

硅胶柱层析法分离提纯双基药中的硝化甘油

郑文芳¹, 熊 鹰², 潘仁明¹, 蔺向阳¹, 李生有¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 重庆水利电力职业技术学院, 重庆 402160)

摘 要:探讨了以双基药为原料, 采用柱层析法分离提纯来获取少量硝化甘油的工艺方法。结果表明, 以乙醚为提取溶剂、二氯甲烷为流动相, 45~75 μm 的层析用粗孔硅胶为固定相, 空塔流速约为 0.764 cm/min 的条件下进行层析柱分离提纯, 可获得克量级的硝化甘油。经高效液相色谱法分析, 所得硝化甘油纯度高, 未见杂峰。

关键词:有机化学; 双基药; 硝化甘油; 硅胶柱层析法; 分离提纯

中图分类号: TQ562; O658.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)04-0070-04

Separation and Purification of Nitroglycerine from Double-base Propellant by Silica Gel Column Chromatography

ZHENG Wen-fang¹, XIONG Ying², PAN Ren-ming¹, LIN Xiang-yang¹, LI Sheng-you¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160, China)

Abstract: In order to obtain a certain amount of pure nitroglycerine from double-base propellant simply in the laboratory, the process about the separation and purification of nitroglycerine by silica gel column chromatography was studied. The results showed that suitable operation conditions were diethyl ether as extraction solvent, dichloromethane as mobile phase, silica gel with diameter of 45–75 μm as stationary phase and the flow rate of 0.764 cm · min⁻¹. Under the above mentioned operation conditions, gram magnitude of nitroglycerine could be obtained. The product was analyzed by high performance liquid chromatography, indicating that the purity of the obtained nitroglycerine was high, and there were no other impure peaks.

Key words: organic chemistry; double-base propellant; nitroglycerine; silica gel column chromatography; separation and purification

引 言

硝化甘油(NG)是一般双基药中的主要能量成分之一。NG 的机械感度高, 危险性大, 为了安全, 单质 NG 不允许厂外运输^[1-4]。但在一些科研工作中常会用到少量 NG。

有关 NG 的分离提纯方法, 国内外进行了大量研究^[5-8]。贾林等^[6]在对某双基球形药定量分析时, 首先用快速溶剂萃取法(ASE)使硝化纤维素(NC)与 NG、叠氮硝酸胺(DIANP)等其他小分子分离, 然后

用高效液相色谱法(HPLC)将萃取的混合有机组分分离和定量, 但是, 由于气相或液相色谱法分析仪器的进样量水平都是微量的, 难以达到小批量 NG 的分离提纯要求。Hewitt 等^[9]采用柱层析法从土壤中分离出双基药燃烧残渣中毫克级的 NG 和二硝基甲苯等物质, 其分离原理与气相或液相色谱法原理相同, 所不同的是柱层析法可以简便地通过增大层析装置的尺度来提高上样量水平, 实现较大量混合物质的分离提纯^[10-13]。目前, 采用柱层析法克量级地分离提纯双基药中 NG 的研究尚未见相关报道。本实验以某双基药为原料, 采用柱层析法, 研究从双基药

收稿日期: 2009-10-14; 修回日期: 2010-04-13

基金项目: 国家十一五科技支撑项目(2008BAK40B02)

作者简介: 郑文芳(1979—), 男, 博士研究生, 从事发射药应用基础研究。

通讯联系人: 潘仁明(1963—), 男, 教授, 从事含能材料与消防工程研究。

中少量分离提纯NG的工艺方法。

1 实验

1.1 材料

待分离双基药配方(质量分数)为:硝化纤维素(NC), 62.0%;硝化甘油(NG), 28.0%;二苯胺(DPA), 1.0%;邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 9.0%。

硅胶板:型号为GF254,尺寸200mm×200mm,青岛海洋化工厂;硅胶:孔径45~75 μm,青岛海洋化工厂,110℃活化1h后使用;石油醚、苯、二氯甲烷、乙醚、乙酸乙酯等试剂均为分析纯。

1.2 实验装置与仪器

提取与分离装置示意图如图1所示,其中提取器为150mL的索氏提取器,层析柱为5.0cm×84cm的玻璃柱。

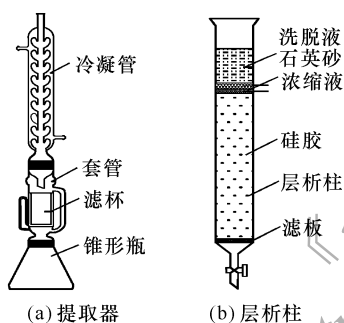


图1 提取与层析柱分离装置示意图

Fig. 1 Equipments of extraction and purification

Agilent 6890N-5975 气质联用仪,美国 Agilent 公司。色谱分析条件:使用DB-5 型毛细管柱(30m×0.25mm×0.25 μm);柱温:初始温度50℃,以10℃/min 升温速率升至150℃,然后以3℃/min 升温速率升至230℃后恒温;载气为氦气。质谱分析条件:EI 电离源;电子能量为70eV;离子源温度200℃;质荷比(m/z)扫描范围为20~550。

Agilent 1100 型液相色谱仪,美国 Agilent 公司。色谱分析条件:使用Zobax Eclipse XDB-C18 柱(4.6mm×150mm,5 μm);流动相:甲醇和水体积比为70:30;柱温30℃;进样量0.1~10 μL;检测器为DAD 检测器,检测波长223nm。

DRX 500MHz 核磁共振仪,德国Brucker 公司,以TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂。

1.3 双基药的提取与NG的分离提纯工艺

由于双基药组分中NC 为高分子物质,将双基药溶解后,直接进行层析柱分离时易堵塞层析柱,从而导致分离失败。为此在分离前,用溶剂提取双基药

中包括NG 在内的有机小分子组分,然后对提取得到的有机小分子混合物用柱层析法进行分离提纯,从而获取高纯度NG。提取与分离工艺流程见图2。

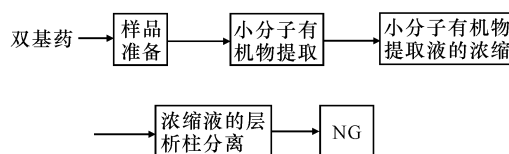


图2 双基药提取与分离流程示意图

Fig. 2 Process of extraction and purification

1.3.1 双基药中有机小分子物质的提取与浓缩

将双基药试样用刀片切成粉状,过筛,取850 μm 标准筛筛下物,备用。

准确称取3g 备用双基药料,置于提取器滤杯内(见图1),盖上滤纸片,稍稍压紧。接通冷凝水,将装有物料的滤杯放入提取器中,向提取器接收瓶(锥形瓶)内加入约100mL 提取溶剂,连接提取器各部分,浸入水浴中(温度为55~60℃),使提取器中溶剂回流速度不少于8次/h;提取完成后,将提取液置于40~45℃水浴烘箱内,使溶剂挥发浓缩。滤杯置于110℃烘箱干燥0.5h,准确称量提取后的剩余物,按照式(1)计算提取率^[14-15]。

$$W = (m - m_1) / m \times 100 \quad (1)$$

式中:W 为双基火药有机小分子的提取率,%; m 为待提取双基火药质量,g; m₁ 为提取后不溶物质量,g。

1.3.2 浓缩液的层析柱分离

(1) 薄层色谱定性分析条件

层析柱分离过程中的定性分析采用薄层色谱分析。取活化后的硅胶GF254 板,用提取液或洗脱液点样,于流动相中上行展开,晾干后用碘蒸气显色。

(2) 层析柱分离

取经活化的硅胶,加入流动相制成浆状,湿法装柱,然后用流动相平衡层析柱。将浓缩好的提取样品缓缓倒入柱中,进样完毕后加入流动相洗脱。控制空塔流速约为0.764cm/min,分步收集洗脱液,点样定性分析,合并富含各组分的洗脱液,于40~45℃水浴烘箱浓缩纯化至无溶剂气味备用。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

在常见双基药中,NC 及各种无机物不溶于乙醚、二氯甲烷等有机溶剂,而NG、安定剂、DBP、二硝基甲苯(DNT)等有机小分子组分易溶于这些溶剂。因此,在双基药分析时常选用乙醚或二氯甲烷作为

提取溶剂,将NG等有机小分子混合组分与NC等物质分离^[14-15]。本研究采用这两种溶剂作为提取溶剂,分别进行双基药的提取,结果如表1所示。

表1 两种溶剂对双基药提取率的影响

Table 1 Effects of two solvents on the extraction rate of double-base propellant

序号	W/%	
	二氯甲烷	乙醚
1	35.8	37.5
2	35.7	37.6
3	35.6	37.4

由表1可看出,用二氯甲烷作为提取溶剂,提取率的平均值为35.7%,而用乙醚作提取溶剂时,提取率的平均值为37.4%。显然,用乙醚作提取溶剂的提取率要高于二氯甲烷。这可能是因为乙醚在分子结构上与提取溶质更为接近所引起的。为此选择乙醚作为提取溶剂,得到的提取液经浓缩后,作为层析柱分离的上样原料。

2.2 流动相的选择

由双基药配方可知,经提取后,提取液中包含的有机小分子组分为NG、DPA、DBP。由于NG分子结构中有3个-ONO₂基团,NG分子的极性较大。与NG相比,DPA与DBP的极性相对较低,因此,选择极性适宜的溶剂作层析流动相可实现NG的分离^[12-13]。为此,按极性由低到高的顺序选择石油醚、苯、二氯甲烷和乙酸乙酯等4种溶剂作为展开剂,对提取液进行薄层分离试验,选择适宜的流动相。

用提取液在GF254硅胶板上点样,分别在选取的4种溶剂中展开,显色。图3是使用不同展开溶剂点样得到的提取液展开示意图。

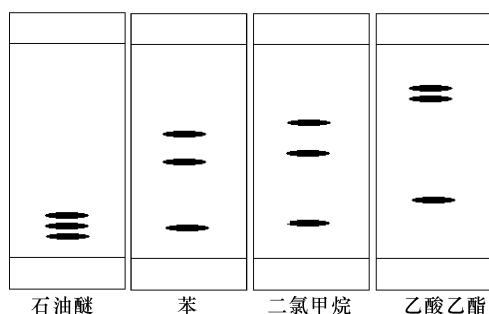


图3 提取液在不同溶剂中的展开效果示意图

Fig. 3 Analysis results of thin-layer chromatography in different solvents

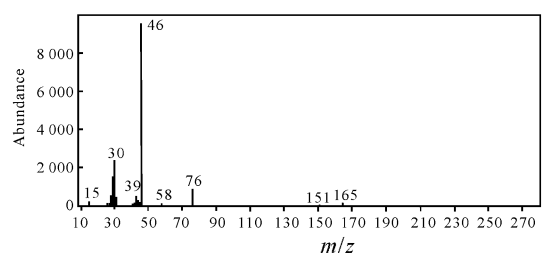
由图3可以看出,石油醚极性偏低,3种组分分离困难;乙酸乙酯极性偏高,薄层硅胶板前沿两组分分离困难;苯和二氯甲烷均能有效地将3种组分展开,预计层析柱分离时能有效将3种组分分离。由于苯的沸点较高(苯的沸点为80.1℃,二氯甲烷沸点为

39.8℃),不利于浓缩,故选择二氯甲烷作为层析柱分离的流动相。

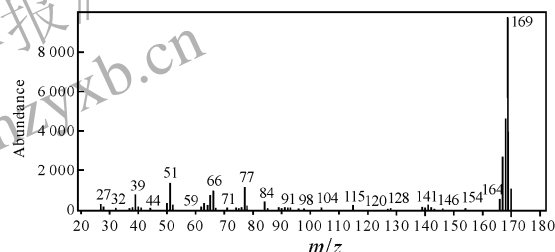
2.3 层析分离组分的鉴别

用二氯甲烷为流动相进行层析柱分离,按出柱先后顺序分别收集组分。为确定收集得到的3种组分,将洗脱液加热浓缩,然后用GC/MS法和核磁共振法分别进行检测。

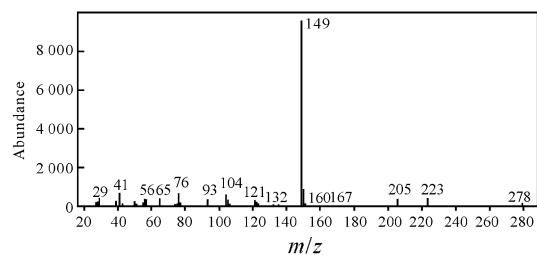
图4为3种组分的质谱图。其中洗脱出柱的第1组分与NG的匹配度为64%,第2组分与DPA的匹配度为81%,第3组分与DBP的匹配度为92%。因此可初步确定第1组分应为NG。



(a) 第1洗脱出柱组分



(b) 第2洗脱出柱组分



(c) 第3洗脱出柱组分

图4 层析柱分离洗脱出柱3种组分的质谱图

Fig. 4 GC-MS analysis results of the separate products

¹HNMR(CDCl₃), δ : 5.51~5.55(m, 1H, -CH-); 4.81~4.85(q, 2H, -CH₂-); 4.65~4.69(q, 2H, -CH₂-)。结合GC-MS分析结果,可知洗脱出柱第1组分即为目标物硝化甘油。

2.4 分离提纯后NG的纯度

第1组分的核磁共振结果为:将收集的第1组分的洗脱液,在40~45℃水浴烘箱中浓缩去除溶剂二氯甲烷,然后进行高效液相色谱分析,结果见图5。由图5(b)可知,谱图中只有一个NG峰,未见任何杂峰,可见用柱层析法从双基药中分离的NG纯度很高。

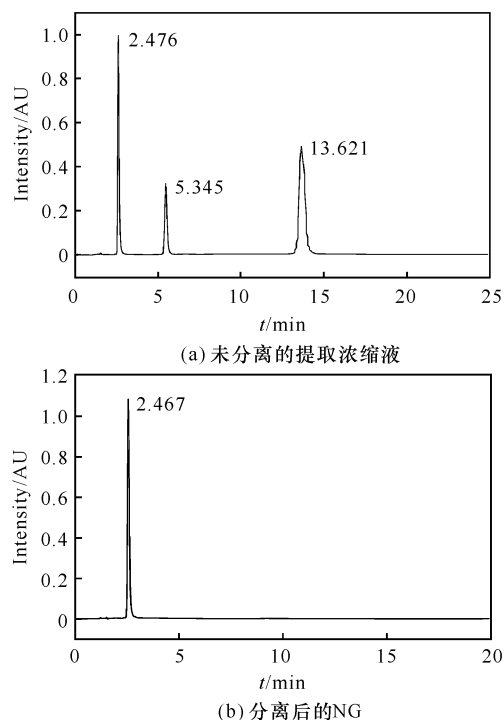


图5 层析柱分离前后成分变化的HPLC谱图

Fig. 5 HPLC analysis results of the samples before and after purification

2.5 最大上样量的选择

上样量少,一次提取的NG少;但过高的上样量又会使色谱柱负担过重,分离效果变差^[10,13]。因此,在层析柱法提取NG时,需寻找适宜的上样量。

图6为实验得到的上样量与NG回收率间的关系曲线。由图6可知,上样量在5g附近时样品回收率较高。由此可见,如果采用层析法工艺提取NG,需根据实际使用的层析柱,通过实验来确定最大上样量。

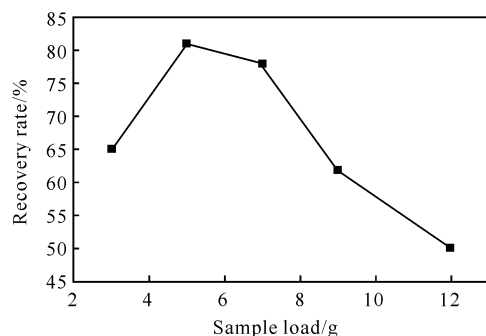


图6 上样量对NG回收率的影响

Fig. 6 Effect of loadability on recovery rate of NG

3 结 论

(1) 通过对双基药经溶剂提取浓缩液的层析柱分离与纯化,可以获得克量级纯度很高的NG,经HPLC分析未见杂峰。

(2) 本实验的提取与分离条件为:提取溶剂选用乙醚;层析柱分离时流动相选用二氯甲烷,固定相为45~75 μ m层析用粗孔硅胶,空塔流速约为0.764cm/min,适宜上样量为5g,但不同层析柱分离条件时,应通过实验来确定最大上样量。

参考文献:

- [1] Nakahama M, Katoh K, Kawaguchi S, et al. Study on the thermal behavior of nitroglycerine[J]. Science and Technology of Energetic Materials, 2007, 68(1): 21-24.
- [2] Naminosuke K. Propellants and Explosives[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [3] Marshakov VN. Study on the structure of the combustion wave of nitroglycerine-based propellants[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2009, 3(6): 971-975.
- [4] Lu Kai-tai, Lin Peng-chu. Study on the stability of nitroglycerine spent acid [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87(2): 87-93.
- [5] Akrill P, Cocker J. Determination of nitroglycerin and its dinitrate metabolites in urine by gas chromatography-mass spectrometry as potential biomarkers for occupational exposure[J]. Journal of Chromatography B, 2002, 778(1-2): 193-198.
- [6] 贾林, 张皋, 胡玲, 等. ASE-HPLC检测某型号球形发射药中的叠氮硝酸、硝化甘油、Ⅱ号中定剂含量的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(4): 222-225. JIA Lin, ZHANG Gao, HU Ling, et al. Determination of the components in the globule gun-propellant using accelerated solvent extraction (ASE) followed by HPLC[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2008, 14(4): 222-225.
- [7] 罗运军, 严晓虎, 吕桂琴. 定量体积排除色谱用于火药成分分析的研究[J]. 火炸药学报, 1998, 21(1): 28-29. LUO Yun-jun, YAN Xiao-hu, Lü Gui-qin. Investigation on the composition analysis of propellant by SEC [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1998, 21(1): 21, 28-29.
- [8] Martel R, Bellavance-Godin A, Lévesque R, et al. Determination of nitroglycerin and its degradation products by solid-phase extraction and LC-UV[J]. Chromatographia, 2010, 71(3-4): 285-289.
- [9] Hewitt A D, Bigl S R. Elution of energetic compounds from propellant and composition B residues, ADA452664[R]. Springfield: NTIS, 2005.
- [10] 张颖颖, 杨亦文, 任其龙, 等. 硅胶柱层析法提纯大 (下转第85页)

参考文献:

- [1] 王琼林, 杨文宝, 郝宁. 国外发射药钝感包覆技术研究进展[J]. 火炸药学报, 1994(4):40-43.
WANG Qiong-lin, YANG Wen-bao, HAO Ning. The progress of research work in the techniques of foreign deterrent-coated propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1994(3):40-43.
- [2] Vogelsanger B R. EI-technology-the key for high performance propulsion design [C] // 34th Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition. Monterey: US Army Research Laboratory, 1999.
- [3] Vogelsanger B, Schädeli U, Antenen D. ECL-A new propellant family with improved safety and performance properties [C] // 38th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2007: 15/1-15/12.
- [4] 梁勇, 王琼林, 于慧芳, 等. 增能钝感单基药的燃烧特性[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 597-599.
LIANG Yong, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Combustion properties of the energy-increased desensitized single-base propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 597-599.
- [5] 王琼林, 刘少武, 于慧芳, 等. 高性能改性单基发射药的制备与性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 68-71.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, et al. Preparation and properties test of high performance modified single base gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(6): 68-71.
- [6] 王泽山. 火药实验方法[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996: 84-85.
- [7] 潘清, 王琼林, 于慧芳, 等. 显微红外光谱法测定EI发射药中钝感剂扩散系数[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 521-524.
PAN Qing, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Determination of diffusion coefficient of deterrent in EI propellant by FTIR microspectroscopy [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 521-524.
- [8] 潘清, 王琼林, 王明, 等. 显微红外光谱法测定改性单基发射药中功能组分的浓度分布[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 79-82.
PAN Qing, WANG Qiong-lin, WANG Ming, et al. Determination the concentration profile of functional components in modified single base propellant by FTIR microspectroscopy [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(3): 79-82.
- [9] 王琼林, 赵小锋, 刘少武, 等. 一种基于密闭爆发器试验的发射药燃烧渐增性定量评价方法[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 71-74.
WANG Qiong-lin, ZHAO Xiao-feng, LIU Shao-wu, et al. A quantitative assessment method of gun propellant combustion progressivity based on closed bomb test [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(3): 71-74.
- [10] 豆磷脂酰胆碱的研究[J]. 高校化学工程学报 2006, 20(5): 685-690.
ZHANG Ying-ying, YANG Yi-wen, REN Qi-long, et al. Purification of soybean phosphatidylcholine by silica gel column chromatography [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(5): 685-690.
- [11] 周婕, 杜斌, 张振中, 等. 硅胶柱层析法纯化全苯异氰酸酯基- β -环糊精[J]. 应用化学, 2008, 25(5): 548-551.
ZHOU Jie, DU Bin, ZHANG Zhen-zhong. Separation of mono-6-N-allylamino-perphenylcarbamoylated β -cyclodextrin with silica gel [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(5): 548-551.
- [12] 尹芳华, 钟璟. 现代分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [13] 丁明玉. 现代分离方法与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] 王泽山, 韩盘铭, 张续柱. 火药实验方法[M]. 北京: 兵器工业部教材编审室, 1986.
- [15] 《发射药理化分析》编写组. 发射药理化分析(下册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.