

NTO 纯度标准物质定值研究

徐 敏 陈智群 王民昌 张 鼐 温小燕 贾 林 梁 忆

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 为了对纯度标准物质 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)定值, 获得其纯度值和不确定度, 采用“杂质扣除法”对标准物质进行定值, 用化学分析法对定值结果进行验证。通过对定值过程的 A、B 类不确定度评定, 获得定值结果的不确定度。NTO 纯度标准物质的纯度值为 99.57%, 扩展不确定度 $U=0.02\% (k=2)$ 。

关键词 化学计量 NTO 标准物质 定值 不确定度

纯度标准物质可作为液相色谱、气相色谱等分析仪器的信号值转换为含量值的依据^[1], 是定量测定的重要标准之一, 因此提高标准物质定值的精度和溯源性是保障测试结果质量的重要环节, 也是化学计量学面临的任务。

NTO 作为一种新型的高能、耐热、钝感炸药, 其能量接近 RDX, 不敏感性与 TATB 相当, 已应用于不敏感弹药中。自 1966 年该化合物合成以来, 有关其合成、性能及应用等方面的研究受到了国内外普遍关注, 并得到广泛应用^[2-7], 以 NTO、RDX、TNT、金属粉、粘结剂为主要成分制成的塑料粘结炸药, 具有良好的加工性和低易损性, 已经应用于多种航弹。NTO 的铵盐和乙二胺盐, 可与硝酸铵形成低共熔物, 作为高能低易损分子间炸药组分。NTO 的金属盐还可用作微烟推进剂中的含能催化剂, 提高配方能量。

为获得可溯源和高精度的 NTO 的纯度值和不确定度, 笔者充分分析了 NTO 标准物质制备过程中的杂质并对其进行归类, 采用“杂质扣除法”对纯度进行定值, 并使用化学分析法对定值结果进行验证。

1 实验部分

1.1 主要试剂

冰乙酸、三乙胺、二甲基亚砜、甲醇: 均为色谱纯;

实验所用其它试剂均为分析纯;

NTO 纯度标准物质: 将 98% NTO 工业品经去离子水进行 3 次纯化得到, 火炸药一级计量站制备;

实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器和实验条件

根据标准物质中可能残存的杂质进行分类实验、定量分析。

(1) 无机及惰性杂质定值实验

标准物质中的无机及惰性杂质使用重量法定

值, 采用 GJB 772A - 1997《炸药分析试验法》中方法 105.1 溶剂不溶烘干法进行定值, 试样量 5 g(精确至 0.000 2 g)。

(2) 水分定值实验

标准物质中微量水分定值采用卡尔·费休滴定法, 在 787 KF Titrino 型滴定仪(配备 703 Ti Stand 滴定台、832 KF Thermoprep 卡氏加热炉, 瑞士万通公司)上进行, 试样量 5 g(精确至 0.000 2 g), 加热温度 180℃, 加热萃取时间 600 s。

(3) 残余溶剂定值实验

标准物质中残余溶剂二甲基亚砜(DMSO)的定值实验是在 3420 型气相色谱仪(北京分析仪器厂)上进行, DB-1 毛细管色谱柱(30 m × 2.5 mm, 0.25 μm), 柱温 80℃, 氢火焰离子化检测器(FID), 载气为高纯氮气。

(4) 有机杂质定值实验

标准物质中有机杂质定值实验采用 Varian 5000 型高效液相色谱仪(美国 Varian 公司), Agilent ODS C₁₈ 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为水-冰乙酸-三乙胺(体积比为 800:2:1), 流量为 1.0 mL/min, 柱箱温度 25℃, 紫外二极管阵列检测器, 215 nm 检测波长。

2 结果与讨论

杂质扣除法对纯度标准物质定值是较普遍的一级标准物质定值方法^[8]。为避免因杂质测定中漏检意外未知杂质造成结果偏离, 或纯度测定中精度较低的缺陷, 采用化学分析法对主体成分进行定量, 验证杂质扣除法定值结果。

通过研究标准物质合成与精制过程中可能存在的杂质, 将杂质归为 4 类: 无机及惰性杂质、水分、残余溶剂、有机杂质。通过测量标准物质中杂质的量,

换算出标准物质的纯度,按式(1)计算标准物质的纯度:

$$w = 100\% - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \quad (1)$$

式中: w ——标准物质的质量分数;

w_1 ——标准物质无机杂质质量分数;

w_2 ——标准物质中水分的质量分数;

w_3 ——标准物质中残余溶剂的质量分数;

w_4 ——标准物质中有机杂质的质量分数。

标准物质的不确定度包括统计因素引入的 A 类不确定度和非统计因素引入的 B 类不确定度。

2.1 NTO 标准物质中无机及惰性杂质定值及不确定度分析

使用重量法测定的无机及惰性杂质含量按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (2)$$

式中: m_1 ——坩埚与提取后的无机及惰性杂质质量,g;

m_2 ——坩埚质量,g;

m ——试样质量,g。

由式(2)推导出无机及惰性杂质含量定值的 B 类相对不确定度按式(3)计算:

$$\frac{\sqrt{u(w_1)}}{w_1} = \frac{\sqrt{u(m_1 - m_2)}}{m_1 - m_2} + \frac{\sqrt{u(m)}}{m} \quad (3)$$

NTO 纯度标准物质中无机及惰性杂质含量平均值为 $w_1 = 0.030\%$,A 类不确定度为 $u_{1A} = 1.32 \times 10^{-5}$ g/g,重量法测定引入得 B 类不确定度为: $u_{1B} = 2.69 \times 10^{-5}$ g/g,定值结果见表 1。

表 1 NTO 标准物质中无机杂质定值结果 %

测定值						平均值
0.024	0.028	0.032	0.028	0.024	0.025	
0.024	0.024	0.030	0.030	0.030	0.032	0.030
0.035	0.025	0.035	0.025	0.045	0.035	

2.2 NTO 标准物质中水分定值及不确定度分析

卡尔·费休滴定法测定样品中的水分含量是根据滴定过程中消耗的卡氏试剂的量按式(4)计算:

$$w_2 = \frac{VT}{1000m} \times 100\% \quad (4)$$

式中: V ——消耗的卡尔·费休试剂的体积,L;

T ——卡尔·费休试剂的滴定度,g/mL;

m ——试样质量,g。

测量过程中由体积读数、滴定液、称样量引入的 B 类不确定度按式(5)计算:

$$\frac{\sqrt{u(w_2)}}{w_2} = \frac{\sqrt{u(V)}}{V} + \frac{\sqrt{u(T)}}{T} + \frac{\sqrt{u(m)}}{m} \quad (5)$$

NTO 标准物质中微量水分平均值为 $w_2 = 0.030\%$,A 类不确定度为 $u_{2A} = 2.75 \times 10^{-6}$ g/g,NTO 中微量水分量值以 0.030% 计算时的水分测量 B 类不确定度为 $u_{2B} = 3.15 \times 10^{-6}$ g/g,定值结果见表 2。

表 2 NTO 标准物质中水分定值结果 %

测定值						平均值
0.0301	0.0314	0.0306	0.0284	0.0301		
0.0310	0.0294	0.0298	0.0269	0.0312		0.030
0.0292	0.0290	0.0314	0.0317	0.0314		
0.0290	0.0302	0.0304	0.0289	0.0294		

2.3 NTO 标准物质中残余溶剂的定值及不确定度分析

标准物质中残余溶剂的定值采用气相色谱法,按式(6)计算:

$$w_3 = \frac{Am_s}{A_s m} \quad (6)$$

式中: A ——标准物质试样中残余溶剂的峰面积, $\mu V \cdot s$;

A_s ——工作标准试样的峰面积, $\mu V \cdot s$;

m_s ——工作标准试样的质量,g;

m ——标准物质试样的质量,g。

根据式(6),B 类不确定度按式(7)计算:

$$\frac{\sqrt{u(w_3)}}{w_3} = \frac{\sqrt{u(A)}}{A} + \frac{\sqrt{u(A_s)}}{A_s} + \frac{\sqrt{u(m_s)}}{m_s} + \frac{\sqrt{u(m)}}{m} \quad (7)$$

NTO 中残余溶剂 DMSO 含量平均值为 $w_3 = 0.002\%$,残余溶剂定值的 A 类不确定度为 $u_{3A} = 3.58 \times 10^{-6}$ g/g,NTO 中残余溶剂量值以 0.002% 计算时,B 类不确定度为 $u_{3B} = 2.12 \times 10^{-5}$ g/g,定值结果见表 3。

表 3 NTO 标准物质中残余溶剂 DMSO 定值结果 %

测定值			平均值
0.0015	0.0036	0.0029	
0.0032	0.0025	0.0015	0.002

2.4 NTO 标准物质中有机杂质定值及不确定度分析

通过 HPLC-MS 联用技术,确定了 NTO 的有机杂质为 1,2,4-三唑-5-酮(TO)。TO 是具有紫外吸收的强极性有机物,因此可以使用高精度液相色谱进行定值分析。使用标准物质精制过程中的重结晶母液作原材料,采用液相色谱制备技术制备 NTO 中

的有机杂质 TO, 并使用电子纯甲醇精制获得定值用参比标准物质 TO(纯度 99.50%, 不确定度以 1.00×10^{-5} g/g 计算)。

标准物质中的有机杂质按式(8)计算:

$$w_4 = \frac{A_i m_s}{A_s m} \quad (8)$$

式中: A_i —标准物质中 i 组分杂质的峰面积,

$\mu\text{A} \cdot \text{s}$;

A_s —参比物质的峰面积, $\mu\text{A} \cdot \text{s}$;

m_s —参比物质的质量, g;

m —标准物质的质量, g。

根据式(8), B类不确定度函数式按(9)计算:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(w_4)}{\partial w_4}^2 &= \frac{\partial u(A_i)}{\partial A_i}^2 + \frac{\partial u(A_s)}{\partial A_s}^2 + \\ &\quad \frac{\partial u(m_s)}{\partial m_s}^2 + \frac{\partial u(m)}{\partial m}^2 \end{aligned} \quad (9)$$

NTO 中有机杂质 TO 含量平均值为 $w_4 = 0.365\%$, A类不确定度为 $u_{4A} = 6.36 \times 10^{-5}$ g/g, B类不确定度为 $u_{4B} = 1.70 \times 10^{-6}$ g/g, 定值结果见表 4。

表 4 NTO 标准物质中有机杂质定值结果 %

测定值					平均值
0.3860	0.3819	0.3481	0.3643	0.3906	
0.3457	0.3793	0.3505	0.3431		0.365

合成不确定度为: $u_c^2 = u_{1A}^2 + u_{2A}^2 + u_{3A}^2 + u_{4A}^2 + u_{1B}^2 + u_{2B}^2 + u_{3B}^2 + u_{4B}^2$ 。NTO 标准物质杂质扣除法定值结果见表 5。

表 5 NTO 标准物质杂质扣除法定值结果

项目	测量值/%	A类不确定度/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	B类不确定度/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
无机杂质	0.030	1.32×10^{-5}	2.69×10^{-5}
水分	0.030	2.75×10^{-6}	3.15×10^{-6}
溶剂	0.002	3.58×10^{-6}	2.12×10^{-5}
有机杂质	0.365	6.36×10^{-5}	1.70×10^{-6}
NTO	99.57	合成不确定度: $u_c = 7.36 \times 10^{-5}$	

由表 5 可知, NTO 标准物质纯度为 99.57%。扩展不确定度 $U = ku_e = 0.02\% (k=2)$ 。

2.5 “电位滴定法”验证

精制后的 NTO 纯度标准物质不含酸性、碱性杂质, 但 NTO 化学结构中 4 位上的 N—H 具有强烈的酸性 ($pK_a = 3.76$), 且 NTO 溶于水, 可以使用酸碱滴定法对主体成分含量进行测定。采用氢氧化钠溶液滴定, NTO 标准物质纯度为 99.57%, 实验标准偏差 $s_A = 2.1 \times 10^{-4}$ g/g ($n = 30$), 说明杂质扣除法定值准确。

3 结论

(1) 采用杂质扣除法对 NTO 纯度标准物质进行定值, 并分析了定值中的不确定度, 获得的纯度值为 $99.57\% \pm 0.02\% (k=2)$ 。

(2) 通过化学分析法验证了杂质扣除法定值结果的合理性。

参考文献

- [1] 李红梅, 刘菲, 李孟婉. 标准物质及其在分析化学中的应用 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [2] Chipen G I, Bokalder R P, Grinshtain V Y. 1, 2, 4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1966, 2(1): 110–116.
- [3] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one, a less sensitive explosive [J]. Journal of Energetic Materials, 1987 (5): 27–33.
- [4] Ciller Cortes Juan, Antoniomendez Perez. Method for producing 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTE): ES, WO1993013080 [P]. 1993-07-08.
- [5] 李加荣. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮的一锅合成 [J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(4): 518–519.
- [6] Kayser Eleonore G. Recrystallization of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one from dimethylsulfoxide and methylene chloride: US, H000990 [P]. 1991-11-05.
- [7] 熊贤锋, 王晓峰, 王亲会. 含 NTO 的 TNT 基熔铸炸药研究 [J]. 含能材料, 2001, 9 (2): 70–72.
- [8] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用 [M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2003.

QUANTIFICATION OF PURITY REFERENCE MATERIAL NTO

Xu Min, Chen Zhiqun, Wang Minchang, Zhang Gao, Wen Xiaoyan, Jia Lin, Liang Yi

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

ABSTRACT The purity reference material 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) was analyzed by the method of impurity deduction in order to acquire the purity and uncertainty. The purity was validated by potentiometric titration. The uncertainty of certification was evaluated. The purity and expanded uncertainty of NTO were 99.57% and 0.02% ($k=2$) respectively.

KEYWORDS chemical meterage, NTO, reference material, quantification, uncertainty