

文章编号: 1006-9941(2008)02-0229-03

军用纯度标准物质 NTO 的化学法定值研究

温晓燕, 梁 忆, 陈智群, 潘 清, 周 诚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了获得军用纯度标准物质 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO), 需要建立该标准物质的化学法定值方法。以甲醇为溶剂, 采用甲醇钠溶液作为滴定剂, 通过非水滴定法对 NTO 的定值方法进行研究, 选择了最佳条件。结果表明此定值方法能排除杂质的干扰, 重复 27 次测量的平均值为 99.88%, 标准偏差为 0.16%。

关键词: 分析化学; 非水滴定; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 标准物质; 纯度

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引 言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(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。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的关注,并得到广泛应用^[1-6]。在 NTO 原材料合成、型号产品制造、存贮、寿命分析等全周期的理化分析中,主要采用高效液相色谱法进行测定,但是由于没有 NTO 的标准物质,测定的含量只是归一法测定的结果或原材料中 NTO 含量的相对值,无法保障所有测量值的有效、统一。标准物质的定值方法是标准物质研究的重要内容,关于定值方法中高准确度和可溯源的化学法在 NTO 的测量方法研究中尚未见文献报道。因此针对 NTO 标准物质,研究了经典的化学分析定值方法中的非水滴定法,准确度和精密度高,对 NTO 标准物质的研制具有重要意义。同时,对混合炸药或 NTO 盐中 NTO 含量的测定提供了一种简单可行的方法。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

DL55 电位滴定仪(METTLER TOLEDO); DG113-SC 电极(METTLER TOLEDO), $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiCl 乙醇溶液作电极内液; 甲醇、甲苯、氯化铵、硝酸铵、金属钠均为分析纯试剂; 苯甲酸为基准试剂,纯度为 100.00%,不确定度为 0.05%,同济微量元素研究所生产。

NTO 纯度标准物质试样,使用 *N,N*-二甲基亚砜(DMSO)和去离子水 5 次重结晶制成,经液相色谱用

归一法分析纯度为 99.98%。

1,2,4-三唑-5-酮(TO): NTO 合成过程中间物,使用 *N,N*-二甲基亚砜 3 次重结晶精制。

2.2 甲醇钠标准溶液的制备

从储钠瓶中用镊子取钠,用小刀削去表层后放入盛有煤油的烧杯中,共称取 4 g,取出钠块用滤纸吸干煤油,迅速放入已盛有 100 mL 无水甲醇的 500 mL 容量瓶中,金属钠与甲醇生成甲醇钠,待溶液冷却至室温时以无水甲醇与甲苯的混合溶剂($V/V = 50 : 500$)稀释至刻度。

2.3 试验方法

2.3.1 标准溶液的标定和计算

称取已干燥苯甲酸基准试剂 0.21 g(精确至 0.0002 g)于滴定杯中,加入 30 mL 甲醇溶液后置于电位滴定仪上搅拌 3 min 使苯甲酸溶解后插入电极,以配制的甲醇钠溶液滴定苯甲酸,与滴定仪相连的计算机数据处理系统记录电位随消耗滴定剂体积变化的滴定曲线($E-V$ 曲线)并获得 $E-V$ 曲线的一阶微分曲线,以其极值点确定滴定等当点,同时做空白试验。甲醇钠标准溶液的浓度计算见式(1),重复测定 6 次,取平均值获得标准溶液的浓度。

$$C = \frac{1000m}{M \times (V - V_0)} \quad (1)$$

式中, C 为甲醇钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 为空白消耗甲醇钠标准溶液的体积, mL; V 为苯甲酸消耗甲醇钠标准溶液的体积, mL; M 为苯甲酸的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1000 为换算系数; m 为苯甲酸质量, g。

2.3.2 NTO 标准物质试样的滴定和计算

称取 0.23 g(精确至 0.0002 g) NTO 试样于滴定杯中,加入 30 mL 甲醇溶液后置于电位滴定仪上搅拌 3 min 使之溶解后插入电极,以甲醇钠标准溶液滴定 NTO 溶液至滴定终点,同时做空白试验。NTO 标准物质纯度计算见式(2)。

收稿日期: 2007-09-04; 修回日期: 2007-11-02

作者简介: 温晓燕(1974-),女,工程师,学士,从事火炸药理化分析。

e-mail: yangjm204@163.com

$$x = \frac{M_1(V_1 - V_0)C}{1000m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, x 为 NTO 标准物质试样的纯度; V_1 为试样消耗甲醇钠标准溶液的体积, mL; V_0 为空白消耗甲醇钠标准溶液的体积, mL; C 为甲醇钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; M_1 为 NTO 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; m_1 为试样质量, g。

3 结果与讨论

NTO 化学结构中的三唑环为 C=N 键的 π 电子、位于 N 原子 p 轨道上的孤对电子形成“ $p-\pi$ ”共轭使 NTO 具有芳香性, NTO 环上取代的硝基($-\text{NO}_2$) N、O 原子 p 轨道上的孤对电子、羰基(C=O)上 π 电子也参与了共轭, 这种共轭行为使 NTO 化学结构中的电子云集中在三唑环直至 $-\text{NO}_2$ 和 C=O 上的 O 原子上, 这时三唑环上的 H 原子均带有不同程度的少量正电荷 δ^+ , 这种特定的化学结构使 NTO 具有酸性可与碱性物质发生质子转移。

非水溶液滴定法是在非水溶剂中进行滴定的分析方法, 它以非水溶剂为滴定介质, 通过改变物质的酸碱度等化学性质, 使在水中不能反应完全的滴定反应能顺利进行。化学等当点的判断是基于指示电极电位变化的突变, 与化学反应速度相关的诸多因素均会影响测量结果的精密度、准确性。

3.1 滴定条件的选择

3.1.1 滴定剂浓度和滴定体积对定值精密度的影响

分别用 0.1, 0.3, 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的甲醇钠标准溶液滴定 NTO 试样, 重复测量 6 次, 实验结果见表 1, 实验相对标准偏差(RSD)分别为 0.27%, 0.14%, 0.15%, 说明滴定剂浓度太小时实验的精密度较差, 浓度较大时实验结果的精密度较好; 另外, 从滴定曲线可知滴定剂的浓度越高, 滴定突跃越明显, 但浓度越高, 滴定相同质量的试样所用的体积就越小, 由体积计量引起的误差就越大。因此, 综合考虑采用 0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液进行定值滴定。

3.1.2 滴定管和试样质量对定值精密度的影响

实验仪器配置的滴定管规格有 2, 5, 10 mL, 容量允许最大误差是 0.010, 0.010, 0.025 mL, 相对允许误差最小是 5 mL。滴定管的滴定量达到 100% 时, 滴定体积的计量误差是最小的, 因此选择 5 mL 滴定管, 滴定体积为 4.9 mL 左右。依据标准溶液标定的精确浓度和滴定体积的控制量, 由公式(2)换算试样应取 0.23 g 时, 对 NTO 定值的精密度较好。

3.2 杂质对滴定结果的影响

NTO 标准物质的制备由两步反应组成: ① 由盐酸氨基脒和甲酸反应生成 TO; ② 对 TO 进行硝化制得

NTO; 然后经多次重结晶而得。NTO 在合成过程中存在中间体 TO, 在制备出的标准物质 NTO 中通过液相色谱检测出约 0.02% 的 TO, TO 化学结构中的三唑环及羰基使 TO 也显示了酸性, 在对 NTO 的滴定中必须考虑 TO 对滴定的干扰。另外, 从红外和核磁谱图可知, NTO 标准物质试样中有微量杂质有 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 , 因其也显弱酸性, 故必须考虑其对酸碱滴定的干扰。

表 1 不同浓度滴定剂滴定结果的精密度

Table 1 Results certified with different concentration titrant

concentration of titrant / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	results of repetitive measurements / %	relative standard deviation / %
0.1	99.63, 99.84, 100.09, 99.67, 99.65, 100.28	0.27
0.3	100.14, 99.83, 99.94, 99.97, 99.79, 100.12	0.14
0.5	99.69, 99.89, 99.73, 100.11, 99.87, 99.80	0.15

从 NTO 试样中加入 TO 的电位滴定图(见图 1)可以看出滴定过程中 NTO 和 TO 出现一个突跃, 由计算可知是 NTO 滴定终点的突跃, 非常明显, TO 滴定终点的突跃, 不明显。在水溶液中 NTO 的 $\text{p}K_a$ 为 3.76, NH_4Cl 、 NH_4NO_3 的 $\text{p}K_a$ 为 9.26, $\Delta\text{p}K_a > 5$, 说明在水溶液中 NTO 的滴定不受这两种杂质的影响。从 NTO 试样中加入 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 在甲醇溶液的电位滴定图(见图 2)可以看出滴定过程中只出现一个突跃, 由计算可知为 NTO 的滴定终点。由此说明 NTO 标准物质非水滴定法不受此两种杂质的影响。NTO 标准物质中分别加入不同量的 TO、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 时测量其纯度的结果见表 2, 由纯度测量值可知不同量的 TO、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 杂质对测定结果不产生影响, 说明测量结果的准确度高。

3.3 NTO 定值测量

对 NTO 标准物质试样进行 27 次测量结果见表 3 (称样量: 0.23 g), 平均测量值为 99.88%, 实验标准偏差为 $s_A = 0.16\%$, 表明非水电位滴定法测量结果精密度较高, 重复性较好。

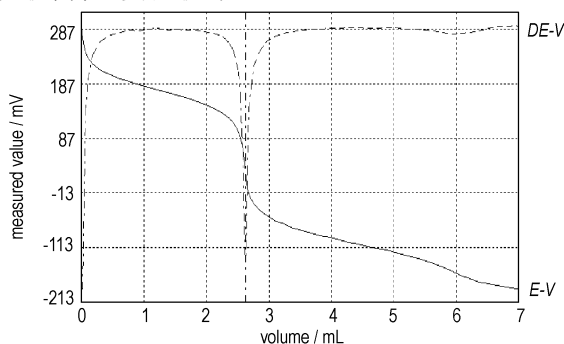


图 1 NTO 中加入 TO 的 E-V 和 DE-V 滴定曲线

Fig. 1 E-V and DE-V titration curves of NTO joined with TO

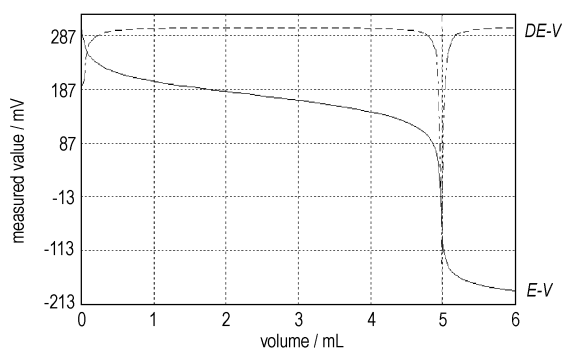
图2 NTO 中加入 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 的 $E-V$ 和 $DE-V$ 曲线Fig.2 $E-V$ and $DE-V$ titration curves of NTO joined with NH_4Cl or NH_4NO_3

表2 杂质对 NTO 纯度测量的影响

Table 2 Effects of impurity on NTO purity measurement

addition of NTO/g	addition of TO/g	addition of $\text{NH}_4\text{Cl/g}$	addition of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{g}$	purity of NTO/%
0.1222	0.0101	-	-	99.80
0.1327	0.0601	-	-	99.79
0.1389	0.1327	-	-	99.76
0.1335	-	0.0108	-	99.89
0.1329	-	0.0554	-	99.79
0.1354	-	0.1021	-	99.83
0.1304	-	-	0.0114	99.87
0.1349	-	-	0.0543	99.80
0.1321	-	-	0.1491	99.89

表3 NTO 纯度测定结果

Table 3 Results of NTO purity measurement

measurement value/%									average value/%	$s_A/\%$
100.14	99.72	99.69	99.89	99.65	100.16	99.87	99.80	99.82		
99.89	99.83	99.94	99.97	99.79	100.12	99.73	100.18	100.04	99.88	0.16
99.99	99.95	99.72	99.69	99.80	99.76	100.11	99.89	99.70		

4 结论

通过对非水滴定法定值过程中滴定条件和滴定结果的分析,确定了用甲醇做溶剂,甲醇钠做标准溶液滴定 NTO 的电位滴定法,能排除杂质的干扰,准确度和精密度高。

参考文献:

- [1] Chipen G I, Bokalder R P, Grinshtein V Y. 1,2,4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1966, 2(1): 110 - 116.
- [2] 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.

- [3] Ciller Cortes J A, Perez A Mendez. Method for producing 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) [P]. WO, 13080. 1993.
- [4] 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.
LI Jia-rong. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one was synthesized in a boiler[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1998, 18(4): 518 - 519.
- [5] Kayser Eleonore G. Recrystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one from dimethylsulfoxide and methylene chloride [P]. US, H000990. 1991 - 11 - 05.
- [6] 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.
XIONG Xian-feng, WANG Xiao-feng, WANG Qin - hui. A research on the TNT-based castable explosives containing NTO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 70 - 72.

Chemical Certification Method for Military Purity Standard Substance NTO

WEN Xiao-yan, LIANG Yi, CHEN Zhi-qun, PAN Qing, ZHOU Cheng

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

Abstract: In order to obtain the standard substance 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), it is necessary to establish the corresponding chemical certification method in its preparation. Using methanol as solvent and sodium methanol standard solution as titrant, the certification of NTO standard substance was investigated by non-aqueous titration. The results show that the method can exclude disturbance of impurity with better accuracy and precision, and the average purity value of NTO standard substance is 99.88% and the standard deviation is 0.16% after 27 times of repeated determinations.

Key words: analytical chemistry; non-aqueous titration; 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); standard material; purity