

文章编号: 1006-9941(2015)08-0776-05

气相色谱/质谱法测定 JP-10 的成分及纯度

李艳玲, 冀克俭, 刘元俊, 高迪, 高岩立, 赵晓刚

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 用气相色谱/质谱法(GC/MS)分析了4种航空燃料JP-10的成分。研究了色谱的线性范围。用外标法测定了JP-10燃料的纯度。结果表明,航天燃料JP-10中除了主体成分外式-四氢双环戊二烯,还有十氢萘、内式-四氢双环戊二烯、金刚烷及它们的甲基化产物等杂质。外标法定量适宜的浓度范围为 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。外标法定量可靠,准确,可用于JP-10的纯度测定。

关键词: 气相色谱/质谱(GC/MS); JP-10(外式-四氢双环戊二烯); 成分分析; 纯度测定

中图分类号: TJ06; O65; T55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.013

1 引言

JP-10 是以外式-四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)为主体,含有少量其他杂质的一种高密度烃类推进剂^[1]。JP-10 具有高密度、高能量、高热安定性等特点,是超音速巡航导弹的标准燃料,还可应用于几乎所有的脉冲爆震发动机,在美国、法国等国家被广泛使用^[2-4]。在我国,天津大学最早研发出了JP-10 燃料,现已形成年产300t的能力,我国也已经将JP-10 应用于发动机试验中^[5]。

JP-10 是由双环戊二烯(DCPD)通过催化加氢、同分异构体转换,再经分离提纯制得,在产物中存在一些转换不完全的中间体及同分异构体等,导致JP-10 的纯度下降^[6-7]。美军标 MIL-DTL-87107 E^[8] 规定JP-10 中exo-THDCPD 的含量必须大于98.5%。我国虽然尚未发布JP-10 的相关标准,但是生产和科研单位在质量控制时均以exo-THDCPD 的含量大于98.5%为参考指标。JP-10 的纯度对其燃烧性能有很大影响,在生产和质量控制中需要检测JP-10 的纯度,控制杂质的含量^[9]。

美军标附录 A^[8] “Method of Test for Analysis of Grade JP-10 Fuel by Gas Chromatography” 中介绍用气相色谱或者气相色谱质谱联用仪对JP-10 进行纯度检测。NIST 的 Thomas J. Bruno 等人^[10] 发表了关于JP-10 的热化学及热物理性质的研究报告,该报告根据

美军标附录 A 的方法对JP-10 的化学成分进行了详细研究,结果显示:在JP-10 燃料中,除了exo-THDCPD 外,主要的杂质为内式-四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)、金刚烷和十氢萘。十氢萘与exo-THDCPD 沸点十分接近,NIST 报告中没有说明二者完全分离,因此没有单独计算十氢萘含量,而是将其归并到exo-THDCPD 的含量中。我国目前也尚未见JP-10 纯度检测和杂质分析相关报道。

本研究采用气相色谱质谱法对天津大学生产的3批JP-10 燃料和日本产纯度大于94%的JP-10 进行成分分析和纯度测定。优化了实验条件,实现了JP-10 中杂质和主体组分的完全分离,研究了色谱的线性范围,用外标法对主体成分进行了定量分析,测定了JP-10 的纯度。

2 实验

2.1 测试样品

标准品: JP-10 Aviation Fuel, $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 代号为“FU-022-40X”; $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 代号为“FU-022”, 美国 AccuStandard 公司。

样品: 天津大学生产的3批JP-10, 代号为“1#、2#、3#”; 购自日本JP-10, 纯度>94%, 代号为“Japan”。

2.2 仪器与实验条件

仪器: 安捷伦 7890A/5975C 气质联用仪; 色谱柱: HP-5MS, $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, 固定相膜厚 $0.25 \mu\text{m}$, 进样量 $0.5 \mu\text{L}$; 分流比 50:1; 载气: 氦气, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min), $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升

收稿日期: 2014-06-27; 修回日期: 2014-09-09

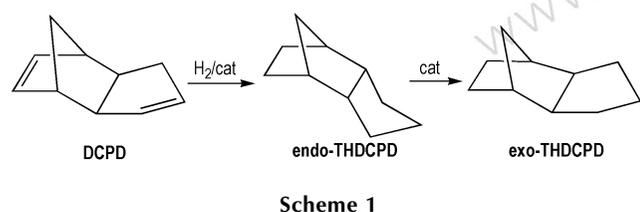
作者简介: 李艳玲(1980-), 女, 高级工程师, 主要从事国防化学计量和理化检测工作研究。e-mail: lyl0513@163.com

温至 200 °C (2 min); 离子源: EI 源, 电离电压: 70 eV; 进样口温度: 260 °C; 气质接口温度: 280 °C; 离子源温度 230 °C, 四级杆温度: 150 °C; 质谱条件: 溶剂延迟 6 min (仅用于甲醇稀释的样品), 全扫描/选择离子扫描 (SCAN/SIM) 同时进行的模式, 质量扫描范围: 15 ~ 500 u; 谱库: NIST 2008。

3 结果与讨论

3.1 JP-10 的成分分析

JP-10 是由双环戊二烯 (DCPD) 通过催化加氢、同分异构体转换, 再经分离提纯制得。反应过程见 Scheme 1。



JP-10 的合成过程中, 催化剂种类和用量是对转化率和选择性有影响的, 杜咏梅^[11]以无水氯化铝为催化剂, 二氯甲烷为溶剂合成 exo-THDCPD, 转化率达到 96.94%, 产物中有部分反应副产物和转换不完全的同分异构体存在, 这些性质相近的有机物在色谱中难以实现有效的分离。NIST 的研究报告中十氢萘和 exo-THDCPD 没有完全分离也说明了这一点。为了判断待分离物质在色谱柱中的分离情况, 常用分离度 R 来表示相邻两峰的分离程度。 R 越大, 表明相邻两组分分离越好, 一般当 $R = 1.0$ 时, 两峰分离度达 98%, 可认为两峰完全分离^[12]。

本实验先对 JP-10 原液进行了分析通过筛选色谱柱, 改变升温程序、载气流速及分流比等影响分离度的参数, 均无法实现十氢萘和主峰的分。图 1 为 4 种 JP-10 原液直接进样, 得到的总离子流图 (Total Ion Current, TIC)。从图 1 可以看出, 天津大学的 3 批 JP-10 的色谱图, 其峰的数目和保留时间相同, 也就是说其组成 (包含主体和杂质) 相同, 杂质的含量略有不同。日本 JP-10 的主要杂质种类和含量均与天津大学的 3 批样品有所差异。

JP-10 原液在实验过程中经过多次改变色谱条件, 均难以把十氢萘和主峰分开, 用甲醇 (色谱纯) 把 JP-10 稀释至 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 在同样的色谱条件下, 十氢萘与主峰得到了很好的分离, 分离度 R 为 1.2, 两峰完全分离。甲醇稀释的 JP-10 总离子流图见图 2。

对图 1 和图 2 中的每个流出组分进行分析, 结果如下: 峰 1 分子量 138, 为十氢萘, 峰 2、3、4 分子量 136, 互为同分异构体, 其中峰 3 的质谱图和标准谱库中金刚烷的一致, 匹配度 99%, 峰 2 和峰 4 的质谱峰完全一致, 谱库检索是 exo-THDCPD 或 endo-THDCPD, 匹配度都在 99%。用 JP-10 标准品在相同的条件下进样, 其中峰 2 和标准品的主峰保留时间一致, 可以判断峰 2 为 exo-THDCPD, 峰 4 为 endo-THDCPD。峰 5、6、7 的含量都在 0.02% 以下, 分别为 4-甲基-四氢双环戊二烯 (峰 5), 3-甲基-四氢双环戊二烯 (峰 6), 甲基-金刚烷 (峰 7)。组分名称及结构信息见表 1。

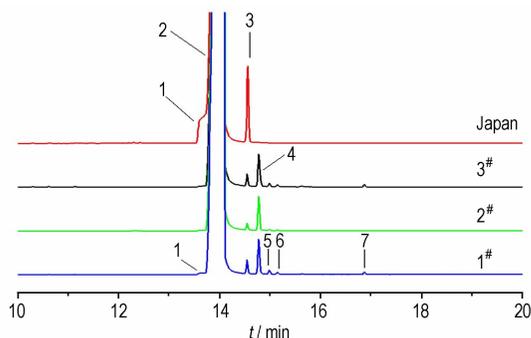


图 1 JP-10 溶液的总离子流图

Fig. 1 Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) total ion current (TIC) of four JP-10 solution samples

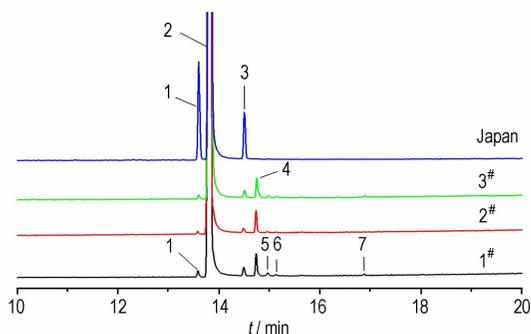


图 2 用甲醇稀释 JP-10 的总离子流图 ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Fig. 2 GC-MS TIC of four JP-10 samples diluted by methanol ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

3.2 色谱仪的线性范围

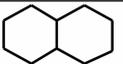
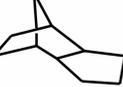
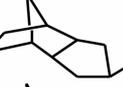
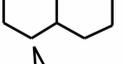
用色谱进行外标法定量的依据是色谱峰面积和样品的浓度成正比, 这就要求外标法定量必须在色谱仪的线性范围内进行。由于没有 JP-10 纯度标准物质, 本研究用美国 AccuStandard 公司的 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FU-022-40X) 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FU-022) 的标准溶液进行稀释, 配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 JP-10 标准溶液。由于选择离子扫描 (selected ion mo-

nitoring, SIM) 模式可以排除共流出组分的干扰, 灵敏度较高, 因此质谱用 SCAN/SIM 模式, SIM 扫描的质量数为 136 (主体组分的分子离子峰), 在相同的色谱

条件下, 分别上机检测, 对所得 SIM 图进行积分, 用峰面积和标液浓度作图, 可以得到峰面积和标液浓度关系的曲线, 如图 3 所示。

表 1 JP-10 成分分析结果

Table 1 Component analysis result of four JP-10 samples

sample	peak number	time/min	CAS number	molecular mass	component name	component structure
1#	1	13.581	91-17-8	138.14	decahydro-naphthalene	
	2	13.828	2825-82-3	136.13	exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCPD)	
	3	14.488	281-23-2	136.13	adamantane	
2#	4	14.733	2825-83-4	136.13	endo-tetrahydrodicyclopentadiene (endo-THDCPD)	
	5	14.961	215-29-0	150.14	4-methy-exo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	
3#	6	15.124	215-28-9	150.14	3-methy-exo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	
	7	16.871	700-56-1	150.14	2-methyadamantane	
Japan	1	13.601	91-17-8	138.14	decahydro-naphthalene	
	2	13.843	2825-82-3	136.13	exo-tetrahydrodicyclopentadiene	
	3	14.504	281-23-2	136.13	adamantane	

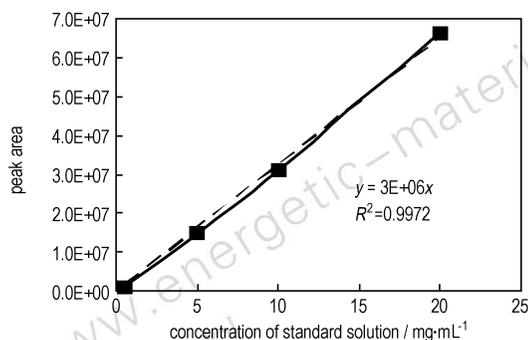


图 3 JP-10 标准溶液浓度与色谱峰面积关系

Fig. 3 Relationship of standard solution concentration and peak area for JP-10 standard solution

从图 3 可以看出, JP-10 在 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的

浓度范围内, 色谱峰面积和样品浓度呈较好的线性关系, 其相关系数 $R^2 = 0.997$, 因此, 把 JP-10 配制成该浓度区间的稀溶液, 用外标法进行纯度测定具有较高的准确度。

笔者在配制 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液过程中发现 JP-10 和甲醇的相容性不是很好, 二者混合之后 JP-10 以油滴状聚集在甲醇底部, 经过超声分散和过夜溶解, 才使得 JP-10 在甲醇中完全溶解。因此, 在配制 JP-10 稀溶液时中建议配制的 JP-10 甲醇溶液浓度不宜太高。

3.3 JP-10 的纯度测定

把 JP-10 用甲醇稀释成 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 用美国 AccuStandard 公司 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 航空油标准品做外标, 进行气相色谱/质谱分析。质谱扫描时用 SCAN/SIM 同时进行的模式, SIM 扫描的质量数为

136, 样品和外标在相同的色谱条件下, 相同的进样量进行测定。4 种 JP-10 溶液的 SIM 图见图 4。从图 4 可以看出, 共检出 3 种组分, 分别为主体 exo-THDCPD (峰 2)、金刚烷 (峰 3)、endo-THDCPD (峰 4), 它们均为分子量为 136 的组分。

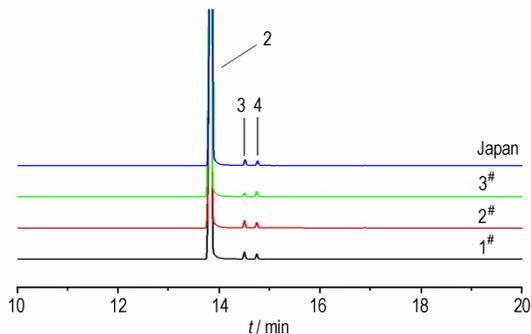


图 4 四种 JP-10 溶液 ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 选择离子扫描图

Fig. 4 GC-MS SIM of four JP-10 solution ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

在色谱的线性范围内, 在相同的进样体积下, 峰面积和样品浓度成正比, 即 $C_0/C_1 = A_0/A_1$, 已知标准溶液的浓度 C_0 , 对主体组分 (峰 2) 进行积分, 用标准溶液和待测样品的峰面积比即可计算待测溶液中 exo-THDCPD 的浓度, 再除以理论配制浓度, 即可计算 JP-10 的纯度。用此法计算 4 种 JP-10 纯度, 结果见表 2。

表 2 JP-10 纯度测定结果

Table 2 Detected purity of JP-10

sample	peak area	detection concentration / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	preparation concentration / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	purity /%
FU-022-40X	66166286	20.00	—	—
1#	70568233	21.33	21.52	99.10
2#	68569666	19.43	19.67	98.80
3#	71672297	20.90	21.07	99.20
Japan	71097207	19.84	20.88	95.00

从表 2 可以看出, 天津大学生产的 3 批 JP-10 的纯度均大于 98.5%, 购自日本的 JP-10 纯度为 95.0%, 与产品预期的纯度基本吻合。

4 结论

(1) 用气相色谱质谱法对 JP-10 进行成分分析时, 用浓溶液直接进样其组分分离效果不理想, 用甲醇配制成稀溶液之后, 各组分之间能实现很好地分离。

(2) 在 $0.5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度区间内, JP-10 的浓度和色谱峰面积之间具有较好的线性关系, 建议

定量分析时把 JP-10 稀释至这一浓度区间。

(3) 把样品稀释到与标准溶液相近的浓度, 用外标法对 JP-10 的纯度进行测定, 该法具有快速方便、准确度高的优点, 可以用于 JP-10 生产和质量控制中的纯度测定。

参考文献:

- [1] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011: 25-33.
- [2] 熊中强, 米镇涛, 张香文, 等. 高密度烃类燃料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 359-366.
- [3] 王贞, 卫豪, 贺芳, 等. 高密度合成烃类燃料研究进展[J]. 导弹与航天运载技术, 2011, (3): 41-46.
- [4] 杜永梅, 李春迎, 吕剑. 高密度烃燃料挂式四氢双环戊二烯的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 58-60.
- [5] 邢恩会. Y 分子筛催化桥式四氢双环戊二烯异构化制备椅式四氢双环戊二烯[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [6] 李春迎, 杜永梅. 离子液体中挂式四氢双环戊二烯的合成[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 257-260.
- [7] 张香文, 苗谦, 邹吉军, 等. 分子筛催化 endo-THDCPD 异构制备 exo-THDCPD[J]. 化工学报, 2007, 58(12): 3060-3064.
- [8] Propellant, High Density Synthetic Hydrocarbon Type, Grade JP-10[S]. MIL-DTL-87107 E.
- [9] Sibi M G, Bhawan S, Kumar R. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy fuel exo-THDCPD[J]. Green Chem, 2012, (14): 976-983.
- [10] Bruno T J, Huber M L, Laesecke A, et al. NIST IR 6640 thermochemical and thermophysical properties of JP-10[R]. 2006.
- [11] 杜咏梅, 李春迎, 石强, 等. 催化异构化合成挂式四氢双环戊二烯[J]. 工业催化, 2005, 13(11): 47-49.
- [12] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007:

