

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.03.015

2,4-二硝基苯甲醚的离子色谱检测

吴思宇¹, 祝 巧¹, 薛 敏¹, 陈智群², 徐 敏², 贾 林², 王民昌², 林智辉³, 孟子晖¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

3. 中国兵器科学研究院, 北京 100089)

摘 要:为了测定含能化合物 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 样品中的痕量离子, 用离子色谱法对 DNAN 样品中的离子进行了定性和定量分析。结果表明, 用该方法检测出样品中的 8 种痕量离子, Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 质量浓度分别为 13.2348、70.4080、15.3270、83.2659、154.1580、156.4740、21.6544、210.3100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法具有快速检测和定量可靠的优点。

关键词:分析化学; 2,4-二硝基苯甲醚; DNAN; 离子色谱; 痕量分析

中图分类号: TJ55; O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2015)03-0078-04

Ion Detection of 2, 4-dinitroanisole by Ion Chromatography

WU Si-yu¹, ZHU Qiao¹, XUE Min¹, CHEN Zhi-qun², XU Min², JIA Lin², WANG Min-chang²,LIN Zhi-hui, MENG Zi-hui¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Academy of Chinese Weapon

Science, Beijing 100089, China)

Abstract: To determine the trace ions in energetic compound 2,4-dinitroanisole (DNAN) sample, the qualitative and quantitative analysis of ions in DNAN sample were performed by an ion chromatography method. Results show that the sample contains 8 kinds of ions of Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Their mass fractions are 13.2348, 70.4080, 15.3270, 83.2659, 154.1580, 156.4740, 21.6544, 210.3100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively. The method has the advantages of rapid detection and reliable quantification.

Key words: analytical chemistry; 2, 4-dinitroanisole; DNAN; ion chromatography; trace analysis

引 言

2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 是一种重要的化工原料, 具有撞击感度低和摩擦感度低等特性^[1], 被广泛用于染料中间体、杀虫卵剂和熔铸炸药^[2-6]。在第二次世界大战期间 DNAN 被用作 V-1 巡航导弹装药 Amato140 的主要组分^[7]。近年来, 关于 DNAN 的配方组成、熔铸特性、热性能、机械强度、作功能力以及生产废水的处理方法等引起了广泛关注^[8-10], 然而产品中因合成环节及反应釜带来的残余无机离子的检测研究报告较少。

单质炸药工业品精制后仍残存一些无机盐杂质, 影响单质炸药的稳定性, 阻碍其在弹药中的应

用。而常用的化学显色法在干扰物较多的情况下会出现定性结论不可靠。目前关于 DNAN 样品含量的检测通常使用 THz 光谱技术, 操作过程较为复杂, 需要大型设备和专业人员操作^[11]。本研究采用离子色谱法对 DNAN 样品中残留的离子进行定性和定量分析, 不仅可以在生产过程中控制其纯度, 还可为其生产工艺的改进提供参考。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

甲醇 (AR), 北京化工厂; DNAN (纯度大于 99%), 西安近代化学研究所; 实验用水为超纯水, RM-220 型艾科浦超纯水系统制得。

Dionex ICS 900 型离子色谱仪 (电导检测器)、

收稿日期: 2014-11-12; 修回日期: 2015-03-19

作者简介: 吴思宇 (1991-), 男, 硕士研究生, 从事分析化学研究。

通讯作者: 孟子晖 (1970-), 男, 教授, 博导, 从事含能材料的研究。

Dionex OnGuard II RP 型前处理柱, 戴安中国有限公司; BS224S 型科学天平, 精确度为 0.0001 g, 北京塞多利斯科学仪器有限公司; KH5200 型超声波清洗器, 昆山禾创超声仪器有限公司; MS3 basic 型漩涡混匀器, 德国 IKA 公司; SHB-III 型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司。

1.2 检测原理

利用被测物质的离子性进行分离和检测, 其主要填料为有机离子交换树脂, 以苯乙烯二乙烯苯共聚体为骨架, 在苯环上引入磺酸基, 形成强酸性阳离子交换树脂, 引入叔胺基而成的季胺型强碱性阴离子交换树脂, 此交换树脂具有大孔或薄壳型或多孔表面层型的物理结构, 以便于快速达到交换平衡。

1.3 离子色谱检测条件

阳离子分析条件: CSRS300_4 mm 抑制器(电流 70 mA); IonPac CS12A (250 mm × 5 mm) 分析柱, 柱温 30 °C; IonPac CG12A (50 mm × 5 mm) 保护柱; 淋洗液为 20 mol/L 甲基磺酸(MSA) 等梯度淋洗, 流速 1.0 mL/min, 进样 10 μL, 自循环模式。

阴离子分析条件: ASRS300_4 mm 抑制器(电流 70 mA); IonPac AS22 (250 mm × 5 mm) 分析柱, 柱温 30 °C; IonPac AG22 (50 mm × 5 mm) 保护柱; 淋洗液为 4.5 mmol/L 的 Na₂CO₃ 和 1.4 mmol/L 的 NaHCO₃ 混合液等梯度淋洗, 流速 1.0 mL/min, 进样 10 μL, 自循环模式。

1.4 标准溶液的配制

1.4.1 阴离子标准溶液的配制

分别配制质量浓度为 2485 μg/mL 的 F⁻, 2485 μg/mL 的 HCOO⁻, 500 μg/mL 的 Cl⁻, 1000 μg/mL 的 Br⁻, 500 μg/mL 的 NO₂⁻, 2496 μg/mL 的 PO₄³⁻, 1000 μg/mL 的 NO₃⁻, 1000 μg/mL 的 SO₄²⁻ 的标准水溶液, 取上述标准溶液各 5 mL 混合后定容至 100 mL 作为母液, 分别稀释 10、20、100、500 和 2500 倍, 得到标准阴离子系列水溶液。

1.4.2 阳离子标准溶液的配制

配制 Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg⁺ 和 Ca²⁺ 的标准水溶液, 质量浓度分别为 50、150、200、200、200 和 200 μg/mL, 取上述标准溶液各 5 mL 混合后定容至 100 mL 作为母液, 分别稀释 10、20、100、500、2500 倍, 得到标准阳离子系列水溶液。

1.5 样品前处理

称取 0.1000 g DNAN 于 10 mL 超纯水中, 涡旋振荡混匀, 3000 r/min 超声提取 30 min, 取上层清液依次经 0.22 μm 尼龙膜、OnGuard II RP 柱处

理, 弃去初始 3 mL 流出液, 收集剩余流出液进样分析。

2 结果与讨论

2.1 混合离子色谱及标准曲线检测

将不同浓度的阴、阳离子标准混合水溶液分别进样检测, 每次平行进样 3 次, 得到离子色谱图见图 1。

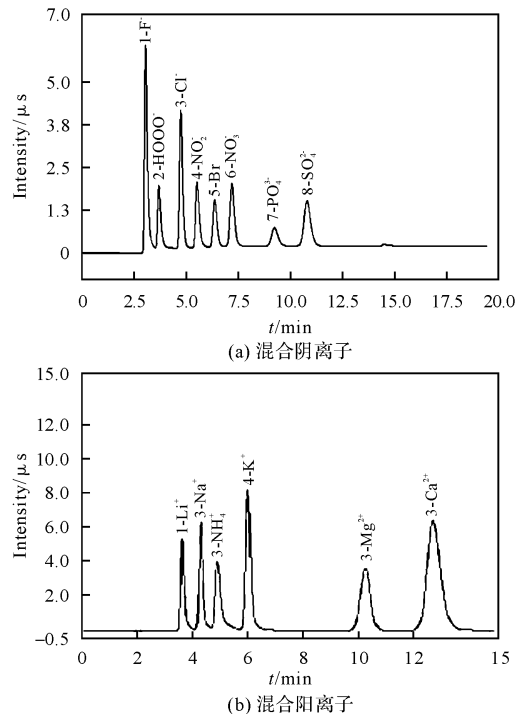


图 1 标准水溶液的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatograms of the standard aqueous solution

由图 1 可见, 阴离子 F⁻、HCOO⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 和阳离子 Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 都可在 15 min 内完成测定并达到基线分离。

为了消除实验用水中阴、阳离子对 DNAN 样品的影响, 取超纯水作为空白样品进行对照分析, 进样 3 次, 得到超纯水离子色谱图。

结果表明, 超纯水中未检测到阴、阳离子。以阴、阳离子质量浓度为自变量, 以其在色谱图中的峰面积为参变量作图, 对各点进行线性拟合得到各离子的标准曲线, 相关参数见表 1。

由表 1 可知, 上述离子保留时间相对偏差均为 0.01%, 漂移较小, 对这些离子进行定量分析, 具有较好的线性相关性和较高的准确度, 因此对离子定性、定量分析具有较高的可靠性。

表1 常见离子定量分析相关参数

Table 1 Quantitative analysis parameters of common ions

离子	$t_{\text{保留}}/\text{min}$	拟合曲线方程	$R/\%$	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$\delta/\%$	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$\sigma_r/\%$
Li^+	3.69	$y=0.3739x-0.04760$	99.96	0.001~2.5	0.046	0.001	0.01
Na^+	4.35	$y=0.1241x-0.03144$	99.94	0.003~7.5	0.007	0.002	0.01
NH_4^+	5.08	$y=0.0587x+0.01255$	99.96	0.004~10.0	0.015	0.001	0.01
Mg^{2+}	10.51	$y=0.2406x-0.11342$	99.97	0.004~10.0	0.113	0.010	0.01
Ca^{2+}	12.96	$y=0.1821x-0.06101$	99.97	0.004~10.0	0.207	0.010	0.01
Cl^-	5.09	$y=0.0734x-0.08789$	99.99	0.002~5	0.008	0.002	0.01
NO_3^-	7.51	$y=0.0394x-0.08140$	99.98	0.004~10.0	0.040	0.005	0.01
SO_4^{2-}	10.99	$y=0.0514x-0.07306$	99.98	0.004~10.0	0.011	0.002	0.01

注: $t_{\text{保留}}$ 为保留时间; R 为拟合曲线的相关系数; δ 为标准偏差;LOD为检测限; σ_r 为保留时间相对偏差。

2.2 DNAN 中阴阳离子的检测

DNAN 中阳离子和阴离子的色谱图见图 3,定量分析结果见表 2。

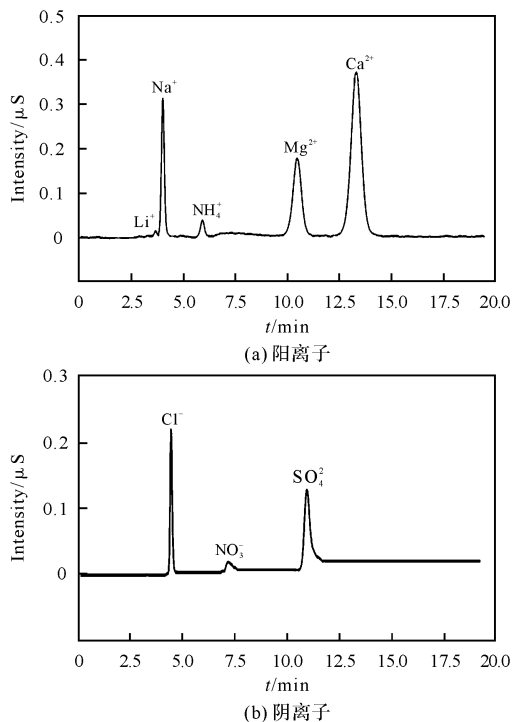


图3 DNAN 样品中阳离子和阴离子的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of cations and anions in DNAN sample

由图 3(a)可以看出,通过离子色谱能够检测出样品中的 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 阳离子。锂、钠、铵盐为可溶性盐,可用超纯水提取,而钙、镁盐可能以沉淀形式存在,可用不同浓度的甲基磺酸超声提取。

由图 3(b)可以看出,通过离子色谱能够检测出样品中的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子。氯化物、硝酸盐为可溶性盐,硫酸盐以沉淀形式存在,因此采用超纯水和甲基磺酸超声提取 DNAN 样品中的无机

离子。

将 DNAN 平行检测 12 次后,将色谱峰面积平均值带入表 1 公式中,计算得到对应的离子质量浓度(ρ)和相对标准偏差(ϵ),见表 2。

表2 DNAN 样品中阴阳离子检测结果

Table 1 Detection results of cations and anions in DNAN sample

离子	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$\epsilon/\%$
Li^+	13.2348	2.2
Na^+	70.4080	0.7
NH_4^+	15.3270	1.5
Mg^{2+}	83.2659	1.3
Ca^{2+}	154.1580	1.9
Cl^-	156.4740	0.4
NO_3^-	21.6544	0.6
SO_4^{2-}	210.3100	1.0

目前工业上通常采用氯苯在硝硫混酸作用下制取二硝基氯苯,再从甲醇和氢氧化钠混合液中制取 DNAN^[12-13]。由表 2 可知, DNAN 样品中含量较高的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 可能来源于氯苯硝化时使用的硝硫混酸^[14],含量较高的 Na^+ 来源于 NaOH 溶液,同时也产生 Cl^- ,尽管合成工艺中最终产品用 85℃ 热水逆流冲洗以除去以上无机物及二硝基苯酚,但是在本产品中,尚有无机离子残留。另外,检测结果显示, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量较高,可能来源于硬度较高的合成用水。 Li^+ 和 NH_4^+ 含量较低,已接近检测限,误差较大。

3 结 论

(1)采用离子色谱法,将 2,4-二硝基苯甲醚经超纯水和甲基磺酸前处理,以甲基磺酸等梯度淋洗阳离子,以碳酸钠和碳酸氢钠混合液淋洗阴离子抑制性电导检测,成功检测出 2,4-二硝基苯甲醚中痕

量离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。

(2)该离子色谱法具有测定时离子保留时间相对偏差小,且漂移较小的特点,对离子的定量分析具有较高的准确度和可靠性。

参考文献:

- [1] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78-80.
WANG Xin. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 78-80.
- [2] Doll W D, Hanks M J, Allred G A, et al. Reduced sensitivity melt-pourable TNT replacements: US, 0005988 [P]. 2003.
- [3] Doll W D, Hanks M J, Allred G A, et al. Reduced sensitivity melt-pourable tritonal replacements: US, 0140993 [P]. 2003.
- [4] Doll W D, Hanks M J, Highsmith T K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: US, 0146092 [P]. 2001.
- [5] 高杰, 焦建设, 王浩, 等. DNAN 基熔铸复合炸药的爆轰性能 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 26-28.
GAO Jie, JIAO Jian-she, WANG Hao, et al. Detonation properties of DNAN-based melt-cast composition explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(3): 26-28.
- [6] Davies P, Provatas A. Characterisation of 2,4-dinitroanisole, an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations, DSTO-TR-1964 [R]. Melbourne: Defence Science and Technology Organization, 1964.
- [7] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣, 等. DNAN 炸药的烤燃实验 [J]. 含能材料, 2009, 17(2): 183-186.
WANG Hong-xing, WANG Xiao-feng, LUO Yi-ming, et al. Cook-off test of DNAN explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(2): 183-186.
- [8] Dodd D E, McDougal J N. Recommendation of an occupational exposure level for PAX-21, AFRL-HE-WP-TR-2001-0103 [R]. Philadelphia: American Journal of Epidemiology, 2002.
- [9] Doll D W, Hanks M J, Highsmith T K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: US, 0129356 [P]. 2004.
- [10] Doll D W, Hanks M J, Highsmith T K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: US, 0230019 [P]. 2004.
- [11] 王高, 徐德刚, 姚建铨, 等. THz 光谱技术检测 DNAN 炸药含量的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(4): 886-889.
WANG Gao, XU De-gang, YAO Jian-quan. Research on detecting explosive content of 2,4-dinitroanisole based on THz spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(4): 886-889.
- [12] Schechter S, Haller H L. Colorimetric determination of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene as an impurity in 2,4-dinitroanisole [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1944, 16(5): 325-326.
- [13] Highsmith T K, Johnston H E. Continuous process for preparing alkoxy nitroarenes: US, 0133046 [P]. 2004.
- [14] 曹瑞军, 梅冬. 芳环上亲核取代反应-2,4-二硝基氯苯醚化的研究 [J]. 西安交通大学学报, 1994, 28(8): 7-11.
CAO Rui-jun, MEI Dong. The study of nucleophilic aromatic substitution reaction-study of the etherification of 2,4-dinitro-chloro-benzene [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1994, 28(8): 7-11.