

# 纯度标准物质 HMX 的制备及均匀性检验

黄新萍, 张 皋, 周 诚, 陈智群, 周彦水, 付霞云

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**以工业特级品 HMX 为基体,研究了 HMX 的纯化工艺,制备出军用纯度标准物质 HMX。考察了用不同溶剂重结晶对 HMX 纯度的影响,选择用两种重结晶方法、分三步操作纯化 HMX:首先用二甲基亚砜作溶剂,80℃溶解 HMX,趁热过滤除去无机杂质和机械杂质后,用溶剂-非溶剂沉淀技术使 HMX 结晶析出;第二步以乙腈为溶剂重结晶纯化 HMX,HMX 的纯度达到 99.60%以上;最后用 MOS 级无水乙醇煮洗,进一步去除有机杂质和溶剂残留。液相色谱分析、X 射线粉末衍射分析和均匀性研究结果表明,所制备的纯度标准物质 HMX 纯度不小于 99.70%,晶型为  $\beta$  型并且均匀性良好。

**关键词:**应用化学;标准物质;HMX;重结晶;均匀性

中图分类号:TJ55;TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)03-0026-04

## Preparation of Certified Reference Material of HMX and Study on its Homogeneity

HUANG Xin-ping, ZHANG Gao, ZHOU Cheng, CHEN Zhi-qun, ZHOU Yan-shui, FU Xia-yun

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

**Abstract:** Technology on purification of HMX was studied with the industrial special-class product as primary substance, and the certified reference material of HMX prepared. The effect of recrystallizing with different solvents on purity of HMX was studied. Two kinds of recrystallization method and three steps operation respectively were selected to purify HMX: firstly, HMX was solvated in 80℃ with potassium permanganate, heat-filtered to remove inorganic and mechanical impurities, and separated out the HMX crystals by solvent-nonsolvent precipitation technique. Secondly, the HMX crystals were recrystallized by acetonitrile as solvent to effectively remove organic impurities RDX etc., making the HMX purity above 99.60%. Thirdly, the HMX crystals were boiled with MOS anhydrous alcohol to remove further organic impurities and solvent remainder. The results by HPLC and X-ray powder diffraction analysis show that the purity of the certified reference material of HMX is equal or above 99.70%, the crystal is  $\beta$  phase with good homogeneity.

**Key words:** applied chemistry; certified reference material; HMX; recrystallization; homogeneity

## 引 言

随着武器对精确打击要求的提高,作为武器毁伤重要基础的单质炸药质量显得尤其重要。而作为单质炸药质量检验的关键计量基础——单质炸药纯度标准物质就成为满足质量控制的重要计量标准器。HMX 是目前已使用的能量水平较高、综合性能较好的单质猛炸药<sup>[1]</sup>,主要用于推进剂、PBX 和浆

状炸药等的高能组分<sup>[2-3]</sup>。20 世纪 70 年代,国内 HMX 的合成技术已趋成熟并定型工业化生产,但没有 HMX 的军用纯度标准物质作为纯度测量时的标定。随着科技水平的迅猛发展,分析仪器也发生着日新月异的进步,军用纯度标准物质的制备和定值已成为可行的和迫在眉睫的工作。

本研究选取 HMX 工业特级品<sup>[4]</sup>作为纯度标准物质制备的基体,通过分析 HMX 中可能存在的杂质,设计 HMX 标准物质纯化技术途径,制备出纯度

收稿日期:2006-12-11; 修回日期:2006-12-28

基金项目:国防科技工业计量项目(092005A001)

作者简介:黄新萍(1964—),女,高级工程师,从事高能量密度材料研制。

不小于 99.70% 的 HMX,并测定了其均匀性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

HMX,工业特级;二甲基亚砷(DMSO),分析纯;乙腈,分析纯;无水乙醇,电子(MOS)级。

### 1.2 测试仪器

液相色谱为 Varian5000 型(美国 Varian 公司),带有阵列检测器,色谱柱为 C18 柱,流动相为甲醇、乙腈和水,体积比为 28:12:60,流量 1.6 mL/min;X 射线粉末衍射仪为 D/MAX-2400 型(日本理学)。

### 1.3 实验操作

#### 1.3.1 制备工艺

标准物质基体的选择:选择醋酐法定型工艺生产的 HMX 工业特级品作为基体,使纯度量值具有代表性。

初步精制:在 3000 mL 三口烧瓶中加入 HMX 1400 g、DMSO 1600 mL,启动搅拌器并用水浴加热,80 °C 全部溶解后,保温搅拌 30 min,趁热过滤。将滤液倒入 5000 mL 三口烧瓶中,搅拌下慢慢加入二次蒸馏水 1600 mL,然后缓慢降温。25 °C 时过滤,滤饼抽干后,分别用二次蒸馏水、MOS 级无水乙醇洗涤。将产品在 50 °C 下烘 24 h,得精制产品 1391 g,产率为 99.4%。取样分析,编号为 DMSO 精制 HMX。

二次精制:在 5000 mL 三口烧瓶中加入经 DMSO 精制的 HMX 200 g、乙腈 3400 mL,启动搅拌器,水浴加热,82 °C 全部溶解后,回流 30 min,然后缓慢降温。5 °C 时过滤,滤饼抽干后 50 °C 下烘 24 h,得精制产品 163 g,产率为 81.5%。共精制 7 批,分别取样分析,编号为乙腈精制 HMX-1~乙腈精制 HMX-7。

驱除溶剂:在 5000 mL 三口烧瓶中加入经乙腈精制的 HMX 1123 g、MOS 级无水乙醇 2200 mL,启动搅拌器,水浴加热,75~80 °C 回流 30 min,然后缓慢降温。30 °C 时过滤,滤饼抽干后,在 50 °C 下烘 24 h,得精制产品 1122 g,产率为 99.9%。取样分析,编号为 MOS 乙醇精制 HMX。

#### 1.3.2 均匀性检验

样品抽取:按照标准物质制备均匀性检验单元数抽取规则,针对粉末状物质特性,分装时在盛放样品的容器中分上、中、下不同部位取出 20 个供均匀性检验的单元。

均匀性检验测定及评价:抽取的均匀性检验单元在相同液相色谱条件下进行 3 次重复性测量,并对其进行 F 检验,评价标准物质的均匀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准物质制备工艺

HMX 工业特级品是采用醋酐法两段法工艺生产的  $\beta$ -HMX,可能存在的杂质有:无机惰性杂质、有机杂质、残余水分和溶剂、机械杂质。据文献<sup>[5]</sup>报道,乌洛托品在醋酐法硝解系统最后的稳定产物主要有 4 种,即环状的甲撑基硝酸胺 RDX、HMX 和直链的甲撑基硝酸胺 BSX(1,7-二乙酰氧基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷)、AcAn(1,9-二乙酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷),其中 BSX 和 AcAn 经过热解工序已基本除去。反相液相色谱(归一化法)分析显示,工业品 HMX 含有质量分数为 99.54% 的 HMX、0.31% 的 RDX 和 0.15% 的其他有机杂质。

为此,设计了用两种重结晶方法、分 3 步操作的工业品 HMX 纯化实验方案:第一步采用热过滤方法除去无机惰性杂质和机械杂质;第二步采用溶剂重结晶法除去有机杂质;第三步采用 MOS 级试剂煮洗,进一步除去有机杂质和溶剂残留,可充分保证产品的均匀性。因此,HMX 重结晶纯化研究的重点在于找出合适的重结晶溶剂和纯化方法。

#### 2.1.1 HMX 热过滤溶剂和重结晶方法的选择

HMX 有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\delta$  4 种晶型,晶型之间可通过加热或在一定溶剂中经过一定时间实现相互转化。 $\beta$ -HMX 在室温下稳定,而其他晶型在高温下处于稳定状态。因此,在对工业品 HMX 重结晶纯化过程中,温度不能过高。由于热过滤操作要求溶剂不易挥发且对 HMX 溶解度大,因此,选择二甲基亚砷(DMSO)作热过滤溶剂,80 °C 溶解后热过滤,再用溶剂-非溶剂沉淀技术使 HMX 析出结晶。此方法能有效除去机械杂质和无机惰性杂质,操作简便,溶剂用量少,产率高(大于 98%),产品的流散性好,X 射线粉末衍射分析为  $\beta$  晶型。

#### 2.1.2 HMX 重结晶溶剂的选择

分别用丙酮、环己酮、乙腈作重结晶溶剂,采用不同的降温方法,对工业品 HMX 进行纯化,结果如表 1 所示。

表 1 数据表明:(1)用丙酮和环己酮作重结晶溶剂,HMX 的纯度反而降低,这是因为当温度降低时,杂质 RDX 在丙酮和环己酮中的析晶速度比 HMX 快;(2)HMX 在溶剂中加热全部溶解后,通过缓慢降温和快速降温两种方法对比可见,降温速度越快,杂质 RDX 的析晶速度越快;(3)用乙腈作溶剂重结晶纯化 HMX,能有效除去 RDX 等有机杂

质, HMX 的纯度明显提高, 并且精制温度低(80℃), 产率高。由于乙腈毒性较大, 操作时应做好防护工作; (4) 经乙腈二次重结晶后, HMX 的纯度可达到 99.76%, 但考虑到乙腈的毒性及对 HMX 的溶解度较低, 二次重结晶会增大工作量和对操作人员身体损害, 因此, 选用以 MOS 级无水乙醇煮洗代替乙腈二次重结晶; (5) DMSO 对去除 RDX 等有机杂质作用不大。

表 1 工业品 HMX 重结晶实验结果

Table 1 Results of recrystallized test of industrial products HMX

| 序号 | 重结晶溶剂             | 降温方法 | 产率/% | 纯度 <sup>①</sup> /% | 晶型 <sup>②</sup> |
|----|-------------------|------|------|--------------------|-----------------|
| 0  | 空白                |      |      | 99.54              | β型              |
| 1  | DMSO              | 缓慢降温 | 98.0 | 99.55              |                 |
| 2  | 丙酮                | 缓慢降温 | 43.8 | 99.27              |                 |
| 3  | 丙酮                | 快速降温 | 37.5 | 95.07              |                 |
| 4  | 环己酮               | 缓慢降温 | 15.0 | 99.37              |                 |
| 5  | 乙腈                | 快速降温 | 81.3 | 99.58              |                 |
| 6  | 乙腈                | 缓慢降温 | 82.0 | 99.66              | β型              |
| 7  | MOS 无水乙醇煮洗实验 6 产品 | 缓慢降温 | 98.9 | 99.70              | β型              |
| 8  | 乙腈二次精制实验 6 产品     | 缓慢降温 | 80.0 | 99.76              | β型              |

注: ①采用反相 HPLC 归一法测得; ②通过 X 射线粉末衍射测得。

### 2.1.3 HMX 纯度标准物质分析结果

将所得样品进行分析, 结果见表 2。

表 2 HMX 纯度标准物质分析结果

Table 2 Analytic results of certified reference material HMX

| 序号 | 样品           | ω(HMX)/% | 晶型 |
|----|--------------|----------|----|
| 1  | HMX 工业品      | 99.55    | β型 |
| 2  | DMSO 精制 HMX  | 99.55    |    |
| 3  | 乙腈精制 HMX-1   | 99.67    | β型 |
| 4  | 乙腈精制 HMX-2   | 99.69    | β型 |
| 5  | 乙腈精制 HMX-3   | 99.68    | β型 |
| 6  | 乙腈精制 HMX-4   | 99.66    | β型 |
| 7  | 乙腈精制 HMX-5   | 99.69    | β型 |
| 8  | 乙腈精制 HMX-6   | 99.66    | β型 |
| 9  | 乙腈精制 HMX-7   | 99.68    | β型 |
| 10 | MOS 乙醇精制 HMX | 99.70    | β型 |

由表 2 可见, HMX 工业品经过热过滤、溶剂-非溶剂沉淀技术结晶, 乙腈重结晶和 MOS 级无水乙醇煮洗, 纯度达到 99.70% (归一化法, 相对纯度), 已达到军用纯度标准物质的纯度技术指标<sup>[6]</sup>。

### 2.2 均匀性检验

按方差分析法 ( $F$  均匀性检验法)<sup>[7]</sup>, 在相同测试条件下, 得  $m$  组等精度测试数据:

$$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}, \text{平均值 } \bar{x}_1;$$

$$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}, \text{平均值 } \bar{x}_2;$$

.....

$$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}, \text{平均值 } \bar{x}_m; \text{平均值}$$

$$\text{设: } \bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m}, \quad N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{组间方差和: } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

$$\text{组内方差和: } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$\text{自由度: } v_1 = m - 1, v_2 = N - m$$

$$F = \frac{Q_1}{v_1} \cdot \frac{v_2}{Q_2}$$

根据自由度 ( $v_1, v_2$ ) 和给定的显著性水平  $\alpha$ , 可由  $F$  表查得临界  $F_\alpha$  值, 若按公式计算得出的  $F$  值小于  $F_\alpha$  则认为组内与组间无明显差异, 样品均匀。

经过精制工艺制备的 HMX 标准物质总计 3 批, 每批 500g, 每批分别进行水分、无机组分、主体成分检验, 每批样品平行测试 3 次, 实验结果见表 3。

表 3 均匀性初检结果

Table 3 Primary test results of homogeneity

| 项目  | 批次 | ω/%   |       |       |       |
|-----|----|-------|-------|-------|-------|
|     |    | 测试值   | 平均值   | 总值    |       |
| 水分  | 1  | 0.008 | 0.009 | 0.007 | 0.008 |
|     | 2  | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.009 |
|     | 3  | 0.008 | 0.010 | 0.009 | 0.009 |
| 无机  | 1  | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.010 |
|     | 2  | 0.010 | 0.009 | 0.008 | 0.009 |
|     | 3  | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.007 |
| HMX | 1  | 99.78 | 99.76 | 99.74 | 99.76 |
|     | 2  | 99.78 | 99.75 | 99.74 | 99.74 |
|     | 3  | 99.76 | 99.75 | 99.76 | 99.76 |

根据表 3 数据可计算得出:  $F_{\text{水}} = 0.5, F_{\text{无机}} = 3, F_{\text{主体}} = 3.46$ , 查表得  $F_{0.05}(3, 3) = 9.28$ , 测试结果显示, 粗检结果分别以水分、无机物、液相色谱测试主体含量的数值, 其统计  $F$  值均小于临界  $F_{0.05}(3, 3)$  值, 说明 3 批精制标准物质均匀且精制工艺稳定。

### 2.3 均匀性检验结果

对所抽取 20 个样品的均匀性检验结果进行统计分析, 结果见表 4。

计算得:  $\bar{\bar{x}} = 99.753, Q_1 = 0.00113, Q_2 = 0.00393, F = 0.604$ , 查表得  $F_{0.05}(19, 40) = 1.84$ 。因为  $F < F_{0.05}(19, 40)$ , 故该样品纯度值是均匀的。

在 500 个单元样品中随机抽取 20 个样品, 按  $F$  检验获得的  $F$  值远远小于临界值, 检验结果的均匀性合格, 表明最小包装单元和单元间的含量均无显

著性差异,制备的样品均匀。

表4 均匀性检验结果及统计检验结果

Table 4 Test results of homogeneity and statistics

| 组号 | $w(\text{HMX})/\%$ |       |       | 平均值   |
|----|--------------------|-------|-------|-------|
|    | 测定值                |       |       |       |
| 1  | 99.79              | 99.75 | 99.75 | 99.76 |
| 2  | 99.75              | 99.75 | 99.75 | 99.75 |
| 3  | 99.77              | 99.76 | 99.75 | 99.76 |
| 4  | 99.76              | 99.75 | 99.74 | 99.75 |
| 5  | 99.76              | 99.75 | 99.75 | 99.76 |
| 6  | 99.74              | 99.77 | 99.75 | 99.75 |
| 7  | 99.75              | 99.76 | 99.74 | 99.75 |
| 8  | 99.75              | 99.76 | 99.75 | 99.75 |
| 9  | 99.75              | 99.76 | 99.75 | 99.75 |
| 10 | 99.76              | 99.75 | 99.74 | 99.75 |
| 11 | 99.75              | 99.76 | 99.75 | 99.75 |
| 12 | 99.74              | 99.77 | 99.77 | 99.76 |
| 13 | 99.74              | 99.75 | 99.74 | 99.75 |
| 14 | 99.75              | 99.76 | 99.76 | 99.76 |
| 15 | 99.75              | 99.75 | 99.75 | 99.75 |
| 16 | 99.75              | 99.75 | 99.75 | 99.75 |
| 17 | 99.76              | 99.76 | 99.74 | 99.75 |
| 18 | 99.76              | 99.75 | 99.74 | 99.75 |
| 19 | 99.75              | 99.75 | 99.76 | 99.75 |
| 20 | 99.75              | 99.75 | 99.76 | 99.75 |

### 3 结 论

(1) 提供了一种 HMX 纯度标准物质的制备方法。即以工业特级品 HMX 为原料,以 DMSO、乙腈、MOS 级无水乙醇为溶剂,采用溶剂-非溶剂沉淀技术、溶剂重结晶法、溶剂煮洗方法,对 HMX 进行纯

化制备纯度标准物质。

(2) 选择不同的重结晶溶剂,对 HMX 纯度有不同的影响。DMSO 对 HMX 的溶解度较大,可通过热过滤除去无机杂质和机械杂质,但不能提高纯度;用丙酮和环己酮作重结晶溶剂,HMX 的纯度不但没有提高反而降低;乙腈是重结晶法制备纯化 HMX 的最佳溶剂,不仅使 HMX 的纯度提高到 99.70%,还由于可回收乙腈和 HMX,可减少对环境的污染和安全隐患。

(3) 采用优选的制备工艺可制备出均匀的纯度标准物质 HMX。

参考文献:

- [1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司,2001.
- [2] 王文俊,张占权. HMX 制造方法现状与展望[J]. 固体火箭技术,1998,21(4):36.
- [3] 余咸早,贾一平.  $\gamma$ -丁内酯重结晶 HMX 的粒度分级工艺[J]. 火炸药学报,2006,29(2):19-22.  
YU Xian-han, JIA Yi-ping. A granulation classifying process of HMX recrystallized by  $\gamma$ -butyrolactone[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(2):19-22.
- [4] GJB2335-95, 奥克托金规范[S]. 北京:国防科学技术工业委员会,1995.
- [5] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上)[M]. 北京:国防工业出版社,1981.
- [6] 中华人民共和国国家计量技术规范 JJG1006-94, 一级标准物质[S]. 1994.
- [7] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用(第2版)[M]. 北京:中国标准出版社,2003.

## 欢迎登录《火炸药学报》网站

在庆祝创刊 30 周年之际,经过数月的紧张筹备,《火炸药学报》具有独立顶级域名的网站 <http://www.hzyxb.cn> 开通了。网站内容包括网刊系统、编辑在线采编系统、作者在线投稿系统、专家在线审稿系统。

《火炸药学报》网站内含全文检索系统,目前能够检索到 2007 年发表的论文全文及前几年的论文摘要,编辑部将逐步完善、充实网站,力争把近十年来发表的论文的全文加载入数据库,供国内外读者浏览、检索。

《火炸药学报》网站的开通,将会使刊载的内容更快、更便捷地传播给广大科研工作者,也将为期刊进一步发展、扩大在国内外的影响奠定基础;通过使用作者在线投稿系统,作者可实时了解稿件动态和查看清样。欢迎广大读者、作者、审稿专家使用作者在线投稿系统、专家在线审稿系统。

欢迎登陆 <http://www.hzyxb.cn> 网站。