

文章编号: 1006-9941(2016)07-0686-06

液相色谱分析片状 PBX 中 PETN 含量

陈玲^{1,2}, 逢小青^{1,2}, 赵颖彬^{1,2}, 张勇^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院含能材料测试评价中心, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为获得片状高聚物粘结炸药(PBX)中季戊四醇四硝酸酯(PETN)的准确含量,采用高选择性和灵敏度的高效液相色谱仪,以 SB-C18(4.5 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱,紫外检测器,体积比 70/30 的乙腈-水溶液作流动相,在 225 nm 检测波长下以 1.0 mL·min⁻¹ 的流速对片状季戊四醇四硝酸酯(PETN)基 PBX 样品溶液进行测试。研究了样品处理方式、样品量和溶剂对测量结果的影响。结果表明:将片状 PBX 炸药剪细成 1.0 mm³ 左右的颗粒后称取 200 mg 置于 100 mL 容量瓶中,用乙腈超声溶解 30 min 后静置 16 h,测试结果与理论值接近,其重复性测试结果的相对标准偏差为 0.13%。PETN 的检测限为 0.054 μg·mL⁻¹,在 0.8~2.0 mg·mL⁻¹ 的范围内线性关系良好,线性相关系数为 0.9994。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX); 季戊四醇四硝酸酯(PETN); 高效液相色谱

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.011

1 引言

高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)诞生于 1947 年美国的洛斯·阿拉莫斯科学实验室^[1]。作为一种性能优良的高能钝感炸药, PBX 迄今已有 1000 多个品种,广泛应用于各种尖端和常规兵器的弹药装药。季戊四醇四硝酸酯(PETN)是硝酸酯类炸药的典型代表,广泛应用于导爆索、雷管、传爆药柱及某些小口径炮弹的装药,是一种具有较高化学稳定性和优良爆炸性能的猛炸药^[2-6]。以其为主体(90%以上)的高聚物粘结炸药,是军民两用具有优异安全性和力学性能的复合材料^[7]。

组分含量分析是产品质量检验的一道重要工序,在产品质量检验过程中起着重要的作用^[8-9]。唐虹等^[10]采用气相色谱法测定作业场所空气中 PETN,结果表明:当 PETN 含量为 4~40 μg·mL⁻¹ 时,线性关系良好,当仪器灵敏度量程为 10⁷,衰减为 6 时,方法的检出限为 1.7×10⁻⁴ μg(进样 1 mL),最低检出浓度

为 0.0136 mg·m⁻³,回收率 93.85%,但该方法不适用于常量 PETN 的分析。高效液相色谱仪(HPLC)分离效能高,可以实现较低的检测限和较宽的线性范围,而且所需样品量少,在环境、生物制药等领域得到了广泛的应用^[11-12]。鉴于炸药的热不稳定性,HPLC 是炸药分析的最好方法^[13]。彭耀珊^[14]用 HPLC 分析了二硝基甲苯(DNT),三硝基甲苯(TNT),黑索今(RDX),PENT 和奥克托今(HMX)等组分。宣宇等^[15]采用加速溶剂萃取(ASE),凝胶渗透色谱(GPC)净化浓缩作为前处理方法,用高选择性和灵敏度的液相色谱(LC)/大气压化学电离源(APCI)/质谱(MS)方法定量分析粉尘样品中的 HMX、RDX、PETN、硝基胍(NQ)和 TNT,该方法回收率为 49.0%~88.4%,相对标准偏差为 3.5%~10.3%,可以用来系统排查及定量分析爆炸残留物及环境样品中的 NQ、RDX、PETN、HMX、TNT 成分。这些分析方法的灵敏度较高,但其应用对象大多为有机溶剂和气相粉尘中 PETN,且针对的都是微量分析,未见有运用高效液相色谱技术检测 PBX 中常量 PETN 的报道。基于此,本研究采用高选择性和灵敏度的 HPLC 建立了片状 PBX 样品中 PETN 的含量分析方法,研究了样品处理方式,称样量对测量结果的影响,从而筛选出最佳测试条件。同时考察了方法的线性范围,重复性和稳定性,为片状 PBX 炸药中 PETN 的定量分析奠定基础。

收稿日期: 2015-08-28; 修回日期: 2015-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助(11502250)

作者简介: 陈玲(1986-),女,助理研究员,主要从事材料的理化性能表征研究。e-mail: chenglin03@caep.cn

通信联系人: 张勇(1975-),男,助理研究员,主要从事仪器分析研究。e-mail: 407076731@qq.com

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Agilent 1260 高效液相色谱仪,包括 G1311C 四元梯度泵,G1316A 恒温柱温箱,G1315D 二极管阵列检测器,G1329B 自动进样器,HP B. 04. 05 版化学工作站,配有 C18 色谱柱(250 mm×4. 6 mm, 5 μm);梅特勒-托利多分析天平,分辨力 0. 02 mg; THERMO 7148 型超纯水机;德国 Elmasonic 超声波预处理器;0. 45 μm 过滤膜;100 mL 单标线容量瓶(A 级)。

乙腈(色谱纯),北京百灵威科技有限公司;乙腈(分析纯),广东光华科技股份有限公司;甲醇(色谱纯),北京百灵威科技有限公司;甲醇(分析纯),广东光华科技股份有限公司;超纯水(自制),PBX 炸药(自制)。

2.2 溶液的配制

精确称取一定量的 PETN 参比样以及经过预处理的 PBX 炸药(精确至 0. 2 mg)于 100 mL 容量瓶中,加入分析纯乙腈至容量瓶最高标线以下约 2 cm 处。采用超声波振荡器辅助溶解不少于 30 min,静置过夜后于室温下定容。用微孔滤膜过滤出至少 5 mL 试液备用。

2.3 色谱条件

色谱柱: SB-C18 色谱柱(250 mm×4. 6 mm, 5 μm),柱温 30 ℃;进样体积 5 μL;流速 1. 0 mL·min⁻¹;检测波长 225 nm;流动相采用二元流动相体系,A 相为乙腈,B 相为水,保留时间约 6. 0 min。

3 结果与讨论

3.1 色谱分离条件的选择

3.1.1 色谱柱的选择

色谱柱是实现分离的关键部件。反相色谱中样品的保留值通常随固定相链长增长或键合相的疏水性增强而增大。A. Hilmi 等人发表了用 C18 柱,苯基柱检测土壤提取物中的爆炸物方法^[16-17]。因此选择 C18 柱和苯基柱分离片状 PBX 中 PETN,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在 C18 柱和苯基柱上,PETN 都能得到较好的分离和保留,且基线平稳,都可以用作 PBX 中 PETN 的分离柱。但使用 C18 柱得到的色谱峰更尖锐,峰宽也更窄。因此,为获得反相色谱要求的最佳分离效果,同时考虑色谱柱的普适性,后续实验都使用 C18 色谱柱。

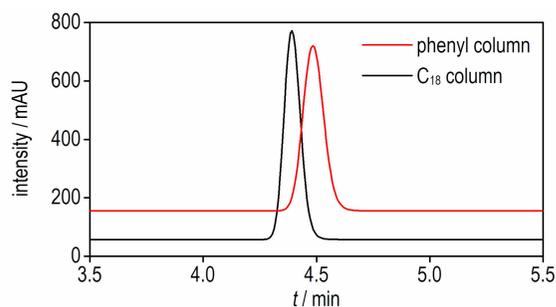


图 1 PETN 在不同色谱柱中的液相色谱图

Fig. 1 Liquid chromatogram of PETN with different columns

3.1.2 流动相的选择

水是极性最强的溶剂,在反相色谱中常用作基础溶剂,向其中加入不同浓度的、可以与水混溶的有机溶剂,可以得到不同强度的流动相。反相色谱中常用的有机溶剂有甲醇和乙腈,为选用合适的流动相体系,对甲醇-水和乙腈-水二元流动相体系进行了比较,见图 2。由图 2 可知,以甲醇或乙腈与水构成的二元流动相在适宜的配比下都能使 PBX 中 PETN 有效分离,且分析时间短,峰形良好。但是经紫外扫描,PETN 在波长 195 nm 有最大吸收,见图 3,而甲醇和乙腈的截止波长分别为 205 nm 和 190 nm^[18],在紫外区尤其

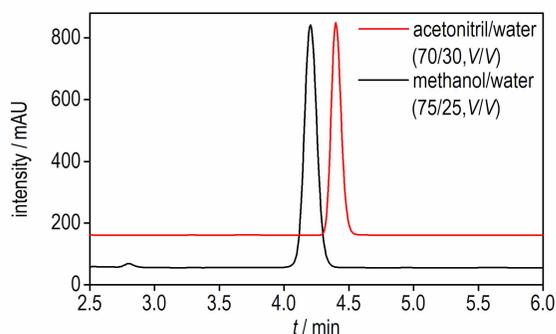


图 2 PETN 在不同流动相中的液相色谱图

Fig. 2 Chromatogram of PETN with different mobile phases

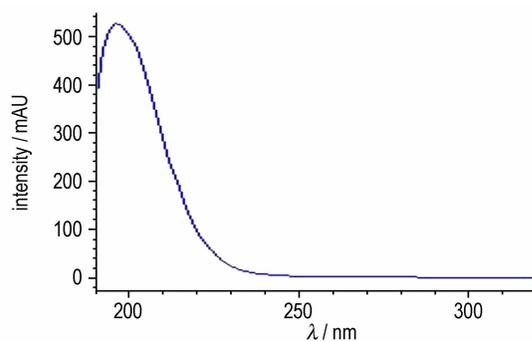


图 3 PETN 的紫外光谱图

Fig. 3 Ultraviolet spectrum of PETN

是远紫外区(靠近 200 nm),乙腈在 UV 检测器上的吸收远低于甲醇。此外,使用乙腈时,色谱柱的背压低于甲醇,因而使用乙腈-水混合溶剂做流动相。

3.2 溶样条件的选择

3.2.1 样品前处理

按照(200±5) mg 的称样范围,分别称取 6 个未经处理的片状 PBX 样品于 100 mL 容量瓶中,用乙腈溶解后定容,采用 2.3 确定的实验条件进样分析,另按相同的方法配制 2 个参比样,将 6 个样液的色谱结果与参比样对比获得样品中 PETN 的质量百分含量。同时,将片状 PBX 用剪刀剪细成 1.00 mm³ 的颗粒状样品,称取 6 份样品进行平行实验,所得结果如表 1 所示。

由表 1 可知,将片状 PBX 直接溶解,测得结果的

重复性相对偏差较大,不满足准确定量分析的要求。样品剪细成 1.00 mm³ 的颗粒后相对标准偏差从 1.17% 下降到 0.22%,定量分析的准确性得到了极大的提高,因此,建议将片状 PBX 剪成细小颗粒后进行检测。

PBX 炸药既含有高能炸药,又含有高分子粘结剂,同时,被测的高能炸药常常被高分子粘结剂包裹起来,使其不易完全分离出来。因此,样品处理时需采用超声的方法促进样品在溶剂中的溶解,待静置冷却至室温后再进行后续操作。根据液相色谱仪的工作特点和操作时间,进行了 16 h(静置过夜一次)和 40 h(静置过夜两次)溶样时间对比,目的是为了获得与仪器可操作时间相匹配的最佳溶样时间。

表 1 前处理方式对实验结果的影响

Table 1 Influence of the sample treat method on the experiment results

state	time/h	PETN/%	average/%	s/%	RSD/%
slice	16	78.70, 80.50, 80.10, 78.10, 79.60, 80.10	79.52	0.93	1.17
slice	40	80.72, 80.67, 80.48, 80.42, 80.70, 80.50	80.58	0.13	0.16
1.00 mm ³ granule	16	80.61, 80.72, 80.89, 80.76, 80.49, 80.42	80.65	0.18	0.22
1.00 mm ³ granule	40	80.68, 80.66, 80.73, 80.56, 80.71, 80.70	80.67	0.06	0.08

Note: s is standard deviation; RSD is relative standard deviation.

对比表 1 中实验结果,可以发现不论是片状样品还是细小的颗粒样品,静置时间从 16 h 增加到 40 h,重复性测量结果的相对标准偏差都能有效降低。当样品为片状时,静置溶解 16 h,重复性相对标准偏差高达 1.17%;将静置溶样时间增加到 40h 后,测量结果的平均值增大了 1.06%,重复性相对标准偏差则下降了 1.01%。然而,将样品剪成细小颗粒后,溶样 16 h 和溶样 40 h 的平均值之差仅有 0.02%,重复性相对标准偏差也仅有 0.14%,表明 16 h 的溶样时间已经可以保证样品完全溶解。综合考虑样品的溶解完全程度和分析测试效率,确定样品静置时间 16 h 为宜。

3.2.2 称样量的选择

按照(100±5) mg 的称样范围,分别称取 6 个 PBX 样品于 100 mL 容量瓶中,用乙腈溶解后定容,采用 2.3 确定的实验条件进样分析,另按相同的方法配制一个参比样,将 6 个样液的色谱结果与参比样对比获得样品中 PETN 的质量百分含量。按照(200±5),(300±5),(400±5),(500±5) mg 的称样范围进行同样的实验,所得结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在(100~500) mg 的称样范围内,重复性测试结果的相对标准偏差变化不大,尤其是

称样量从 200 mg 增大至 500 mg 后,RSD 仅下降了 0.05%,即样品量对试验结果的影响不大。鉴于含能材料的爆炸危险性以及实验的安全性,确定最终的样品量为 200 mg。

表 2 称样量对实验结果的影响

Table 2 Influence of the sample mass on the experiment results

mass /mg	mass fraction of PETN/%	average /%	s /%	RSD /%
100	81.00, 80.74, 80.70, 80.70, 80.50, 80.76	80.73	0.16	0.20
200	80.72, 80.67, 80.48, 80.42, 80.70, 80.50	80.58	0.13	0.16
300	80.82, 80.61, 80.56, 80.66, 80.36, 80.51	80.59	0.15	0.19
400	80.72, 80.52, 80.64, 80.62, 80.70, 80.74	80.66	0.08	0.10
500	80.74, 80.70, 81.73, 80.72, 80.52, 81.60	80.67	0.09	0.11

3.2.3 溶剂的确定

按照(200±5) mg 的称样范围,分别称取 6 个 PBX 样品于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解后定容,采用 2.3 确定的实验条件进样分析,另按相同的方法配制一个参比样,将 6 个样液的色谱结果与参比样对比获得样品中 PETN 的百分含量,所得结果如表 3 所示。

由表 3 可知,使用甲醇为溶剂时,测得的 PETN 含量平均值仅为 41.46%,远低于使用乙腈为溶剂时的结果,且重复性测试结果的相对标准偏差高达 10%。为了排除因称样量太大导致甲醇萃取不完全,

将称样量降低至 100 mg 进行试验,测试结果却更低了,远低于其理论值。因此,应使用乙腈为样品溶剂才能将该片状 PBX 中的 PETN 有效萃取出来,获得的结果更接近其真值。

表 3 溶剂对实验结果的影响

Table 3 Influence of the solvent on the experiment results

solvent	mass/mg	mass fraction of PETN/%	average/%	s/%	RSD/%
methyl alcohol	200	44.43, 37.91, 35.81, 41.62, 41.96, 47.06	41.46	4.12	9.94
	100	38.10, 36.16, 36.28, 33.19, 35.68, 39.16	36.41	2.04	5.60
acetonitrile	200	80.72, 80.67, 80.48, 80.42, 80.70, 80.50	80.58	0.13	0.16
	100	81.00, 80.74, 80.70, 80.70, 80.50, 80.76	80.73	0.16	0.20

3.3 方法学考察

3.3.1 线性范围

按 2.2 样液配制步骤,配制不同浓度的系列标准工作液,在 2.3 的色谱条件下,将配制好的每个浓度标准工作液平行进样 2 次。以 2 次进样得到的峰面积 ($\text{mAu} \cdot \text{s}$) 的平均值为纵坐标,各标准样的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 为横坐标进行线性回归,绘制标准曲线,见图 4。由图 4 可知,在 $0.8 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, PETN 的峰面积 (S) 与质量 (m) 的线性回归方程为 $y = 19.54m$, 相关系数为 0.9962,而在 $0.8 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, PETN 的峰面

积与质量的线性回归方程为 $y = 22.88m$, 相关系数为 0.9994,由此可知,在 $0.8 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的范围内该方法具有良好的线性相关性。

将 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PETN 参比溶液逐步稀释进行分析测试,按 3 倍信噪比 (S/N) 计算出检出限为 $0.054 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,按 10 倍信噪比 (S/N) 计算出定量限为 $0.168 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。检出限和定量限较低,说明该方法灵敏度较高。

3.3.2 回收率试验

准确移取已测定含量的样品 5 mL,共 6 份,分别加入 5 mL 不同浓度的 PETN 标准溶液,在 2.3 节的色谱条件下进行加标回收试验,测定峰面积,用外标法计算加样回收率,结果见表 4。由表 4 可见, PETN 的回收率为 97.65% ~ 100.17%, RSD 为 1.05%,因此,该方法的准确度较好。

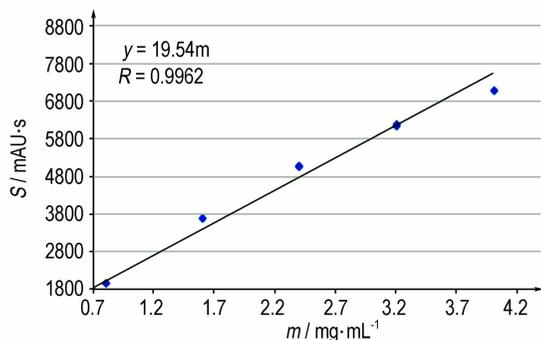
表 4 回收率测定结果

Table 4 Results of recovery determining

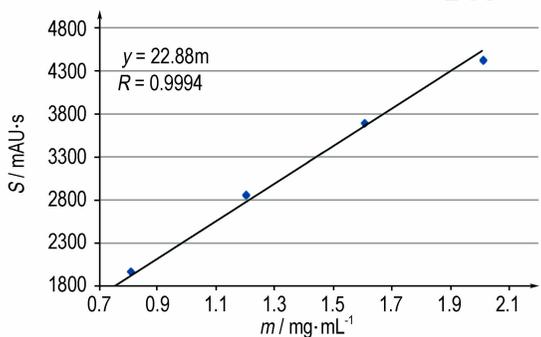
added amount/mg	detected amount/mg	recovery /%	average recovery /%	RSD /%
40.175	39.229	97.65	99.47	1.05
40.175	40.157	99.96		
40.175	39.778	99.01		
120.10	119.985	99.90		
120.10	120.304	100.17		
120.10	120.248	100.12		

3.3.3 重复性考察

称取同一批样品 8 份,按 2.2 样液配制步骤制备样品溶液,采用 PETN 含量分析的反相液相色谱进行分析,获得的 PETN 含量、色谱峰保留时间及相对标准偏差,见表 5。



a. $0.8 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$



b. $0.8 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 4 不同浓度范围 PETN 参比样的标准曲线

Fig. 4 Standard curves of PETN solution

表 5 重复性实验结果

Table 5 Results of the reproducibility

parameter	mass fraction of PETN/%	average/%	s/%	RSD/%
content/%	80.44, 80.40, 80.46, 80.30, 80.47, 80.21, 80.21, 80.42	80.36	0.11	0.13
reservation time/min	4.391, 4.393, 4.391, 4.394, 4.392, 4.394, 4.392, 4.389	4.392	0.0017	0.04

由表 5 可知, PETN 含量重复性测定结果的相对标准偏差仅为 0.13%, 色谱峰保留时间的相对标准偏差为 0.04%, 表明 PETN 含量分析的反相液相色谱法具有很好的重复性。

4 结 论

综合考虑称样量和样品溶解时间, 最终确定片炸药中 PETN 含量测试方法为: 将片炸药剪细成 1.00 mm^3 左右的颗粒后称取 (200 ± 5) mg 置于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解后超声 30 min 左右, 静置过夜后定容, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 进样分析。

通过条件试验, 确定的液相色谱定量分析条件为: SB-C18 色谱柱, 流动相乙腈/水体积比 70/30, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $5 \mu\text{L}$ 。

通过方法学考察可知 PETN 的检测限为 $0.054 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 在 $0.8 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的范围内线性关系良好, 线性相关系数为 0.9994。采用外标法定量, 重复性测试结果的相对标准偏差低于 0.20%, 每份样品的分析时间 6.0 min, 表明方法快速、准确、低毒, 可满足片炸药的质控要求。

参考文献:

- [1] 曾江保. 纳米 HMX 的制备及其在 PBX 混合炸药中的应用探索研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
ZENG Jiang-bao. The preparation of nano-HMX and application in PBX explosives[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2014.
- [2] 李岗, 耿孝恒, 王晶禹, 等. 不同粒度 PETN 机械感度[J]. 四川兵工学报, 2008, 30(6): 79-81.
LI Gang, GENG Xiao-heng, WANG Jing-yu, et al. Sensitivity of PETN with different granularity[J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2008, 30(6): 79-81.
- [3] 贡雪东, 肖鹤鸣, 高贫. 季戊四醇四硝酸酯的分子结构和热解机理[J]. 有机化学, 1997, 17(6): 513-519.
GONG Xue-dong, XIAO He-ming, GAO Pin. The molecular structure and thermolysis mechanism of pentaerythritol tetranitrate[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1997, 17(6): 513-519.
- [4] 刘冬梅, 肖继军, 朱伟, 等. 不同温度下 PETN 晶体感度判别和力学性能预测的 MD 研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 563-569.
LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, ZHU Wei, et al. Sensitivity criterion and mechanical properties prediction of PETN crystals at different temperatures by molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 563-569.
- [5] 杨俊清, 王桂香, 高贫, 等. 季戊四醇四硝酸酯及其结构相似物的爆轰性能和热解机理的理论研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 570-577.
YANG Jun-qing, WANG Gui-xiang, GAO Pin, et al. Theoretical study on detonation performances and pyrolysis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 570-577.
- [6] 马宏昊, 沈兆武, 陈文川, 等. PETN 和 RDX 在无起爆药雷管中作为激发药的对比性研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 285-289.
MA Hong-hao, SHEN Zhao-wu, CHEN Wen-chuan, et al. Research on the performance of PETN and RDX as the excitation powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 285-289.
- [7] 王艳群, 肖继军. PETN 为基的高聚物粘结炸药 (PBX) 力学性能的 MD 模拟[J]. 长江大学学报(自科版)理工卷, 2007, 4(2): 44-47.
WANG Yan-qun, XIAO Ji-jun. MD simulation of mechanical properties of PETN-based PBX[J]. *Journal of Yangtze University (Nat Sci Edit) Sci & Eng V*, 2007, 4(2): 44-47.
- [8] 王金英, 张景林, 杜娟. 多组分混合炸药的定量分析方法研究[J]. 火工品, 2006(5): 27-30.
WANG Jin-ying, ZHANG Jing-lin, DU Juan. Study on the quantitative analysis method of multi-component explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006(5): 27-30.
- [9] 白红娟. 钝感传爆药多组分分析方法研究[D]. 山西太原: 华北工学院, 2001.
BAI Hong-juan. Analysis method of multi-components insensitive booster explosives[D]. Shanxi: Huabei Industry Academy. Shanxi, 2001.
- [10] 唐虹, 王延琦, 刘亚杰, 等. 气相色谱法测定作业场所空气中季戊四醇四硝酸酯[J]. 职业与健康, 2000, 16(4): 54-55.
TANG Hong, WANG Yan-qi, LIU Ya-jie, et al. Determination of pentaerythritol tetranitrate in air by gas chromatography[J]. *Occupation and Health*, 2000, 16(4): 54-55.
- [11] 靳东月. 反相色谱在环境分析中的应用[J]. 中山大学学报论丛, 2002, 22(5): 1-6.
JIN Dong-yue. The applications of inverted phase chromatography in environmental analysis[J]. *Sun Yatsen University Forum*, 2002, 22(5): 1-6.
- [12] 刘桂洋, 毛香菊, 陈晋阳. 反相高效液相色谱的基本原理及其应用[J]. 宁波化工, 2008(3): 22-26.
LIU Gui-yang, MAO Xiang-ju, CHEN Jin-yang. The fundamental principle and application of reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. *Ningbo Chemical Industry*, 2008(3): 22-26.
- [13] 刘秀华, 朱方华, 何小波, 等. 硝基化合物的高效液相色谱 (HPLC) 分析[J]. 环境化学, 2012, 31(3): 385-389.

