

核磁共振法测定 RDX 标准物质中残余溶剂含量

徐 敏^① 张 皋 王民昌 齐珠钗 李 涛^a

(西安近代化学研究所 西安市 18 号信箱 44 分箱 710065)

^a(驻二〇六所军事代表室 西安市 710100)

摘 要 用核磁共振波谱技术对纯度标准物质黑索金(RDX)中残余溶剂进行了定性分析,确定了 RDX 标准物质中含有残余溶剂丙酮。同时采用核磁共振内标法和免称法,分别对丙酮含量进行了定量分析。平行测定 12 次,内标法测定结果和测定相对标准偏差分别为 0.0258% 和 2.27%;免称法测定结果和测定相对标准偏差分别为 0.0248% 和 2.26%。

关键词 核磁共振, 纯度标准物质, 黑索金, 丙酮。

中图分类号: T Q 560.72; O657.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)06-1171-05

1 前言

核磁共振波谱技术作为化学结构鉴定的有力工具已广泛应用于医药、化工、刑侦、生物等领域。核磁共振法用于含量测定早在 20 世纪 70 年代就有报道,该方法用于定量分析的基础是各化学环境中不同的质子吸收峰的面积只与所包含的质子数有关,不需引进任何校正因子就可直接根据各共振峰的积分值推算所代表的自旋核的数量^[1,2]。与其他分析方法相比,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^[3]。故核磁共振定量在混合组分的定性、定值中具有一定的优势。20 世纪 90 年代初,西安近代化学研究所齐珠钗提出了核载量(Nucleus-Carrying Mass, 简称为 NCM)的概念^[4,5],使其成为化合物结构的特征参数,而引入核载量的核磁共振定量公式更准确地体现了 NMR 定量的特点。

高威力炸药 RDX 需要研制纯度 $\geq 99.5\%$ 计量标准物质。对该计量标准物质进行定值可采用“杂质扣除”和化学分析两种不同原理的定值技术。其中“杂质扣除”定值技术中的残余溶剂又可由气相色谱与核磁共振氢谱(¹H NMR)两种不同原理的方法共同定值。本文用¹H NMR 技术确定了 RDX 计量标准物质的残余溶剂为丙酮,并采用引入 NCM 核磁共振定量公式的内标法和免称法对其进行定量分析,取得结果满意。其中免称法避免了称量误差。

2 试验部分

2.1 主要仪器与试剂

Bruker-AV 500 型超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司);

正相检测探头(BBO 多核宽带探头),直径= 5mm 样品管;

AL204 型电子天平(分度值 0.0001g,梅特勒-托利多公司)。

① 联系人, 电话: (029) 88291664(办); 手机: (0) 13991279590; E-mail: naturem in 2001@sohu.com

作者简介: 徐敏(1980—), 女, 西安市人, 助理工程师, 硕士研究生, 主要从事核磁方面研究。

收稿日期: 2007-08-17; 接受日期: 2007-09-12

在 45℃ 真空烘箱烘 4—6h, 采用重量法测量 10g 标准物质试样在 105℃, 2h 测量条件下失重量与水份测量结果相当, 因此认为残余溶剂可能是重结晶过程中残留在晶格内的溶剂。¹H NMR 数据显示残余溶剂为丙酮, 向核磁管中加入少量的丙酮后, 氢谱中残余溶剂峰增长(图 3), 由此证实了 RDX 纯度标准物质中残余溶剂为丙酮。

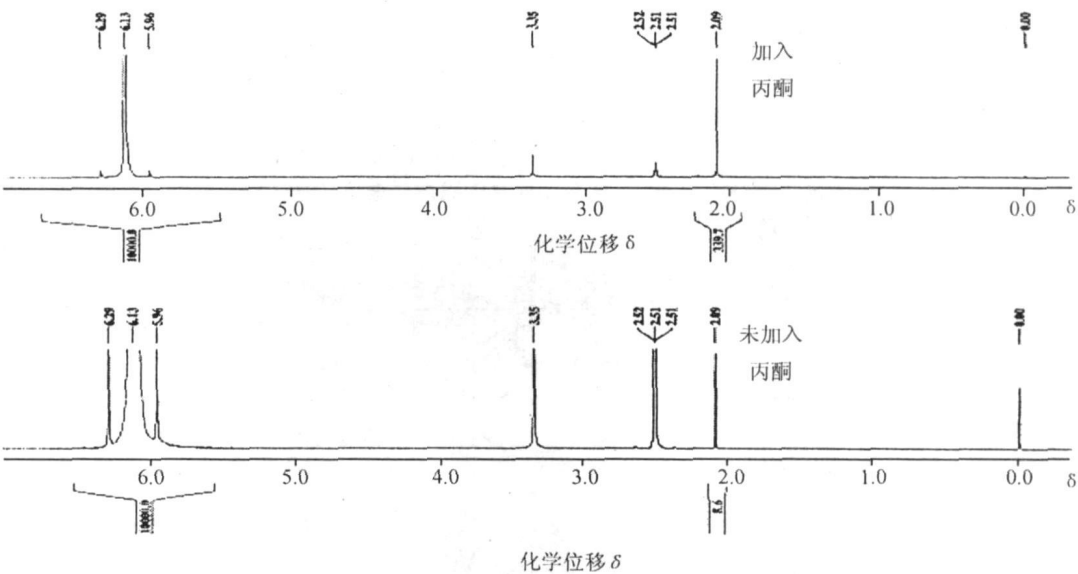


图 3 样品 RDX 加入少量丙酮前后¹H NMR 谱对照(DMSO-d₆, 25℃, 上图为加入丙酮后的图)

3. 2 残余溶剂定量分析

3. 2. 1 内标样选择

内标应具有较高的纯度; 含有多个质子, 并在 NMR 图谱中表现为尖锐单峰; 吸收峰与所测的样品峰之间应避免干扰^[1]。1, 1, 2, 2-四氯乙烷在二甲基亚砷中于 δ_H 6. 87 处有一单峰, 与 RDX 主峰强信号 δ_H 6. 10 相隔 0. 77ppm。丙酮的 NMR 特征峰于 δ_H 2. 04 处。因此使用 1, 1, 2, 2-四氯乙烷为内标, 其 NMR 特征峰不受 RDX 和丙酮信号的干扰。

3. 2. 2 内标法定量结果

NMR 定量分析是基于谱峰面积与共振核的数目成正比关系来计算各组分百分含量。本文引入核载量概念进行定量计算。

核载量^[4]指每个核携带质量。对¹H、¹³C、¹⁹F、³¹P 及 ¹¹B NMR 谱而言, 可定量的核都有统一的表达式, 某 *i* 核群的核载量 NC_{*i*} 是该核群的特性常数, 它等于化合物分子量 *M* 除以该核群核个数 *n* • α_{*v*}, 即

$$NC_i=\frac{M}{n\cdot\alpha_v}$$

(1)

(1) 式中 *n*——被测元素总个数, α_{*v*}——所研究核同位素丰度。

多组分系统中各组分含量计算公式为^[4]:

$$A_j=\frac{{}^1HC_i\times W_s\times I_1}{{}^1HC_s\times W_m\times I_s}\times 100\%$$

(2)

(2) 式中¹HC_{*i*}与¹HC_{*s*}——分别为标准峰与选测峰氢载量。其中¹HC_{*i*}= $\frac{M_s}{n_s\times\alpha_{H_i}}$; ¹HC_{*s*}= $\frac{M_i}{n_i\times\alpha_H}$

这里 $W_s(W_i)$ ——标准(求测)化合物称样量, $n_s(n_i)$ ——标准(选测)峰含氢(包括 ^1H 、 ^2H 等)个数, α_{H} —— ^1H 原子同位素丰度。

由(1)式可得, 内标样 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 氢载量 ^1HC = $\frac{167.848}{2 \times 0.99985} = 83.94$; 残余溶剂丙酮氢载量 ^1HC = $\frac{58.08}{6 \times 0.99985} = 9.68$ 。

设定 I_s 为 100, 平行配制 12 个样品进行测定, 每个样品平行测定 2 次, 由(2)式计算残余丙酮含量, 结果见表 1。

从表 1 计算得平均值 0.0258%; 测定相对标准偏差 RSD 为 2.27%。

表 1 NMR 法测定 RDX 中残余丙酮含量结果(内标法)

编号	样品量 $W_m(\text{mg})$	峰强度比 $(\frac{I_i}{I_s} \times 100)$	含量 (%)	编号	样品量 $W_m(\text{mg})$	峰强度比 $(\frac{I_i}{I_s} \times 100)$	含量 (%)
1	152.5	77.29	0.02594	13	143.6	70.96	0.02529
2	152.5	77.72	0.02609	14	143.6	73.13	0.02607
3	145.8	74.83	0.02627	15	147.4	76.52	0.02657
4	145.8	73.21	0.0257	16	147.4	76.37	0.02652
5	146.8	71.72	0.02501	17	147.2	71.90	0.025
6	146.8	76.15	0.02655	18	147.2	69.91	0.02431
7	143.6	70.18	0.02502	19	142.2	70.97	0.02555
8	143.6	72.73	0.02593	20	142.2	73.87	0.02659
9	141.2	70.05	0.02539	21	141.4	71.35	0.02583
10	141.2	71.09	0.02577	22	141.4	72.20	0.02614
11	147.8	74.13	0.02567	23	142.3	70.44	0.02534
12	147.8	75.81	0.02626	24	142.3	72.02	0.02591

3.2.3 免称法定量结果

众所周知, ^{13}C 天然丰度 $\alpha_{^{13}\text{C}} = 1.108\%$, 那么标准物质 RDX 的 $\delta_{\text{H}} 6.10$ 质子群中有 1.108% 的 ^1H 信号与 ^{13}C 耦合, 产生对称且等量(各 0.554%) 的左(δ_{H})、右(δ_{H}) ^{13}C 卫星峰。若以 ^{13}C 卫星峰为参比物, 计算残余溶剂的含量, 则由于标准物质纯度 $\geq 99.5\%$, 可认为(2)式中 $W_s \cong W_m$, 得到

$$A_j = \frac{\text{HC}_i \times I_i}{\text{HC}_s \times I_s} \times 100\% \tag{3}$$

由(1)式可得, ^{13}C 卫星峰氢载量 $^1\text{HC}^{\text{P}}$ = $\frac{222.1}{6 \times 0.99985 \times 0.01108 / 2} = 6682.7$ 。
设 RDX $\delta_{\text{H}} 6.10$ 处峰积分强度为 100, I_s 为左右两 ^{13}C 卫星峰积分强度的平均值, 平行配制 12 个样品进行测定, 每个样品平行测定 2 次, 由(3)式计算残余丙酮含量, 结果见表 2。

从表 2 计算得平均值为 0.0248; 相对标准偏差为 2.26%。

4 结论

与其他分析方法相比, NMR 方法测试的样品几乎无需制备, 具有简单、准确、专一性高和不破坏样品等优点。在标准物质内杂质含量测定中, 引入 NCM 的核磁共振定量公式可以得到内标法与免称法两个彼此独立的定量结果, 其中 ^{13}C 卫星峰的 ^1H 核载量应用是免称法的关键。与内标法相比, 免称法避免了称量误差, 使实验误差降到最低。同时, 免称法这种无需称量但能准确定量的优势, 也是其他方法所不及的。

表 2 NMR 法测定 RDX 中残余丙酮含量结果(免称法)

编号	峰强度 (I_d)	峰强度 (I_s)	含量 (%)	编号	峰强度 (I_d)	峰强度 (I_s)	含量 (%)
1	0. 1006	0. 5734	0. 02541	13	0. 0963	0. 5665	0. 02462
2	0. 1007	0. 5736	0. 02544	14	0. 0969	0. 5690	0. 02467
3	0. 0994	0. 5705	0. 02523	15	0. 0991	0. 5644	0. 02544
4	0. 0980	0. 5838	0. 02432	16	0. 1003	0. 5661	0. 02567
5	0. 0939	0. 5592	0. 02432	17	0. 0906	0. 5644	0. 02325
6	0. 0970	0. 5638	0. 02491	18	0. 0942	0. 5760	0. 02368
7	0. 0943	0. 5548	0. 02497	19	0. 0925	0. 5500	0. 02438
8	0. 0971	0. 5594	0. 02515	20	0. 0970	0. 5654	0. 02484
9	0. 0937	0. 5576	0. 02434	21	0. 0964	0. 5598	0. 02494
10	0. 0958	0. 5594	0. 02481	22	0. 0976	0. 5588	0. 02530
11	0. 0962	0. 5600	0. 02488	23	0. 0968	0. 5644	0. 02484
12	0. 0973	0. 5651	0. 02494	24	0. 0984	0. 5677	0. 02510

参考文献

[1] 胡敏, 胡昌勤, 刘文英. 核磁共振波谱法测定药物基准物质的绝对含量[J]. 分析化学, 2004, 32(4): 451—455.
[2] Popov A I. *Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry*[M]. New York: Basel, Hong Kong, 1990. 323—369.
[3] 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.
[4] 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.
[5] Qi Z C. Essential Quantitative Parameters in NMR Nucleus-Carrying Mass and Nuclear Particle Number[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36(15): 1271—1274.

Determination of the Remnant Solvent in Reference Material
of RDX by NMR

XU Min ZHANG Gao WANG Min-Chang QI Zhu-Chai LI Tao^a
(*X i'an Modern Chemistry Research Institute, X i'an 710065, P. R. China*)
a(*M ilitary Office of PLA Stationed at 206 Institute, X i'an 7101005, P. R. China*)

Abstract Qualitative analysis of remnant solvents in reference material of cyclotrimethyl-
enetritramine (RDX) was identified as acetone by NMR. The content of acetone was determined by
the internal reference method of NMR as 0. 0258% with relative standard deviation (RSD) of 2. 27%
($n= 12$). The content was also determined as 0. 0248% by the non-weighing method($n= 12$) with
the RSD of 2. 26% respectively.
Key words NMR, Reference Material, Cyclotrimethylenetrinitramine, Acetone.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊
(遴选) 数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者
均可直接上网查阅。网址:

http://www.periodicals.net.cn
http://www.wanfangdata.com.cn
http://gpsys.periodicals.net.cn
http://gps.chinajournal.net.cn