑剂,爆速可达 $8000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆热为 $6213\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ [¹],具有高密度、高氧平衡、高热值等优点[²]。然而由于其较低的凝固点($13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$),在低温下会引起推进剂脆变。通过引入1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN,凝固点为 $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$)作为混合增塑剂,可以有效降低凝固点(如NG/BTTN以质量比50/50混合时,凝固点为 $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ [³]),从而提升推进剂的低温力学性能、解决低温脆变的问题[⁴]。以丙三醇和1,2,4-丁三醇混合物为原料,硫酸和硝酸为硝化剂,制备得到NG/BTTN混合硝酸酯。硝化反应后,为了除去产物中残留硝酸(原料)和未完全硝化的二取代硝酸酯[⁵],通常采用三次洗涤法进行纯化,分别为冷水(一塔)、碳酸钠水溶液(二

塔)和热水(三塔)[⁶]。研究表明,二取代硝酸酯在酸性环境下不稳定,易分解产生氮氧化物,催化加速硝酸酯的分解,影响混合硝酸酯的产率和安定性[⁷⁻⁸]。尤其作为聚醚(NEPE)推进剂的增塑剂时,二取代硝酸酯中的羟基易与固化剂异氰酸根反应,不但消耗固化剂,而且阻断交联网络的形成,降低交联程度,严重影响产品质量[⁹]。所以,为了严格控制产品中二取代硝酸酯的含量,并间接监测产品质量,建立一种快速、准确检测混合硝酸酯生产洗涤废水中成分和含量的方法尤为重要。

近年来,高效液相色谱法广泛用于混合硝酸酯成分及含量的测定,如张敏等[¹⁰]采用YWG C18色谱柱,以甲醇/水(50/50, V/V)为流动相,实现了产品中NG和BTTN的分离。黄志萍等[¹¹]使用DE-613(300 mm×4.6 mm, 5 μm)聚苯乙烯凝胶柱,甲醇为流动相,对NEPE推进剂中的NG、BTTN和功能助剂三个组分进行分离和定量,并采用该方法研究了不同老化温度下NG和BTTN的迁移量[¹²]。然而,这些研究均以分离NG、BTTN为主要目标,并未涉及其中不完全硝化物。聂海英等[¹³]首次采用高效液相色谱-飞行时间质谱联用技术(HPLC-TOFMS)对NG/二缩三乙二醇二硝酸

收稿日期:2023-05-31;修回日期:2023-06-29

网络出版日期:2023-09-05

作者简介:李林君(1998-),女,硕士研究生,主要从事色谱分析研究。e-mail:li18811131667@126.com

通信联系人:薛敏(1973-),女,副教授,主要从事高分子材料制备及色谱分析研究。e-mail:minxue@bit.edu.cn

引用本文:李林君,陈世存,郭佳悦,等. HPLC 检测 NG/BTTN 混合硝酸酯生产洗涤废水的成分及含量[J]. 含能材料, 2023, 31(12):1255-1261.

LI Lin-jun, CHEN Shi-cun, GUO Jia-yue, et al. Determination of Composition and Content of Eluent Wastewater from Mixed NG/BTTN Nitrate Production by HPLC [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(12):1255-1261.

酯(TEGDN)体系中不完全硝化物进行分析,最终分离出1,3-丙三醇二硝酸酯和1,2-丙三醇二硝酸酯两种杂质。

目前报道的混合硝酸酯分析方法主要是针对最终产物的检测,而洗涤工艺条件的选取必然对NG/BTTN中二取代硝酸酯杂质含量有所影响,从而影响产物的安定性。本研究旨在建立三塔洗涤废水高效液相色谱检测方法,用以确定洗涤废水中混合硝酸酯及其不完全硝化产物二取代硝酸酯化合物的成分和含量,据此调整并优化三塔洗涤工艺条件,以期建立洗涤工艺与产品安定性之间的关系,从而提高产品产率和安定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:NG/BTTN混合硝酸酯生产洗涤废水样品,西安航天化学动力有限公司;甲醇,分析纯,北京化工厂;乙腈,色谱纯,西陇科学股份有限公司;1,2-丙三醇二硝酸酯,100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶剂为甲醇/乙腈,50/50(V/V),AccuStandard公司;1,3-丙三醇二硝酸酯,100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶剂为甲醇/乙腈,50/50(V/V),AccuStandard公司;NG/BTTN混合溶液,溶剂为甲醇,NG/BTTN为51/49(V/V), $\rho=9.6448\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,实验室自制;实验用水为超纯水。

仪器:PHS-25 pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;LC-20AT高效液相色谱仪,串联SPD-20A光电二极管阵列紫外可见光检测器,日本岛津公司。

1.2 色谱分析

色谱固定相为PC HILIC色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm),日本资生堂公司;Venusil HILIC色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司;Venusil XBP Phenyl色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 3 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司;SHIMADZU C18色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm),日本岛津公司;检测波长为200 nm;流动相为乙腈/水(V/V);柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样量:10 μL 。洗涤废水样品经0.22 μm 有机滤头过滤。

2 结果与讨论

2.1 混合硝酸酯中间产物产生机理分析

丙三醇和1,2,4-丁三醇经硝化后分别生成NG和BTTN。由于反应物都含有两个伯羟基和一个仲羟基,

其中伯羟基是强给电子基团,具有较高的负电性,有利于硝化反应,而仲羟基具有较大的位阻,不利于硝化反应,因此硝化过程中可能存在五种中间产物:1,2-丙三醇二硝酸酯,1,3-丙三醇二硝酸酯,1,2,4-丁三醇-1,2-二硝酸酯($\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),1,2,4-丁三醇-1,4-二硝酸酯($\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$),1,2,4-丁三醇-2,4-二硝酸酯($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$)(如Scheme 1所示)。

从Scheme 1可见,该路线,中间产物极性较强,且均含有一个羟基,易与水分子形成氢键,为洗涤废水成分和含量的检测带来一定难度。然而,洗涤工艺条件的优化依赖于洗涤废水检测结果。因此,本课题组研究了HPLC梯度洗脱检测NG/BTTN混合硝酸酯生产洗涤废水的方法。

2.2 色谱柱的选择

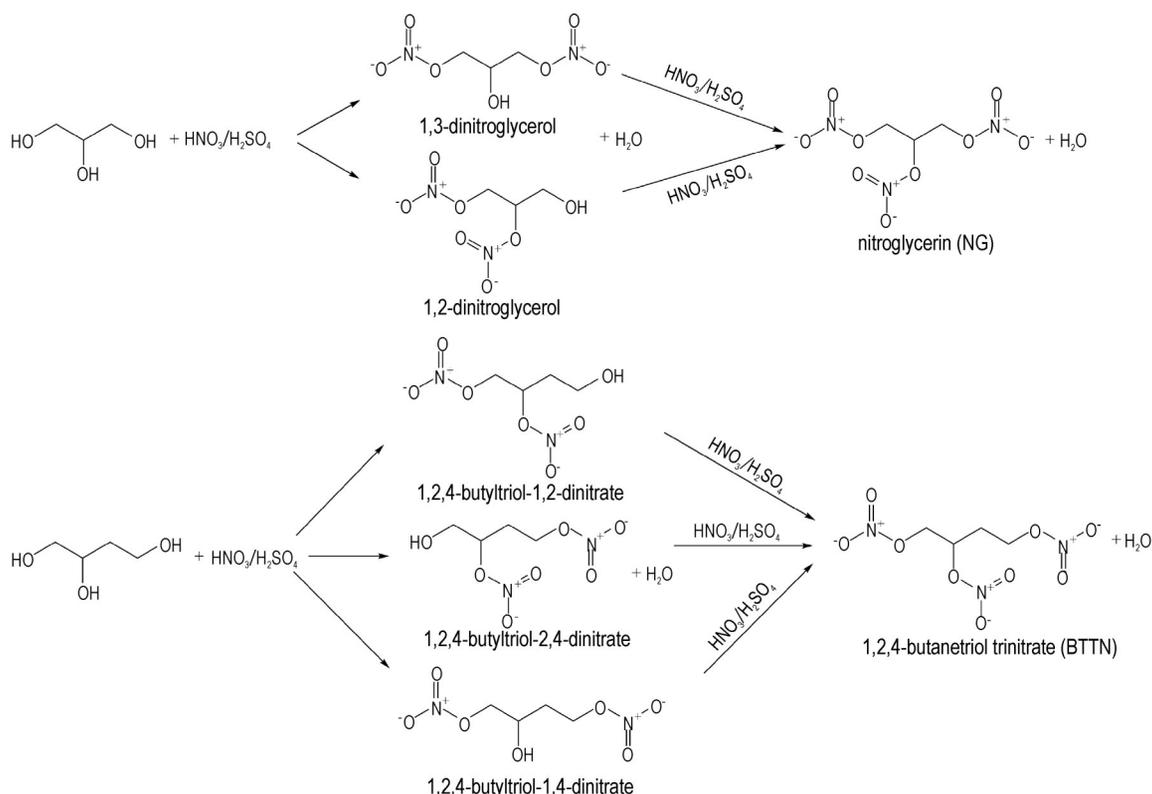
C18为常用反相色谱填料,有较高的碳含量和较好的疏水性,一般用于极性和非极性物质的分离,待测物主要依靠疏水作用在色谱柱上实现保留;与C18柱相比,Venusil XBP Phenyl苯基柱疏水性相对降低,适用于分离结构相似的化合物;PC HILIC和Venusil HILIC亲水色谱柱分别是在硅胶基质表面上修饰磷酸胆碱(PC)和酰胺基团,以提高其亲水性,对极性化合物有着较强的保留能力和选择性,以上色谱固定相的化学结构式如图1所示。

因为中间产物极性较强、水溶性好,且含有同分异构体,所以本研究选择了反相色谱柱、苯基柱和亲水柱进行分离分析。流动相为乙腈/水(20/80、30/70、40/60、50/50、55/45、60/40、70/30、90/10, V/V)的条件下,将上述色谱柱分别用于检测洗涤废水(如图2所示)。根据相对保留时间,计算相邻物质的选择性,选择性因子(α)计算公式如下:

$$\alpha = \frac{t_{R(B)} - t_0}{t_{R(A)} - t_0} = \frac{t'_{R(B)}}{t'_{R(A)}} \quad (1)$$

式中, $t_{R(A)}$, $t'_{R(A)}$ 分别为A物质保留时间和相对保留时间,min; $t_{R(B)}$, $t'_{R(B)}$ 分别为B物质保留时间和相对保留时间,min; t_0 为色谱柱死时间,min。

通常,含有羟基的化合物能与亲水固定相形成氢键作用,其保留时间随着乙腈比例的提高而增大。为了分离中间产物,本研究首先采用PC HILIC和Venusil HILIC亲水固定相分析洗涤废水。然而当流动相中乙腈体积含量从50%增加到90%时,分离效果没有得到改善,色谱图仅有两个色谱峰,选择性因子 α 大于1.5(如图2所示),推测这是由于NG、BTTN以及二硝



Scheme 1 Synthetic routes of NG and BTTN

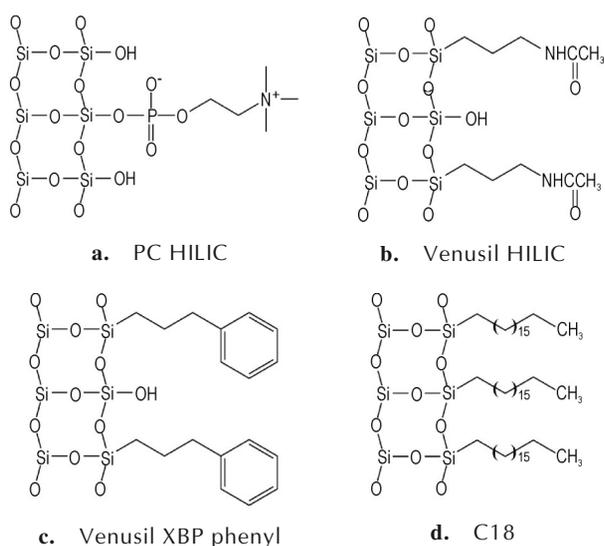


图 1 色谱固定相化学结构式

Fig.1 Chemical structures of the chromatographic stationary phases

基取代物中间体极性较弱,因此在色谱柱中保留较差。而采用苯基柱时,分离效果有了显著的提升,当流动相乙腈/水为 50/50 (V/V) 时,出现四个色谱峰,且 α 均大于 1.1 (如图 2c 所示)。分析可知,苯基固定相比亲水固定相极性低,证明固定相疏水性在洗涤废水分离过程中起主要作用,因此改用 C18 色谱柱,调整流

动相比例。结果表明,当乙腈/水为 40/60 (V/V) 时,在洗涤废水中检测到了 6 种有机物,且相邻物质的选择性因子 α 均大于 1.1 (如图 2d 所示)。经过对比,确定固定相采用 C18 色谱柱。

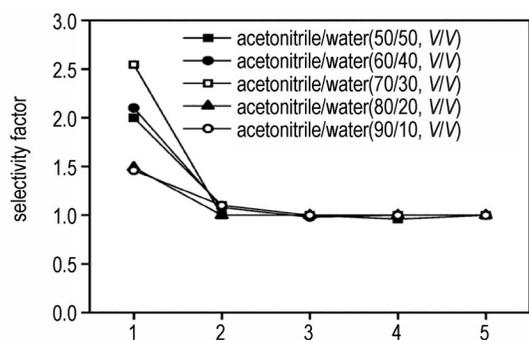
2.3 色谱流动相的选择

采用 C18 色谱柱作为固定相,对流动相中乙腈和水的比例进一步优化。随着流动相中乙腈体积含量从 60% 降低到 30%,流动相极性增大,洗涤废水中低极性的化合物与固定相之间的吸附作用增强,因此保留时间增长。当流动相为乙腈/水 40/60 (V/V) 时,分离出 6 种有机物 (如图 3 所示)。

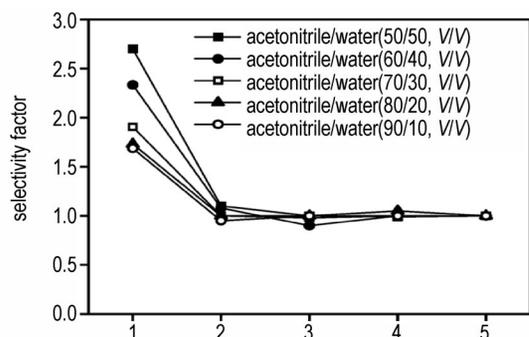
从图 3 可以看出,保留时间为 6.923 min 和 7.115 min 的两个峰分离效果欠佳,因此先后采用了两种梯度洗脱方案进行优化 (如表 1 所示)。

如图 4 所示,采用梯度洗脱方案 (I) 时,化合物 1 和化合物 2 同时在 8.629 min 洗脱出来,当流动相乙腈体积含量从 35% 增加到 60%,由于化合物 5 和化合物 6 疏水性较强,保留时间并未明显缩短。采用梯度洗脱方案 (II) 时,由于化合物 1 和化合物 2 极性相近,色谱峰虽没有达到基线分离,但是实现了较大程度的分离,并且缩短了样品检测时间。

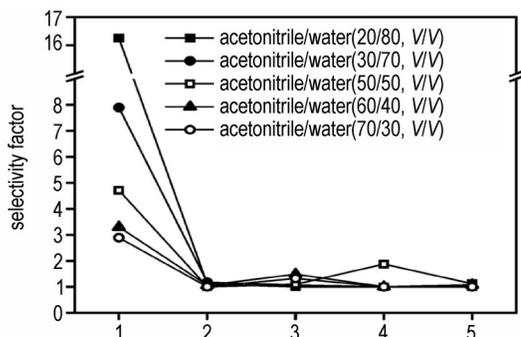
因此,本研究最终确定洗涤废水液相色谱检测条件



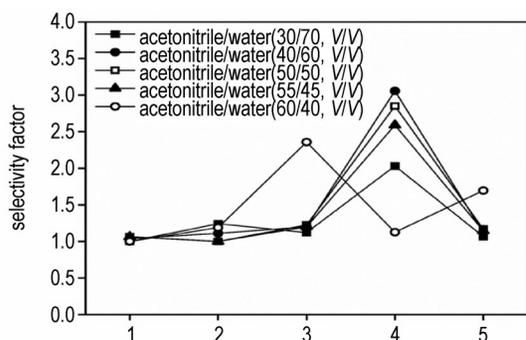
a. PC HILIC



b. Venusil HILIC



c. Venusil XBP phenyl



d. C18

图2 不同流动相条件下不同色谱柱中相邻物质的选择性因子
Fig.2 Selectivity factors of adjacent substances in different chromatographic columns under different mobile phase conditions

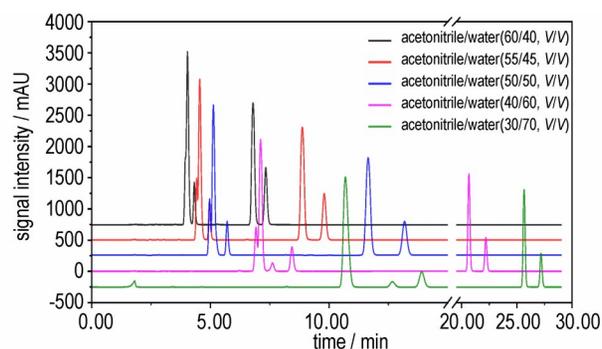


图3 洗涤废水样品在不同流动相中的液相色谱图

Fig.3 Chromatograms of eluent wastewater samples with different mobile phases

表1 梯度洗脱参数设置

Table 1 Parameters of gradient elution mode

time / min	acetonitrile/water (V/V)	
	gradient elution (I)	gradient elution (II)
0.00	35/65	41/59
8.00	-	41/59
15.00	35/65	100/0
15.01	60/40	-
18.00	-	100/0
18.01	-	41/59
21.00	-	41/59
25.00	60/40	-
25.01	35/65	-
28.00	35/65	-

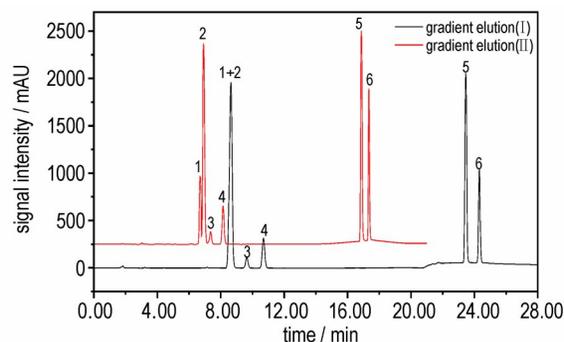


图4 在梯度洗脱下洗涤废水样品的液相色谱图

Fig.4 Chromatograms of eluent wastewater sample with gradient elution modes

为:C18色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相乙腈/水,梯度洗脱方案(II)如表1所示,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 200 nm,进样量 10 μL,柱温:40 ℃。

2.4 洗涤废水中有机物分析

采用上述色谱条件,将1,2-丙三醇二硝酸酯,1,3-丙三醇二硝酸酯,NG和BTTN的纯物质单独进样,根据保留时间确定化合物1,化合物2,化合物5,化合

物 6, 依次是 1,2-丙三醇二硝酸酯, 1,3-丙三醇二硝酸酯、NG 和 BTTN (如图 5 所示)。

根据 NG 和 BTTN 合成过程中可能产生的中间产物, 确定色谱图中化合物 3 与化合物 4 归属于 1,2,4-丁三醇二硝酸酯中的两个异构体。然而同分异构体纯品较难获得, 因此采用化学结构稳定性以及化合物分配系数进行理论推断。由于伯羟基与硝酸之间的反应是一个快速的零级反应, 而仲羟基与硝酸之间的反应是一个较慢的一级反应, 所以 1-OH 比 2-OH 更易发生硝化反应, 硝化反应中不易生成 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$, 因此推测化合物 3 与化合物 4 两个峰分别为 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 。通过 Chemspider 数据库^[14]搜索, 根据 ACD/Labs Percepta 平台^[15]提供的预测数据, 得到洗涤废水 (pH 5.5) 中可能存在的 6 种有机物的 LogD 值 (D 为分配系数, 如表 2 所示)。此外, 在反相色谱中, 物质的疏水性越强, 保留时间越长, 对应的 Log D 值越大^[16]。

连续 7 d, 每天定时取样 4 次, 进行 HPLC 检测 ($n=27$)。以洗涤废水中 1,2-丙三醇二硝酸酯, 1,3-丙

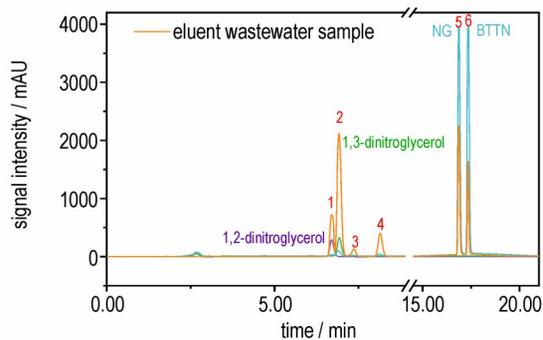


图 5 洗涤废水样品和纯物质的液相色谱图

Fig.5 Chromatograms of eluent wastewater sample and pure substances

表 2 ACD/Labs 预测硝酸酯类化合物 LogD 理论值

Table 2 Comparison of predicted and fitted LogD values of nitrate compounds

components	retention time / min	$\text{Log}D_{\text{The}}$	$\text{Log}D_{\text{Cal}}$	δ / %
1,2-dinitroglycerol	6.688	0.86	-	-
1,3-dinitroglycerol	6.923	0.97	-	-
1,2,4-butyltriol-1,2-dinitrate	7.376	1.05	1.00	4.76
1,2,4-butyltriol-1,4-dinitrate	8.158	1.22	1.13	7.38
NG	16.875	2.41	-	-
BTTN	17.344	2.74	-	-

Note: D is distribution coefficient; δ is relative error. The is theoretical value, Cal is calculated value.

三醇二硝酸酯, NG 和 BTTN 色谱保留时间为纵坐标, 相应的 LogD 的理论值为横坐标, 拟合得到线性方程为 $y=6.0917x+1.3045$, 其 $R^2=0.98$ (如图 6a 所示)。基于该拟合方程及色谱图中尚未定性的两个化合物保留时间 (7.376 min、8.158 min) 计算 LogD 值。对比计算值和理论值 (如表 2 所示), 相对误差 $<10\%$, 证明化合物 3 与化合物 4 分别为 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 。同时, 将 LogD (理论值) 与 6 种化合物的保留时间进行线性拟合, 得到线性方程为 $y=6.2062x+0.9628$, 其 $R^2=0.98$ (如图 6b 所示), 进一步证明推断正确。

由于 NG 在水中的溶解度是 BTTN 的 2 倍, 在洗涤废水中含量相对较高, 本研究采用相对定量法, 计算洗涤废水中有机物对 NG 的相对含量 ($n=27$, 如表 3 所示)。

分析表 3 可知, 在不同洗涤工艺条件下, 有机物的相对含量稳定在一定范围内, $\text{RSD}<10\%$ 。不同时间的有机物相对含量存在差别, 说明该方法能够区分不同洗涤工艺条件下的样品, 方法的适用性能够满足测定要求。

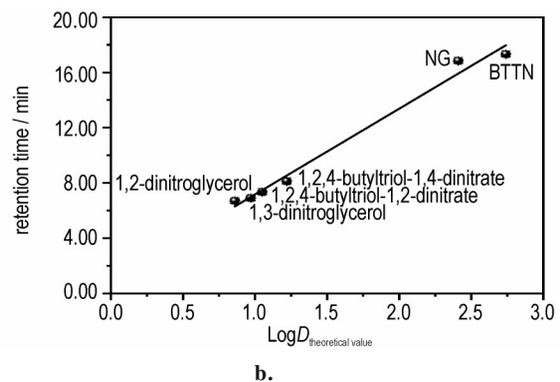
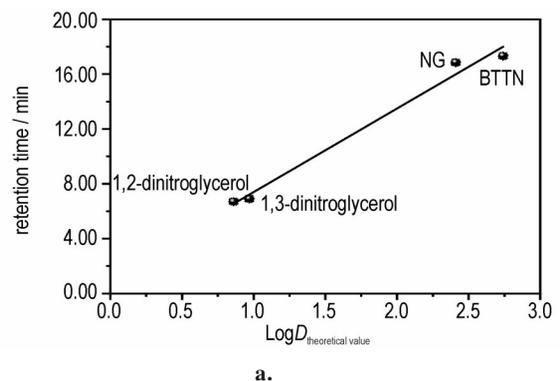


图 6 化合物 LogD 理论值与保留时间关系 ($n=27$)

Fig.6 Linear relationship between theoretical value of LogD and retention time ($n=27$)

表3 洗涤废水中有机物相对含量表

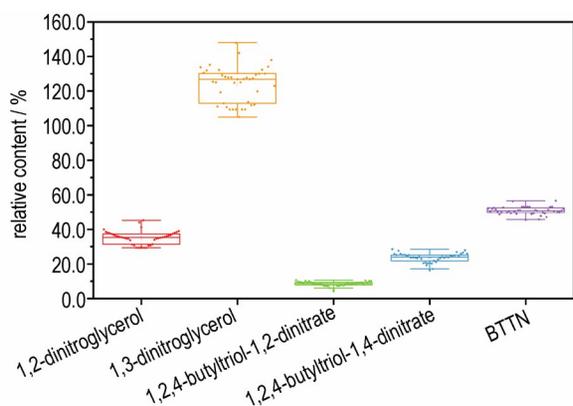
Table 3 Relative content of organic compounds in eluent wastewater %

components	relative content	σ	RSD
1,2-dinitroglycerol	30.58–41.20	2.64	7.41
1,3-dinitroglycerol	110.69–135.14	7.32	5.85
1,2,4-butyltriol-1,2-dinitrate	7.90–10.63	0.75	8.31
1,2,4-butyltriol-1,4-dinitrate	22.55–27.95	1.35	5.43
BTTN	47.16–52.67	1.32	2.62

Note: σ and RSD is the standard deviation and relative standard deviation, respectively.

2.5 混合硝酸酯生产洗涤废水中有机物相对含量检测

为了验证方法的可靠性,以及不同批次取样的洗涤废水中有机物含量情况,对连续10 d、每天取样4次的洗涤废水(单次取样留样, $n=40$)中的有机物含量进行检测,各有机物对NG的相对含量如图7所示。

图7 洗涤废水中各有机物相对含量分布 ($d=10$, $n=40$)Fig.7 Relative content distribution of each compound in eluent wastewater ($d=10$, $n=40$)

在实际生产过程中,四种中间产物的相对含量呈左正偏分布,1,3-丙三醇二硝酸酯的相对含量(105.00%~147.88%)相对分散,1,3-丙三醇二硝酸酯即 α -型丙三醇二硝酸酯的空间位阻相对较小,在丙三醇二硝酸酯中为主要产物,相对含量较高,是1,2-丙三醇二硝酸酯相对含量的3~4倍;1,2-丙三醇二硝酸酯、1,2,4-丁三醇二硝酸酯、NG和BTTN相对含量相对集中。该方法能准确测定每天不同时间段洗涤废水中各有机物的相对含量。

3 结论

本研究采用高效液相色谱法,通过对固定相、流动相和梯度洗脱方案的优化,在NG/BTTN混合硝酸酯

三塔洗涤废水中检测出6种有机物。

(1)结合NG和BTTN的合成路线、二取代硝化物的生成机理,以及其分配系数 $\text{Log}D$,确定四种未完全硝化物分别为1,2-丙三醇二硝酸酯、1,3-丙三醇二硝酸酯、 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 。根据27组样品检测结果,计算其相对NG的含量分别为30.58%~41.20%、110.69%~135.14%、7.90%~10.63%和22.55%~27.95%,相对标准偏差均小于10%,证明方法可靠。

(2)对10 d内40组洗涤废水进行检测,未完全硝化的二硝酸酯主要为1,3-丙三醇二硝酸酯,其相对含量范围为105.00%~147.88%,数据相对分散。说明该化合物在生产过程中易受工艺条件影响,未来可用作洗涤工艺条件对硝酸酯安定性影响研究的标志物。

参考文献:

- [1] LIU Ji-ping. Nitrate Esters Chemistry and Technology [M]. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019: 291–293.
- [2] 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.
- [3] 王振江, 薄月英. 甘油/1,2,4-丁三醇混合醇连续喷雾硝化技术研究[J]. 火炸药学报, 1997, 20(1): 6–7.
WANG Zhen-jiang, BAO Yue-ying. Study of continual spraying nitration technique for the mixture of glycerine and 1, 2, 4-butanetriol[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1997, 20(1): 6–7.
- [4] 崔玉兰, 王凤琴, 张月娥, 等. 甘油/1,2,4-丁三醇混合硝化研究[J]. 火炸药学报, 1995, 18(1): 8–9.
CUI Yu-lan, WANG Feng-qin, ZHANG Yue'e, et al. Study on mixed nitration of glycerol/1, 2, 4-butanetriol[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1995, 18(1): 8–9.
- [5] 黎留鑫. 硝化甘油安全生产技术[J]. 火炸药学报, 1984, 7(3): 27–34.
LI Liu-xin. Safe production technology of nitroglycerin[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1984, 7(3): 27–34.
- [6] 张小军, 冯渐超, 何小民, 等. 工业化生产NG/TEGDN混合硝酸酯的硝化及洗涤过程研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(4): 60–65.
ZHANG Xiao-jun, FENG Jian-chao, HE Xiao-min, et al. Study on nitration and washing processes for industrially producing NG/TEGDN mixed nitrate ester[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2019, 17(4): 60–65.
- [7] 裴立冠, 董可海, 唐岩辉, 等. 贮存期间硝化甘油的分解机理[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 804–809.
PEI Li-guan, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Decomposition mechanism of nitroglycerin during storage[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2017, 25(10): 804–809.
- [8] SUN Zhi-dan, FU Xiao-long, YU Hong-jian, et al. Theoretical

- study on stabilization mechanisms of nitrate esters using aromatic amines as stabilizers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339(5): 401–408.
- [9] 庞爱民, 马新刚, 唐承志. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014: 271–279.
PANG Ai-min, MA Xin-gang, TANG Cheng-zhi. Theory and engineering of solid rocket propellants[M]. Beijing: China Astronautical Publishing House, 2014: 271–279.
- [10] 张敏, 孙莉霞, 陈智群. BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 165–167.
ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun. API-ESI-HPLC-MS analysis of the mixture of BTTN and NG[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 165–167.
- [11] 黄志萍, 谭利敏, 曹庆玮, 等. NEPE 推进剂/衬层/绝热层界面迁移组分定量分析[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 330–334.
HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei, et al. Quantitative analysis of migrating components in interface of NEPEP propellant/liner/insulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 330–334.
- [12] HUANG Zhi-ping, NIE Hai-ying, ZHANG Yuan-yuan, et al. Migration kinetics and mechanisms of plasticizers, stabilizers at interfaces of NEPE propellant/HTPB liner/EDPM insulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 251–257.
- [13] 聂海英, 马新刚, 张劲民. HPLC-TOFMS 测定 NG/TEGDN 中的丙三醇二硝酸酯[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 384–387.
NIE Hai-ying, MA Xin-gang, ZHANG Jin-min. Determination of propanetriol dinitrate in NG/TEGDN by HPLC-TOFMS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 384–387.
- [14] Pence H E, Williams A. ChemSpider: An online chemical information resource[J]. *Journal of Chemical Education*, 2010, 87(11): 1123–1124.
- [15] RZAGALINSKI I, KOVACEVIC B, HAINZ N, et al. Toward higher sensitivity in quantitative MALDI imaging mass spectrometry of CNS drugs using a nonpolar matrix [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(21): 12592–12600.
- [16] GAO Wei, LIU Xiao-lan, WANG Ye, et al. Insight into the hydrophilic interaction liquid chromatographic retention behaviors of hydrophilic compounds on different stationary phases [J]. *Talanta*, 2020, 219, DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121363.

Determination of Composition and Content of Eluent Wastewater from Mixed NG/BTTN Nitrate Production by HPLC

LI Lin-jun¹, CHEN Shi-cun², GUO Jia-yue³, NING Wei², MENG Zi-hui¹, Guo Pei-pei², BI Jing², XUE Min¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Aerospace Chemical Power Co., Ltd, Xi'an 710025, China; 3. Xi'an Research Institute of Aerospace Power Measurement and Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to determine the composition and content of eluent wastewater from the production of nitroglycerin/1,2,4-butanetriol trinitrate (NG/BTTN) mixed nitrate, a high performance liquid chromatographic (HPLC) gradient elution method was carried out to detect washing wastewater. The chromatographic conditions were determined as follows: the stationary phase was C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) column, the mobile phase was acetonitrile/water solution, and the detection wavelength was 200 nm. The results showed that six organic compounds were detected in the scrubber wastewater. By fitting the retention time of the compounds and their linear relationship with the partition coefficient $\log D$ (27 samples were taken within 7 days), it was determined that in addition to NG and BTTN, the following compounds were present in the scrubber wastewater from the production of mixed NG/BTTN nitrates: 1,2-dinitroglycerol (30.58%–41.20%), 1,3-dinitroglycerol (110.69%–135.14%), 1,2,4-butanetriol-1,2-dinitrate (7.90%–10.63%), and 1,2,4-butanetriol-1,4-dinitrate (22.55%–27.95%), with the standard deviations lower than 10%, and the method was sampled for 40 times within 10 d. It was proved that the method is accurate, reliable and applicable, and meets the testing needs of industrial production.

Key words: nitroglycerin/1,2,4-butanetriol trinitrate (NG/BTTN); eluent wastewater; high performance liquid chromatography (HPLC); composition; content

CLC number: TJ55;O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023121

(责编:高毅)