

硝胺炸药质谱裂解机理的研究

张敏 卢兴森 王继平 赵效文
(西安近代化学研究所 西安 710065)

硝胺类化合物是火炸药的主要能量组分之一, 对其质谱裂解机理的研究不仅有助于了解火炸药燃烧、爆炸的机理, 而且对火炸药的生产、加工、使用和贮存等的安全性也有指导作用, 因而具有十分重要的意义。

本文用 MAT312 型双聚焦质谱仪在高分辨条件下, 用峰匹配法逐步测量样品主要质谱离子的精确质同归于尽, 求得该离子的元素组成; 用亚稳技术测定离子的亲缘关系。据此研究并推测了 RDX、HMX 和硝基胍的质谱裂解机理, 与文献报导一致; 进而研究了我国自行研制的 7201 炸药的质谱裂解机理, 主要是氮-氮键的断裂、连续丢失硝基和脲环的 α 、 β 断裂、丢失 $\text{HC}=\text{C}=\text{O}$ 离子, 这为研究环脲类化合物的水解和热安定性提供了依据。例如 160℃ 汽化测得 HMX 的质谱, 其主要离子精确质量和元素组成如表 1, 用亚稳技术探索离子间的亲缘关系如图 1, 推测 HMX 裂解机理有(1)氮-氮键的断裂, 丢失硝基; (2)环收缩; (3)环断裂如图 2。RDX 和 7301 的质谱裂解机理与之相似。结果表明, 用高分辨和亚稳技术研究若干典型炸药的质谱裂解机理是可行的, 某些结果与热分解机理的研究结果相吻合。

表 1 HMX 质谱主要离子的精确质量值与元素组成

m/z	理论值	精确值	元素组成
46	45.9929	45.9929	NO_2
74	74.0116	74.0116	$\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_2$
102	102.0303	102.0302	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$
120	102.0045	102.0046	$\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_4$
128	128.0334	128.0331	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$
130	130.0491	130.0485	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$
148	148.0233	148.0231	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$
159	159.0392	159.0390	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$
175	175.0341	175.0339	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_4$
176	175.0420	176.0423	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_4$
205	205.0321	205.0325	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_5$
221	221.0270	221.0273	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_6$
222	222.0348	222.0346	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$
296	296.0465	296.0470	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$

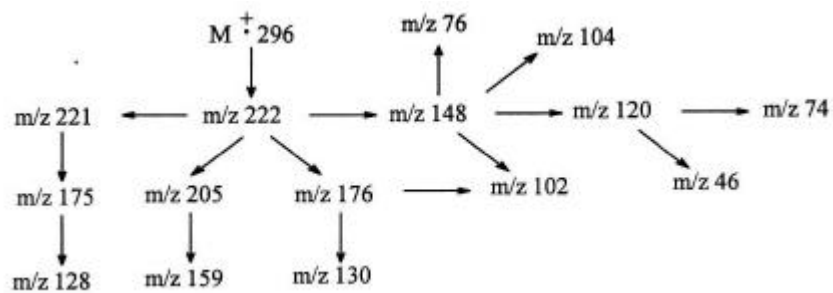


图 1 由亚稳扫描技术测得 HMX 质谱离子间的关系

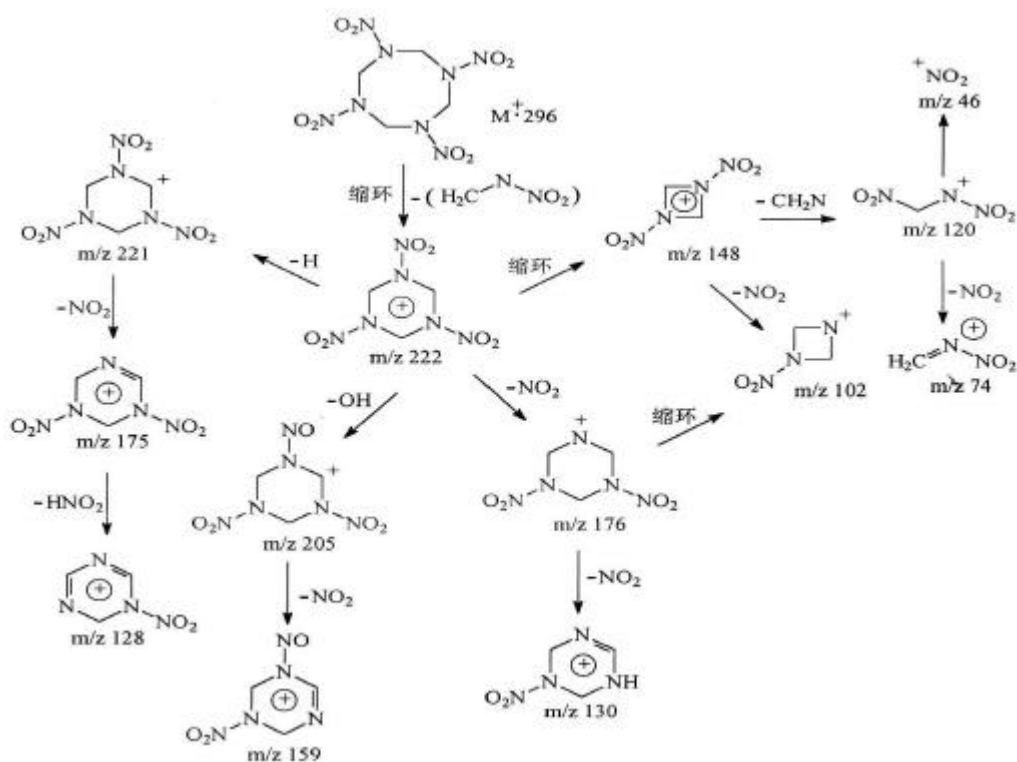


图 2 HMX 质谱裂解机理示意图

Study on Fragmentation Mechanism of Mass Spectrometry for Nitroamine Explosive Agent

Zhang Min, Lu Xingsen, Wang Jiping, Zhao Xiaowen