

现场制备的起爆炸药 (EIS) 的结构剖析

徐 溢* 唐守渊 蔡绍银

(重庆大学环境与化学化工学院 重庆 400044)

关键词 起爆炸药, 现场制备, 组成及结构剖析

中图分类号: O655.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002) 05-0480-03

起爆炸药的种类很多^[1], 其中斯蒂酚酸铅 (2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅 (THPC)) 与四氮烯的混合物对针刺敏感, 故常用作火帽中无锈蚀击发药代替雷管的主要成分或针刺雷管的副药。对于它的研究, 无疑将对我国的国防事业、矿山开采及其它爆破工程都有重大意义^[2]。欧美许多化学家曾作过很多工作^[3, 4], 我国兵工系统也试验出了一种极为简便的斯蒂酚酸铅制备方法, 把斯蒂酚酸 (TNR) 和 PbO 按比例干混, 然后加入一定量的水, 现场制备出所需的斯蒂酚酸铅起爆炸药。该工艺克服了传统工艺生产的不安全因素, 消除了各种环境污染, 降低了生产成本。因为斯蒂酚酸铅的结构和稳定性随介质的酸碱性变化而变化, 使其可能结构相当多^[5], 这给结构剖析带来了困难。对 EIS 的结构剖析目前尚未有成熟的方法^[6]。本文针对重庆长江电工厂现场制备的斯蒂酚酸铅起爆炸药样品, 首先采用特种溶剂分离提纯, 以消解后凯式定氮法和电质量法对提纯产物组成进行测定, 再用红外光谱、质谱和 X 射线衍射分析法对其结构进行深入剖析, 得出产物 EIS 的结构, 并进一步分析论证新工艺的效果和特征。

TNR (2, 4, 6-三硝基间苯二酚)、PbO (重庆长江电工厂)、丙酮、苯、甘油 (重庆化学试剂总厂), 所有试剂均为分析纯。

称取 0.200 0 g PbO 及 0.240 0 g TNR 于离心试管中加水制成起爆炸药。在自制的 EIS 干样中, 加入甘油 20 mL, 在 80℃ 沙浴上加热 10 min, 并不断搅拌。然后提高温度至 130℃, 立即取出样品离心分离, 吸出上层甘油, 如此重复操作 3~4 次, 在吸出的甘油中加入等体积的蒸馏水, 此时出现沉淀, 过滤后把沉淀用红外灯烘干, 即得纯的斯蒂酚酸铅。

按常规消解测氮和电质量法分别对产物 EIS 中 TNR²⁻ 和 Pb²⁺ 的含量进行测定。

常温下在 SDX-FTIR 红外光谱仪上, 用 KBr 压片法, 分别对 PbO、TNR、TNR 与 PbO 干混物、原工艺制备的中性斯蒂酚酸铅、新工艺制备的斯蒂酚酸铅及甘油提纯后的 EIS 进行了红外光谱分析, 测量波数范围为 4 600~400 cm⁻¹, 扫描次数 60 次, 分辨率 4 cm⁻¹。

采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪分析新工艺自制经甘油纯化的 EIS 试样。仪器参数为: 走纸速度 20 mm/min; 测量速度 4°/min; 时间常数 0.5; 狭缝宽度 1°、1°、3°; 扫描范围 5°~60°; 工作电压 35 kV; 电流 30 A; Cu 靶。

KYKYQP-1000A 型色质联用仪分析新工艺自制的 EIS 试样 (过量的 TNR 已被除去)。扫描速度: 9 次/s; IS 温度: 300℃; DI 温度: 110℃。

结果与讨论

以水、乙醇、丙酮、苯和甘油为溶剂对 TNR、PbO、中性斯蒂酚酸铅、碱性斯蒂酚酸铅进行溶解度实验, 实验结果见表 1。因 TNR 和 EIS 溶解度小, 水不能作为分离溶剂; 4 次溶出的 TNR 总量远远小于制备起爆炸药中 TNR 过剩量, 因此丙酮和苯不适宜作分离溶剂; 而表中数据显示采用甘油作为分离溶剂最佳, 其既能溶解 TNR, 又能溶解斯蒂酚酸铅, 且 PbO 不溶可达到分离 PbO 的目的。加水稀释后, 斯蒂酚酸铅又可以从甘油中析出, TNR 留在甘油中, 这样就可以提纯斯蒂酚酸铅。

表 1 体系各组分溶解度实验
Table 1 Solubility of the components in EIS system

	Water		Benzene		Acetone		Ethanol		Glycerin	
	Solubility / (g° L ⁻¹)	Temp. / °C	Solubility / (g° L ⁻¹)	Temp. / °C	Solubility / (g° L ⁻¹)	Temp. / °C	Solubility / (g° L ⁻¹)	Temp. / °C	Solubility / (g° L ⁻¹)	Temp. / °C
TNR	0.64	20	4.5~4.7	5~68	31.31	17	6.22	17	>2	80
PbO	insoluble	20	1.4×10 ⁻⁵	20	3.7×10 ⁻⁵	20	2.2×10 ⁻⁵	20	insoluble	80
THPC	0.04	20	1.6×10 ⁻⁵	20	2.0×10 ⁻⁴	20	7.5×10 ⁻²	20	>4	80
THPC-OH	0.06	20	1.7×10 ⁻⁴	20	4.8×10 ⁻⁴	20	8.0×10 ⁻⁵	20	>6	80

TNR trinitroresorcinol; THPC Pb styphinate; THPC-OH alkali Pb-styphinate.

对上述甘油提纯得到的斯蒂酚酸铅产物分别以消解后凯式定氮法和电质量法进行氮和铅的测定. 测定结果表明, 每个斯蒂酚酸铅分子中 Pb^{2+} 与 TNR^{2-} 的物质的量比为 2, 即 1 个 TNR^{2-} 与 2 个 Pb^{2+} 结合.

PbO 与 TNR 在一定条件下制取斯蒂酚酸铅的反应过程中, TNR 的苯环和硝基红外特征吸收一般未发生变化或峰位只有很小的位移, 但是苯环上的羟基易发生变化. 图 1b 为 TNR 纯品的红外吸收谱图, 图 1c 为 PbO 与 TNR 干混后的红外光谱图, 该图几乎是图 1a 与图 1b 的叠加, 表明 PbO 与 TNR 干混时几乎没有化学反应发生; 图 1d 为新工艺未分离制备的斯蒂酚酸铅, 与图 1b 比较, $3\,656.6\,\text{cm}^{-1}$ 处的游离羟基峰消失, $3\,205.5\,\text{cm}^{-1}$ 和 $3\,123.4\,\text{cm}^{-1}$ 的宽峰消失, 而在 $3\,500\,\text{cm}^{-1}$ 左右出现一宽峰, $1\,080.9\,\text{cm}^{-1}$ 峰向高波数位移至 $1\,097.3\,\text{cm}^{-1}$, 表明新工艺在 PbO 和 TNR 混合物中加水后, 反应产物中游离和缔合羟基发生明显变化, 确实发生了化学反应. 图 1e 和图 1f 分别是中性斯蒂酚酸铅 THPC 和新工艺 EIS 经甘油提纯再真空干燥得到的纯 EIS 谱图. 两图的苯环和环上的硝基 ($1\,345\,\text{cm}^{-1}$) 特征峰位均未发生变化, 而游离羟基特征吸收峰消失以及 $1\,097\,\text{cm}^{-1}$ 处羟基 $\text{C}-\text{O}$ 峰的减弱, 表明苯环上羟基的 H 均被 Pb^{2+} 所取代, 但产物是碱式盐或中性盐有待其它方法来证实.

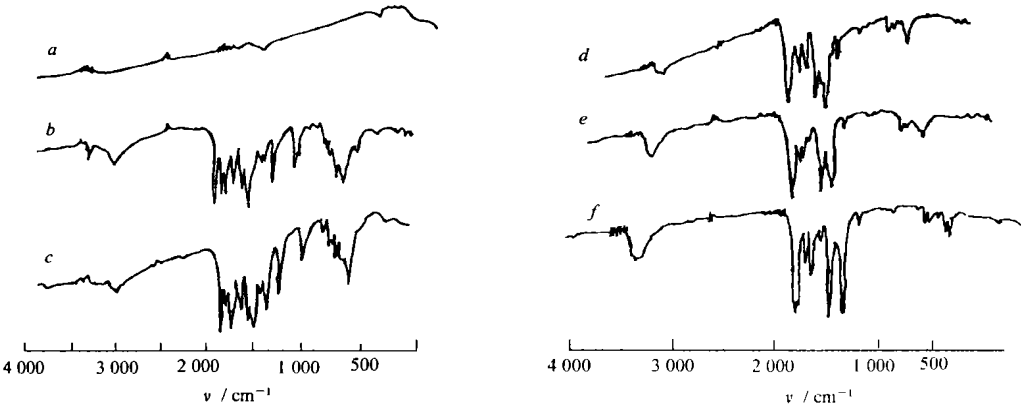


图 1 红外光谱图

Fig. 1 IR spectra

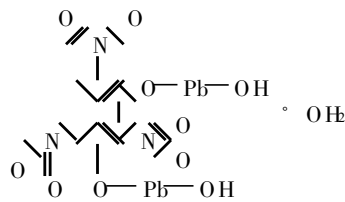
a. PbO ; b. TNR ; c. $\text{PbO} + \text{TNR}$; d. crude EIS ;

e. neutral THPC after extraction by glycerin; f. EIS after extraction by glycerin

以 X 射线衍射法分析斯蒂酚酸铅碱式盐和中性盐, 分别和卡片号为 23-1753 及 23-1757 的 AST 标准卡片对照表明, 新法制得的 EIS 在未分离的情况下, 经长期放置后, 既有碱式斯蒂酚酸铅, 同时也含有部分中性斯蒂酚酸铅. 此结论说明新工艺合成的 EIS 在有过量的 TNR 的存在下, 经长期存放会有中性盐生成. 新工艺合成的未放置 EIS 经甘油提纯后, 其 X 射线衍射结果与卡片号为 23-1753 的 AST 标准卡片所对应的碱式斯蒂酚酸铅的一致.

质谱图表明, 在 710 处出现一个较强的分子离子峰, 692 为该分子失去 1 分子的 H_2O 后所得的质谱峰. 故该物质的分子量为 710 . 质谱图中的基峰为 18 , 此即 H_2O 吸收峰. 由图谱的其它数据及前述方法

联合推断出新工艺合成的 EIS首先是生成碱式斯蒂酚酸铅,其结构如下所示. 该物质经过分离提纯后比较稳定,但是在过量 TNR存在下,会向中性斯蒂酚酸铅缓慢转化,从碱式盐和中性盐的爆炸力来看,中性盐 (1 883 J/mol)比碱式盐 (1 372 J/mol)要大,与厂方提供的数据吻合.



Structure formula of EIS

参 考 文 献

1 LAO Yun-Liang(劳允亮), HUANG Hao-Chuan(黄浩川). Science of Detonation, Chapt. 4(起爆药学,第 4章) [M]. Beijing(北京): National Defence Industry Press(国防工业出版社), 1980

2 ZHANG Li-Hua(张丽华), WANG Ze-Shan(王泽山). Chin J Explosives Propellants(火炸药学报) [J], 1998, 1: 47

3 Urs V S. EP Appl 47 406, 1982

4 Dasse G. Fr Demande 2 556 338, 1985

5 Pierce-Butter M A. Acta Crystallogr, Sect C, Cryst Struct Commum [J], 1984, C40(1): 63

6 Jehuda Y, Shmuel Z. Modern Methods and Application in Analysis of Explosive [M]. New York Pergamon Press, 1993: 66

Structure Analysis of Detonating Explosive EIS Prepared In-situ

XU Yi*, TANG Shou-Yuan, CAI Shao-Yin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The in-situ synthesized detonating explosive (EIS) was separated and purified by certain solvents. The structure and composition of EIS were investigated by chemical analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis and mass spectroscopy. The mechanism of the synthesis was briefly discussed.

Keywords detonating explosive, in-situ synthesis, structure analysis