

文章编号: 1006-9941(2006)05-0397-03

六硝基六氮杂异伍兹烷酸值测定

张颖^{1,2}, 陈树森¹, 金韶华¹, 史彦山¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 山西临汾消防支队, 山西 临汾 041000)

摘要: 运用酸碱滴定法测定了硝酸直接转晶、乙酸乙酯-氯仿转晶得到的六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的酸值。通过对比发现,对于硝酸直接转晶得到的HNIW的酸值测定,可采用80 mL丙酮作溶剂,以中性红-亚甲基蓝作酸碱指示剂;对于乙酸乙酯-氯仿转晶得到的HNIW,可采用50 mL丙酮作溶剂,以树脂酚兰作酸碱指示剂。

关键词: 分析化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷; 滴定; 指示剂; 酸值

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引言

酸值是表示有机物质酸度的一种指标^[1]。常温下,炸药含酸量高,会导致炸药缓慢的分解自动加速,并易引起炸药的自燃和爆炸。另外,单质炸药的酸度偏高,会使以其为基的混合炸药装药后,在贮存期间发生金属弹壳的严重腐蚀,所以在不影响其它性能的情况下,必须将炸药的酸值限制在很小的范围内,国家军用标准GJB296A-95规定RDX的酸值不能超过万分之五^[6]。文献[2]曾报道了RDX、HMX、TNT等炸药的酸值测定方法,文献[3]中介绍了RDX酸值滴定的具体方法。但HNIW的酸值测定尚无文献报道,为了保证HNIW的长贮性能和应用性能,本文研究了HNIW酸值的测定方法。酸碱滴定法是传统的分析测试方法,操作简单,误差小,准确度高。本研究采用了酸碱滴定法。

HNIW有多种晶型,在这几种晶型中 ϵ -晶型的密度最高,热力学稳定性最高,撞击感度最低,因此,为了获得性能好且安全性能高的HNIW,使用时均将其转化为 ϵ -晶型,实验室中有多种方法转晶,本研究以乙酸乙酯-氯仿转晶、硝酸直接转晶得到的HNIW作为研究对象,研究了HNIW酸值的测定方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本实验所使用HNIW为自制品,测定前,烘干至

恒重;使用的试剂:丙酮、树脂酚兰、中性红、亚甲基蓝、溴甲酚绿、甲基红均为市售,分析纯。

仪器为微量滴定管、容量瓶、锥形瓶、称量瓶。

2.2 溶剂的选择

HNIW可溶于多种有机溶剂中,根据酸碱滴定法,该溶剂既要完全溶解HNIW,又要能够跟滴定的溶液有良好的互溶性,同时要满足环保的要求,参考其它炸药酸值测定方法,选择用丙酮作为HNIW的溶剂。

2.3 实验条件的选择

依据RDX酸值测定的实验条件:试样5 g(精确到0.1 g),用80~100 mL丙酮加热溶解,冷却后以0.05 mol/L的标准氢氧化钠溶液滴定(以树脂酚蓝或酚酞为指示剂);鉴于酸碱滴定时溶液用量不得少于50 mL,因此选择将5 g HNIW溶于50 mL丙酮溶液中。

因为样品会在水中析出,而样品只有完全溶解才能够准确测量其酸值,所以滴加25 mL水确定溶有5 g样品的溶剂中样品的析出情况,没有样品析出时的溶剂用量即为合适的溶剂用量。测试发现对于乙酸乙酯转晶的样品,50 mL丙酮即可满足滴定要求,对于硝酸直接转晶的样品溶剂用量为80 mL。

2.4 指示剂的选择

研究中采用双色指示剂,但是滴定的终点可能与等当点不一致,这就可能带来滴定误差即终点误差,为了减少误差,在测定HNIW酸值时前后采用以下四种不同的指示剂,其变色范围及颜色变化如表1。

由表1可以看出,在判断终点时其中有些指示剂颜色变化不明显,据此确定:对于乙酸乙酯-氯仿转晶的样品可选择树脂酚兰作为指示剂,对于硝酸直接转晶的样品,可分别选用树脂酚兰和中性红-亚甲基蓝作为指示剂。

收稿日期: 2006-05-08; 修回日期: 2006-08-22

基金项目: 总装预研基金(41328030401)

作者简介: (1982-),女,硕士生,现从事HNIW的分析测试方面的研究。e-mail: zhangying5119@163.com

通讯联系人: 金韶华, e-mail: qcsd@sina.com.cn

表 1 四种指示剂的变色范围与颜色变化

Table 1 The color-changes and its ranges for four indicators

No.	compositions of the indicator	pH of color-change	color		remark
			color in acid	color in alkali	
1	0.2% resorcin blue-ethanol	4.0~6.4	red	blue	
2	0.1% bromocresol green-ethanol, 0.2% methyl red-ethanol	5.1	mauve	blue and green	pH = 5.1 gray
3	0.1% methylene blue-ethanol, 0.1% methyl red-ethanol	5.4	mauve	green	pH = 5.4 dark blue
4	0.1% methylene blue-ethanol, 0.1% neutral red-ethanol	7.0	blue and purple	green	pH = 7.0 blue and purple

3 酸值测定

3.1 氯仿和乙酸乙酯转晶得到的 HNIW 的酸值

如前所述,对于乙酸乙酯-氯仿转晶的样品,可以树脂酚兰作为指示剂。树脂酚蓝与 0.2% 的丙酮乙醇溶液的体积比为 1: 1。

取 50 mL 丙酮加入 15 滴树脂酚蓝指示剂,如果出现红色加入少量 NaOH 滴定到蓝色为中性;如果出现蓝色,先用少量稀硝酸调为红色,再用 NaOH 滴定至中性,备用。

将 5~6 g HNIW (精确至 0.0001 g) 置于 250 锥形瓶中,加入 50 mL 丙酮溶液中,摇动至全部溶解。用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈现蓝色为止。

平行测定三次,两次平行测定结果的绝对值不大于 0.02%,取其算术平均值为测定结果。本研究选取了两个批次用氯仿和乙酸乙酯体系转晶得到 HNIW 进行了酸酯测定,结果见表 2。

表 2 乙酸乙酯-氯仿转晶 HNIW 酸值滴定结果

Table 2 Titration results of HNIW transited from ethyl acetate and chloroform

samples	acid number of HNIW/%	deviation
1	0.0050	0
2	0.0050	0

试样中酸的质量百分数 w_A 按式(1)计算。

$$w_A = C_B VM/10m \quad (1)$$

式中, C_B 为滴定所用氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L; V 为滴定试样所耗氢氧化钠标准溶液的体积, L; M 为酸的摩尔质量, g/mol; m 为试样质量, g。

3.2 硝酸直接转晶得到的 HNIW 的酸值

3.2.1 以树脂酚兰作指示剂时 HNIW 酸值的测定

取 80 mL 丙酮加入 15 滴树脂酚蓝指示剂,如果出现

红色加入少量 NaOH 滴定到蓝色为中性;如果出现蓝色,先用少量稀硝酸调为红色,再用 NaOH 滴定至中性,备用。

将适量 HNIW 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 80 mL 丙酮溶液中,摇动至全部溶解。用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈现蓝色为止。

平行测定三次,计算样品酸值,计算方法同上,取其平均值。不同批次转晶的样品酸值测定结果见表 3。

表 3 硝酸直接转晶 HNIW 酸值滴定结果

Table 3 Titration results of HNIW transited from nitric acid with two indicator

sample	resorcin blue		methylene blue-neutral red		deviation ¹⁾
	acid number/%	deviation	acid number/%	deviation	
1	0.6772	0.06%	0.6765	0.02	0.05%
2	0.1048	0	0.1044	0	0.19%
3	0.3071	0	0.3065	0	0.10%

Note: 1) Deviation of determination results obtained by using two different indicators.

3.2.2 中性红-亚甲基蓝作指示剂时 HNIW 酸值的测定

取 80 mL 丙酮加入 5 滴中性红-亚甲基蓝指示剂(同体积的 0.1% 的中性红乙醇溶液和 0.1% 的亚甲基蓝乙醇溶液相混合),如果出现紫色加入少量 NaOH 滴定到蓝紫色为中性;如果出现蓝紫色,先用少量稀硝酸调为紫色,再用 NaOH 滴定至中性,备用。

将适量 HNIW (精确至 0.0001 g) 置于 250 锥形瓶中,加入 80 mL 丙酮溶液中,摇动至全部溶解。用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈现蓝紫色为止。

平行测定三次,计算样品酸值,计算方法同上,不同批次转晶得到的样品酸值测定结果见表 3。

4 结果与讨论

4.1 不同批次转晶得到的 HNIW 酸值比较

在 HNIW 合成以及转晶过程中,有多种因素影响样品最终的酸值(如水解硝化过程中的温度、保温时间、加水稀释速度以及后处理等)。水解硝化温度高,则反应完全,酸值小;水解硝化保温时间越长,则反应越完全,酸值小;在析晶时水的滴加速度越慢,酸值越小,否则,将会把硝酸包于晶体里,形成晶间酸;在后处理过程中,洗涤次数多、pH 为中性时烘干,均可降低酸值。

由表 2~3 不同的合成和转晶工艺所得到的不同样品的酸值可以看出,实验室目前合成的样品完全可以满足酸值的要求。

4.2 指示剂对 HNIW 酸值的影响

对于硝酸直接转晶的样品,分别选用树脂酚兰和

中性红-亚甲基蓝作为指示剂,其测量的样品酸值见表2。由表2可以看出,两种指示剂测量得到的酸值间的误差在允许范围内(小于0.2%),所以在测定酸值时,这两种指示剂均可使用。

4.3 酸值测定中应注意的问题

为了避免空气中的 CO_2 的影响,所用的蒸馏水必须煮沸以除去 CO_2 ;配置氢氧化钠标准溶液时要使用饱和溶液法以及加入 BaCl_2 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 沉淀法来消除 CO_3^{2-} 的干扰;配制成的氢氧化钠标准溶液应当保存在装有虹吸管及碱石灰管(含氢氧化钙)的瓶中,防止吸收空气中的 CO_2 ;若放置过久,要重新标定^[5,6]。

由于HNIW颗粒静电作用,用减量法称量时,要格外小心,具体方法是:将放有一定量样品的称量瓶放置在分析天平上,待天平稳定后回零,将称量瓶口深入锥

形瓶中,将样品一次倒入,再将称量瓶置于天平上读数。

要注意指示剂的用量。滴入树脂酚兰的量应该在15滴,多于和少于该量,均会影响滴定终点时的颜色变化,从而影响终点的确定。

参考文献:

- [1] 刘晓红. 酸值测定的简化计算法[J]. 江西化工, 1998(2): 34.
- [2] 欧育湘. 炸药分析[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994, 367-368.
- [3] 兵器工业部、国营805厂等. 醋酐法制备HMX/RDX混合物公斤级扩试分析规程[R].
- [4] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 等. 定量化学分析简明教程[M]. 北京: 北京大学出版社(第二版), 1997.
- [5] 许晓文, 杨万龙, 李一峻, 等. 定量化学分析(第二版)[M]. 天津: 南开大学出版社, 2005.
- [6] GJB296A-95. 黑索今规范[S]. 1996.

Determination of Acid Number in Hexanitrohexaazaisowurtane by Method of Titration

ZHANG Ying^{1,2}, CHEN Shu-sen¹, JIN Shao-hua¹, SHI Yan-shan¹

(1. School of Materials Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Linfen Fire Detachment of Shanxi, Linfen 041000, China)

Abstract: Method of acid-alkali titration is traditional analysis method. It is typical of manipulation easy, little error and excellent accuracy. In this paper, by using the method of acid-alkali titration, the acid number for ϵ -hexanitrohexaazaisowurtane (HNIW) obtained in two system (nitric acid and ethyl acetate and chloroform) was determination respectively. Different conditions were determined. For ϵ -HNIW prepared in nitric acid system, titration conditions are 5-6 g HNIW with 80 mL acetone as solvent and neutral red-methylene blue as indicator. For ϵ -HNIW prepared in EtOAc- CHCl_3 system, conditions are 5-6 g HNIW with 50 mL acetone as solvent and resorcin blue as indicator.

Key words: analysis chemistry; hexanitrohexaazaisowurtane, titration, indicator, acid number

读者·作者·编者

欢迎订阅 《火炸药学报》

——中国科协精品科技期刊工程项目资助期刊

《火炸药学报》系中国兵工学会与中国兵器工业第204研究所共同主办的学术刊物。1978年创刊,1986年国内外公开发行。主要刊载火箭推进剂、枪炮发射药、炸药、传爆药、烟火剂等含能材料的合成技术、装药技术、加工工艺、理化性能分析与测试、爆炸技术、安全技术等方面的学术论文、研究报告以及相关的基础理论、工程应用成果。

《火炸药学报》已被以下数据库收录:《中文科技论文统计与分析》(中国科技核心期刊);国务院《学位与研究生教育重要期刊》;国家科技部《中国科技论文统计源期刊》;中国科学院《中国科学引文数据库》;《中国学术期刊(光盘版)》;《万方数据库》;《中国学术期刊综合评价数据库》;《美国化学文摘》《工程索引》;日本《科学技术文献速报》;《中国导弹与航天文摘》;《兵工文摘》。

《火炸药学报》为双月刊,全年定价60元,欢迎从事火炸药研究、生产、管理、应用的科技人员及有关院校师生订阅。

国内统一刊号:CN61-1310/TJ 国际标准刊号:ISSN 1007-7812

通讯:西安市18号信箱《火炸药学报》编辑部 邮编:710065 电话:029-88291297 E-mail: hzyxb@204s.com
网址: www.meri204.com.cn