

文章编号: 1006-9941(2007)04-0404-03

NMR 测定某新型液体推进剂组分研究

王民昌, 张 皋, 徐 敏, 齐珠钗, 贾 林, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 方法确定了某新型液体推进剂的组分为: 有机含能氧化剂、安定剂和钝感剂, 并采用气相色谱与红外联用法进行了验证; 根据各化合物的核载量, 采用参比物反丁烯二酸对其中组分进行定量分析, 精密度结果与高效液相色谱测试结果相当。NMR 法定量分析的试验相对标准偏差和平均回收率分别为: 有机含能氧化剂 0.21%, 99.9%; 安定剂 0.32%, 99.9%; 钝感剂 0.11%, 99.7%。

关键词: 分析化学; 核磁共振; 新型液体推进剂; 核载量; 反丁烯二酸

中图分类号: TQ 560.72; O657.33; TJ7

文献标识码: A

1 引言

近二十年来, 随着科研人员在核磁共振(NMR)领域的活跃研究, NMR 也已逐渐成为强有力的定量分析工具^[1]。与其它分析方法相比, 使用 NMR 方法进行定量分析, 具有快速、简便、准确、专属性高、无需使用纯品参比物等特点, 由于 NMR 定量是通过特定吸收峰强度实现的, 只要每个组分有 1 个或 1 组互不重叠的吸收峰, 就可用 NMR 进行定量分析^[2]。故核磁共振对多组分体系的定性、定量分析具有一定的优势。

本研究通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 分析确定了某液体推进剂的组分有机含能氧化剂、安定剂和钝感剂, 并且用气相色谱与红外联用(GC/IR)验证了定性分析的结果。本研究利用谱峰面积与共振核的数目成正比关系, 无需使用待测组分的纯品, 采用反丁烯二酸为参比物, 计算各组分百分含量^[3-5], 其结果与高效液相色谱法(HPLC)测定结果一致。

2 实验

2.1 仪器

Bruker AV500 型超导核磁共振波谱仪; NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱与 HP5989II 型气相色谱联用仪, ULTRA 1 型甲基硅氧烷交联石英毛细管柱(25 m × 0.32 mm × 0.52 μm); Varian5000 型高效液相色谱仪, 色谱柱 YWG C18 柱(Ø 4.0 × 150, 10 μm) 不锈钢柱或其它等效色谱柱; 梅特勒 AL204 型电子天平, 0.1 mg。

2.2 色谱条件

GC/IR: 柱温 60 ~ 180 °C 程序升温, 升温速率为 10 °C · min⁻¹; 载气流量为 0.6 mL · min⁻¹; 补偿气流量为 1.0 mL · min⁻¹; 气化室温度为 250 °C; 检测器温度为 300 °C; 进样量为 0.3 μL。

HPLC: 流动相, 甲醇: 水 = 80: 20; 流量为 1 mL · min⁻¹; 进样量为 10 μL; 检测器 UVλ = 254 nm。

2.3 核磁共振试验方法

定量时采用氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)为溶剂, 参比物为反丁烯二酸。取 227.5 mg 液体推进剂及 27.5 mg 反丁烯二酸于 Ø5 NMR 专用试管内, 加 0.5 mL 溶剂, 充分摇晃, 使之完全溶解, 再放入 NMR 谱仪中, 匀场调谐至最佳, 于 25 °C 下测试 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱。氢谱工作频率 500 MHz。碳谱工作频率 125 MHz。试剂均为分析纯。

3 结果与讨论

3.1 核磁共振法分析液体推进剂的组分

经 ^1H NMR(图 1)、 ^{13}C NMR 谱(图 2)分析, 推进剂中含有三种有机组分: 有机含能氧化剂 A(分子量 M: 166.09; δ_{H} : 1.38(d, 3H), 4.71(dd, 1H), 4.88(dd, 1H), 5.50(m, 1H); δ_{C} : 14.17, 72.49, 77.18), 安定剂 B(M: 214.22; δ_{H} : 6.88(t, 1H), 7.1 ~ 7.25(m, 2H), 7.3 ~ 7.45(m, 4H), 7.46 ~ 7.60(t, 1H), 8.12(d, 1H), 9.36(s, 1H); δ_{C} : 116.62, 117.92, 123.69, 124.86, 126.18, 129.48, 133.50, 135.89, 139.21, 142.07); 钝感剂 C(M: 314.46; δ_{H} : 0.88(t, 6H), 1.24(8H), 1.32(m, 4H), 1.48 ~ 1.60(m, 8H), 2.26(t, 4H), 4.00(t, 4H); δ_{C} : 13.38, 18.63, 24.47, 28.39, 28.52, 30.25, 33.51, 63.30)。其组分标记于图中。

GC/IR 定性分析结果验证了 NMR 定性分析结果

收稿日期: 2007-03-21; 修回日期: 2007-05-31

作者简介: 王民昌(1980-), 男, 从事核磁共振波谱分析工作。e-mail: wmc204@yahoo.com.cn

的正确性。(A 的红外吸收为 1669,1278,834 cm^{-1} ; B 的红外吸收为 1696,1278,834 cm^{-1} , C 的红外吸收为 1753,1463,1353,1238 cm^{-1})。

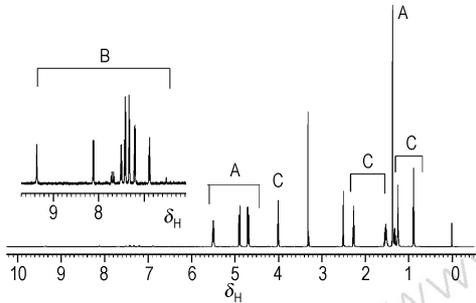


图 1 推进剂的¹H NMR 谱(DMSO-*d*₆, 25 °C)

Fig. 1 ¹H NMR spectra of the propellant(DMSO-*d*₆, 25 °C)

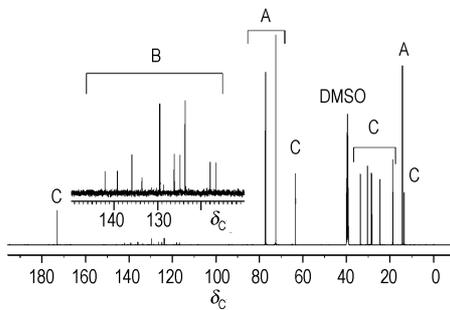


图 2 推进剂的¹³C NMR 谱(DMSO-*d*₆, 25 °C)

Fig. 2 ¹³C NMR spectra of the propellant(DMSO-*d*₆, 25 °C)

3.2 ¹H NMR 法分析推进剂各组分含量

本研究以反丁烯二酸为参比物,利用谱峰面积与共振核的数目成正比关系,以(1)式计算各组分百分含量^[3]:

$$A_j = \frac{{}^1HC_i \times W_s \times I_i}{{}^1HC_s \times W_m \times I_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_j 为待测组分 j 的百分含量; W_s 与 W_m 分别为参比物与被测样的质量,本试验称样量 $W_s = 27.5 \text{ mg}$, $W_m = 227.5 \text{ mg}$; I_s 与 I_i 分别为参比物标准峰 s 与待测组分 j 的选测峰 i 的积分面积。 1HC_s 与 1HC_i 分别分别为参比物标准峰 s 与组分 j 选测峰 i 的¹H 核载量。

对于待测组分 A,由图 1 中选择无覆盖的 δ_H 5.50 信号为 A 的选测峰 i ,积分面积 I_i 记为 $I_{5.50}$,写作 $I_i = I_{5.50}$ (下同);反丁烯二酸 δ_H 6.66 信号附近无其它信号,以它为标准峰,其积分面积 $I_s = I_{6.66}$;设定 $I_{6.66}$ 为 1000,得到 $I_{5.50} = 2227.74$ 。

1HC_s 由(2)式计算^[3]:

$${}^1HC_s = \frac{M_s}{n_s \times \alpha_{1H}} \quad (2)$$

式中, M_s 为参比物分子量; n_s 为标准峰含氢(包

括¹H、²D)个数; α_{1H} 为¹H 同位素系数,¹H 的天然丰度为 99.985%,即 $\alpha_{1H} = 0.99985$ 。对参比物反丁烯二酸, $M_s = 116.07$;标准峰 δ_H 6.66 质子群为两个烯氢,

故 $n_s = 2$;则 ${}^1HC_{6.66} = \frac{116.07}{2 \times 0.99985} = 58.04$ 。

1HC_i 由(3)式计算^[3]:

$${}^1HC_i = \frac{M_i}{n_i \times \alpha_{1H}} \quad (3)$$

式中, M_i 为待测组分的分子量, n_i 为选测峰含氢个数。

对于待测组分 A, $M_A = 166.09$;选测峰 δ_H 5.50 质子群为一CH,故 $n_i = 1$ 则 ${}^1HC_{5.50} = \frac{166.09}{1 \times 0.99985} = 166.11$ 。

将以上数据代入(1)式得到:

$$A_A = \frac{166.11 \times 27.5 \times 2227.74}{58.04 \times 227.5 \times 1000} \times 100\% = 77.07\%$$

以此类推,可求得 B 和 C 的百分含量 A_B, A_C ,结果见表 1。

表 1 推进剂中各组分百分含量

Table 1 Content of components in the propellant

content	molecular weight	δ_H	quantity of H	1HC_i	I_i	I_s	$A_j/\%$
A	166.09	5.50	1	166.11	2227.74	1000	77.07
B	214.22	8.12	1	214.25	34.58	1000	1.54
C	314.46	2.26	4	78.63	1399.46	1000	22.92
summation							101.53

Note: $W_s = 27.5 \text{ mg}$, $W_m = 227.5 \text{ mg}$, ${}^1HC_s = 58.04$, $I_s = I_{6.66} = 1000$; δ_H is chemical shift of measured proton groups; 1HC_i is hydrogen carrying mass of measured proton groups; I_i is signal intensity of measured proton groups; I_s is signal intensity of reference; A_j is the percent content of component j which is related to measured proton group i .

3.3 NMR 定量分析准确度评价

使用优级品试剂配制已知含量的试样,采用 NMR 法测定试样中 3 种组分的含量并计算回收率,结果见表 2。

3.4 NMR 定量分析精密度评价

平行配制加有参比物的样品待测液 12 份进行 NMR 测定,其 3 种组分的 NMR 信号 12 次平行测定的实验相对标准偏差(RSD)见表 3, A、B、C 三种组分的 RSD 分别为 0.21%、0.32%、0.11%。与使用 HPLC 对液体推进剂进行平行测定的 A、B、C 三种组分的 RSD 分别为 0.55%、0.32%、0.11% 相比,两种分析方法的定量分析精密度相当。

3.5 讨论

影响 NMR 定量准确性的关键是对选定质子峰的准确积分。为此样品浓度要适宜。适当调整样品与参

表2 推进剂中各组分 NMR 回收率测定

Table 2 Recovery test of the components of the propellant with NMR

content	found/%	added/%	recovery/%	average recovery/%
A	73.79	74.71	98.8	99.9
	74.61	74.71	99.9	
	74.88	74.71	100.2	
	75.44	75.48	99.9	
	76.72	75.48	101.6	
B	74.72	75.48	99.0	99.9
	1.58	1.59	99.4	
	1.58	1.59	99.4	
	1.59	1.59	100.0	
	1.50	1.50	100.0	
	1.53	1.50	102.0	
C	1.48	1.50	98.7	99.7
	23.64	23.36	101.2	
	22.94	23.36	98.2	
	23.37	23.36	100.0	
	22.73	22.82	99.6	
	22.96	22.82	100.6	
	22.51	22.82	98.6	

表3 推进剂中各组分 NMR 精密度测定

Table 3 Precision test of the components of the propellant with NMR (in mass%)

sequence number	A	B	C
1	75.51	1.48	22.70
2	75.38	1.48	22.65
3	75.36	1.47	22.64
4	75.42	1.48	22.68
5	75.38	1.47	22.67
6	75.44	1.47	22.65
7	75.45	1.48	22.67
8	75.44	1.47	22.67
9	75.65	1.47	22.70
10	75.83	1.47	22.70
11	75.70	1.48	22.71
12	75.68	1.48	22.71
average	75.52	1.48	22.68
RSD	0.21%	0.32%	0.11%

比样的相对含量使样品待测峰面积与参比样标准峰面积相差不大,以减少误差。此外,以分离的足够信噪比的信号峰作为选测峰进行计算。试验中,仔细匀场,选择小角度的脉冲,足够的延迟时间($D_1 \geq 5 \times T_1$, T_1 为弛豫时间),采用不旋转样品管来避免旋转带峰的产生,小心调整相位使得基线平直,积分曲线两端水平;积分区间以吸收峰为中心,包含整个峰并适当保留边距。将参比峰面积设定成较大的数值,以提高计算精度。每一组峰的积分范围要固定,对每一信号进行多次(不少于5次)积分,取平均值或去掉极值后取平均值进行计算,以提高积分的准确性和重现性。影

响核磁图谱的因素很多,如果发现吸收峰不符合上述要求,计算时应舍去不用。对于本研究中推进剂组分含量跨度大,为了保证测定准确性,在溶解良好不影响谱图质量的前提下,适当加大称样量,减少称量误差。按照以上方法,选择中间含量组分接近的积分值来制备样品,选择完全分离的信号峰为选测定量峰,多次积分取平均值,减少了分析误差。

本方法还可测定混合体系的多种成分,具有简单、快速、准确、专一性高和不破坏样品等优点,但需要被测物在合适的氘代溶剂中完全溶解;化合物结构必须已经判定,并且 NMR 信号要全归属或者至少对选定进行定量的信号峰需要归属,且无其他信号干扰。无 NMR 信号的样品本法不适用。

4 结论

NMR 法定量分析的试验的 RSD 和平均回收率分别为:有机含能氧化剂 0.21%,99.9%;安定剂 0.32%,99.9%;钝感剂 0.11%,99.7%。采用 NMR 分析技术可实现对该种液体推进剂中的组分的定性、定量分析并可用于产品质量控制,分析的精密性与液相色谱相当,且不需要待测样的纯品和色谱柱分离。

参考文献:

- [1] 孙静霞,张正行. NMR 在药物定量分析中的应用[J]. 药物分析杂志,2005,25(1): 117-122.
SONG Jing-xia,ZHANG Zheng-xin. The applications of NMR quantification analysis of drugs[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2005,25(1): 117-122.
- [2] 刘英,胡昌勤. 核磁共振在抗生素药物定量分析中的应用[J]. 药物分析杂志,2001,21(6): 447-452.
LIU Ying,HU Chang-qin. Application of nuclear magnetic resonance in antibiotic analysis[J]. *Chinese J Pharm Anal*, 2001,21(6): 447-452.
- [3] 齐珠钗. 核磁共振定量基本参数-核载量和粒子数[J]. 科学通报,1990,35(23): 1794-1797.
QI Zhu-chai. Essential quantitative parameters in NMR nucleus-carrying mass and nuclear particle number[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1990,35(23): 1794-1797.
- [4] 齐珠钗,马兰,崔军民等. 用超导核磁共振测定多硝基甲苯类化学成分标准物质中微量杂质[A]. 第七届全国波谱学学术会议论文摘要集[C],郑州. 1992, 425-426.
QI Zhu-chai; Ma Lan.; Cui Jun-min, et al. Determination of Microimpurities in Chemical Composition Reference Materials of Polynitrotoluene with Superconducting NMR[A]. In Proceedings of The 7th National Magnetic Resonance Conference[C], Zhengzhou, 1992, 425-426.
- [5] QI Zhu-chai. Essential quantitative parameters in NMR nucleus-carrying mass and nuclear particle number[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36(15), 1271-1274.

(下转 415 页)

- [16] Norton R V, Frank P J, Fisher D H. Process for preparing high density fuels[P]. US Patent 4277636, 1981.
- [17] Hirooka S, Torii M. Fuel composition[P]. US Patent 4507516, 1985.
- [18] Hitosh Y, Matsuno M. High-density liquid fuel [P]. US Patent 4762092, 1988.
- [19] Audeh C A, Boulton J R, Kremer R A, Xiong Y. Catalytic norbornylation of aromatics[P]. US Patent 5461180, 1995.
- [20] XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through the Diels-Alder reaction[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2005, 85: 89–97.
- [21] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst[J]. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2007, 46: 4415–4420.
- [22] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Preparation of Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2007, 271: 209–215.
- [23] 张香文,米镇涛,李家玲. 巡航导弹用高密度烃类燃料[J]. *火炸药学报*, 1999, 22: 41–45.
- ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao, LI Jian-ling. High density hydrocarbon fuels for cruise missile[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 1999, 22: 41–45.
- [24] 刘芳,王莅,张香文,等. 降冰片二烯光敏异构化反应的研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2006, 22: 560–564.
- LIU Fang, WANG Li, ZHANG Xiang-wen, et al. Study on isomerization of norbornadiene by photosensitizer[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2006, 22: 560–564.
- [25] 熊中强,米镇涛,张香文,等. 合成高密度烃类燃料研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17: 359–367.
- XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Development of synthesized high-density hydrocarbons fuels[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17: 359–367.
- [26] 胥会祥,蔚红建,樊学忠,等. 富燃料推进剂的研制现状及展望[J]. *飞航导弹*, 2005, 1: 48–53.
- XU Hui-xiang, WEI Hong-jian, FAN Xue-zhong, et al. Progress on the rich-fuel propellant[J]. *Winged Missiles Journal*, 2005, 1: 48–53.

Progress on the Synthesis and Application of High-density Liquid Hydrocarbon Fuels

ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, MI Zhen-tao

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: High-density liquid hydrocarbon fuels are important propellants for aircrafts. Recent progress in the synthesis of high-density liquid hydrocarbon fuels and their applications are summarized. The feedstock, synthesis route, property, and cost of fuels under utilization or development are introduced. Molecular design, shape-selective syntheses, and blending technology, are suggested as key points of future work.

Key words: organic chemical engineering, aviation fuel, high-density hydrocarbons, propellant, synthesis and application

(上接 406 页)

Determination of Novel Liquid Propellant by NMR

WANG Ming-chang, ZHANG Gao, XU Min, QI Zhu-chai, JIA Lin, JI Yue-ping

(Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Structures of organic components in a new liquid propellant were identified by the nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and validated by the combination of chromatogram and IR (GC/IR). The components of the propellant were confirmed, including organic energetic oxidant, stabilizer and phlegmatizer. The content of every component was quantified by the reference material trans-butenedioic acid, according to the nucleus-carrying mass (NCM) of every component. The result of precision test with NMR is consistent with that with high performance liquid chromatography (HPLC). The relative standard deviation (RSD) obtained is 0.21% for organic energetic oxidant, 0.32% for stabilizing agent, and 0.11% for phlegmatizer, respectively. Results of recovery test are 99.9%, 99.9%, and 99.7% respectively.

Key words: analysis chemistry; NMR; novel liquid propellant; nucleus-carrying mass; trans-butenedioic acid