

文章编号: 1006-9941(2012)01-0086-04

动态法研究 ADN 的吸湿性能

王婧娜, 张皋, 严蕊, 胡岚, 张婷

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 针对二硝酰胺铵(ADN)的强吸湿性及吸湿性研究的迫切性,建立了动态分析的新方法。采用快速分析方法研究了 ADN 的吸湿性能,得出了 ADN 的吸湿过程曲线、临界相对湿度、吸湿速率曲线。比较动态分析方法与干燥器平衡法(标准方法 GJB7708-2005-404.1)结果,认为两种方法准确度等效。动态分析方法的相对标准偏差为 1.45%。

关键词: 分析化学; 动态法; 二硝酰胺铵(ADN); 吸湿性

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.021

1 引言

二硝酰胺铵(ADN)是由铵根阳离子和二硝酰胺阴离子构成,化学式为 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ^[1-2]。因其具有能量特性高、感度低、燃烧时生成的烟极少等优点,受到研究者们的青睐。但 ADN 较强的吸湿性,限制了它在火箭推进剂及气体发生器中的应用^[4-6],因此,ADN 的吸湿性问题,是当前一个研究热点。对 ADN 吸湿性能的研究与评估是进行防吸湿研究前提。

俄、美等国家在 ADN 的吸湿性研究上已经取得了一定的进展^[7],但相关报道较少,仅说明 ADN 晶体吸湿性比硝酸铵强,推荐处理条件为相对湿度不高于 50%,而未涉及具体的吸湿过程,以及吸湿性能与环境温度、湿度的关系。日本学者的研究结果表明,ADN 在相对湿度大于 70% 的环境中会迅速潮解^[8]。国内的研究者多采用的是 GJB770B-2005 中规定的干燥器平衡法^[9-10],计算一定时间内的吸湿率,对 ADN 的吸湿性进行表征。但这一方法存在以下缺点:① 整个方法完全依赖人工操作,易引进较大的人为误差。② ADN 的吸湿性很强,在很多条件下达不到吸湿平衡,很多研究者就采用了在一定湿度下吸湿 24 h 的方法来进行吸湿性分析。这是一个人为规定的吸湿节点,物理意义不明确。③ ADN 在放置过程中会有少量的硝酸铵生成,硝酸铵也具有吸湿性。过长的分析时间会因硝酸铵的自发生成带来误差。

本研究则采用动态吸湿性分析方法对 ADN 的吸湿性能进行研究。动态吸湿性分析方法是指将样品置于持续稳定的蒸汽流中,使样品可以很快达到动态平衡,然后针对样品受环境湿度和温度影响而引起的质量变化,进行连续分析,实时监控。相比 GJB770B-2005 的分析方法,这项技术具有以下优势:① 依托仪器分析,减小了人为影响。② 分析过程中实时监控,可获得较多有效的参数和试验。③ 优质的传质速率,有效缩短分析时间。一般来说,24 h 可以测定出 10 个点的等温线。这样可以有效地减少硝酸铵对 ADN 吸湿性分析的影响。

本研究利用动态吸湿分析方法对 ADN 的吸湿性能进行了研究,获得 ADN 的吸湿过程曲线、临界相对湿度,以及环境温度、湿度与 ADN 吸湿性能的关系。

2 试验部分

2.1 仪器与设备

VTI-SA 动态分析仪(美国 TA 公司);真空干燥箱,DZF-6020 型,上海圣科仪器设备有限公司;天平(万分之一级)METTLER TOLEDO,AL204。

2.2 试剂与样品

球形化 ADN,粒径 100 μm ,纯度 99.2%,西安近代化学研究所;硝酸镁,分析纯,天津红岩化学试剂厂,20 $^\circ\text{C}$,配制成饱和水溶液。

2.3 试验步骤

2.3.1 动态分析方法

采用动态分析仪对 ADN 的吸湿过程中样品质量变化进行监控,得出吸湿过程曲线、吸湿过程方程和临

收稿日期: 2011-04-12; 修回日期: 2011-06-30

作者简介: 王婧娜(1982-),女,硕士研究生,从事含能材料理化性能分析研究。e-mail: wangjingna9810@126.com

界相对湿度。试验过程分为两个阶段：干燥阶段和恒温变湿阶段。表 1 列出了动态分析实验的各参数。

在吸湿过程方程的基础上,获得环境温度、湿度与 ADN 吸湿性的关系。

表 1 动态分析试验参数

Table 1 Parameters of dynamic analytical method

step 1 drying step			
drying temperature/°C	equilibrium criteria	max. equilibrium time/min	
60	mass change ≤ 0.001% / 2 min	60	
step 2 constant temperature variation humidity step			
experiment temperature/°C	equilibrium criteria	max. equation time/min	humidity steps /RH%
20	mass change ≤ 0.001% / 5 min	180	5% RH-95% RH (5% RH/step)

2.3.2 动态分析法与干燥器平衡法的对比试验

根据动态吸湿过程曲线选择温度、湿度条件,再依据 GJB770B-2005 中 404.1 方法(干燥器平衡法)进行吸湿性分析试验^[6]。

用动态分析法和干燥器平衡法在同一温度和湿度下,对同一样品,重复测试 7 次,进行 ADN 吸湿率的分析。吸湿率按下式来计算^[9]。

$$W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

式中, m_1 为干燥样品的质量; m_2 为吸湿后样品的质量。

对两者的结果,用数理统计原理进行对比,考察在置信水平为 95%时,两种方法的准确度和精密度的等效性^[11]。

3 结果与讨论

3.1 动态分析法分析 ADN 的吸湿性能

3.1.1 吸湿过程曲线和吸湿过程方程

根据恒温变湿步骤中湿度梯度下 ADN 质量变化的情况,得出吸湿过程曲线,如图 1 所示。其中,图 1a 是吸湿过程质量监控图,左侧纵坐标为吸湿过程中 ADN 的质量变化率,右侧纵坐标为试验湿度,横坐标均为试验时间。图 1b 是吸湿等温线,反映试验湿度与样品质量变化率的关系。

从图 1a 中,可以看出,0 ~ 250 min 为干燥阶段,250 min 后为等温梯度吸湿阶段(20 °C)。从图 1b 中可以看出,20 °C 时,球形 ADN 的吸湿过程可以分为三段:在 0 ~ 58% RH 的湿度环境下,吸湿性不强,ADN 的吸湿主要发生在球形表面;59% ~ 70% 湿度环境下,ADN 吸湿性急剧增强,球形颗粒变形,样品宏观形貌发生变化;70% 湿度以上时,ADN 样品完全潮解,

直至完全液化。

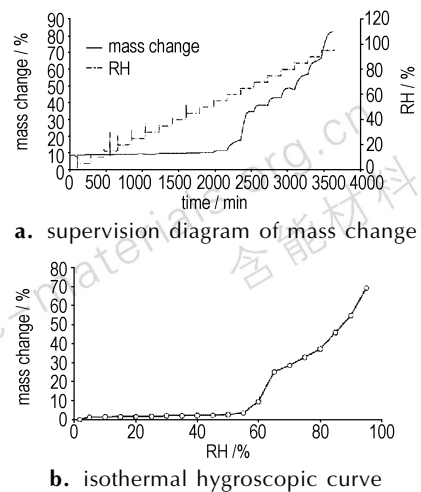


图 1 ADN 吸湿过程曲线 (20 °C)

Fig. 1 Hygroscopic process curves of ADN (20 °C)

由图 1 可以看出,过程曲线可以分为三段,对这三段曲线进行拟合。拟合后方程为:

$$\begin{cases} y = -0.45853 + 0.04069x & R = 0.99844 (x \leq 58) & (1) \\ y = -224.2 + 3.920x & R = 0.99894 (58 < x \leq 70) & (2) \\ y = 495.3 - 14.01x + 0.1066x^2 & R = 0.99957 (x > 70) & (3) \end{cases}$$

式中, x 为相对湿度, y 为质量变化率(吸湿率)。

对吸湿过程的全程分析和监控,便于研究者分析吸湿过程和发现吸湿过程中有特殊意义的点,为吸湿机理研究提供客观详实的参考信息。

3.1.2 临界相对湿度

临界相对湿度属于热力学范畴,系指物质吸湿过程曲线所反映的吸湿量开始明显增大的相对湿度。在吸湿过程曲线两端绘出两条直线,由其交点画垂直于横轴的直线,得横坐标数据即为临界相对湿度^[12]。或拟合两段方程,交叉点的横坐标即为临界相对湿度。

本文中,由图 1 可以看出,ADN 的吸湿过程可以分为三个阶段,相应的也得出了三段吸湿过程方程。在第一阶段和第二阶段之间,球形 ADN 吸湿性急剧增大,因此,临界相对湿度是在第一阶段和第二阶段之间,因此,联立吸湿过程方程(1)和(2),可求得 ADN 在 20 °C 下的临界相对湿度。

$$\begin{cases} y = -0.45835 + 0.04069x \\ y = -224.2 + 3.920x \end{cases}$$

解方程得: $x = 57.68, y = 1.91$,即 20 °C 时,球形 ADN 的相对吸湿点为 57.68%,此时 ADN 的吸湿率为 1.91%。

临界相对湿度的获得,可以为 ADN 的安全贮存和工艺生产提供有力依据,以本研究中 ADN 为例,若

在 20 °C 时贮存或生产, 环境湿度应该小于 57.68%。

3.1.3 环境湿度对 ADN 吸湿性能的影响

用吸湿速率来表征环境湿度对 ADN 的吸湿性能影响大小。吸湿速率是属于动力学范畴, 是指样品在一定温度下露置于空气或一定湿度环境中, 吸湿量随时间的变化快慢。图 2 是 20 °C, 不同环境湿度下, 180 min 内, ADN 的吸湿速率曲线。

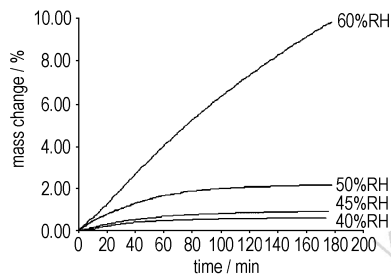


图 2 ADN 的吸湿速率曲线(20 °C)

Fig.2 Hygroscopic speed curves of ADN at 20 °C

由图 2 可以看出, 环境湿度为 40%、45%、50% 时, ADN 吸湿可以很快的达到平衡, 且吸湿速率随湿度增大而增大; 环境湿度为 60% 时, 在 180 min 内 ADN 吸湿率急剧增加, 吸湿达不到平衡, 此时吸湿率达到 10%, 已经无法保证 ADN 的正常生产和应用。因此, 在本文研究的球形 ADN 的工艺及贮存中, 应该控制环境湿度在 50% 以下。

3.1.4 环境温度对 ADN 吸湿性能的影响

图 3 列出了 15, 20, 30, 40 °C 温度下, 球形 ADN 的吸湿过程曲线。由图 3 可见, 不同温度下, 环境湿度低于 40% 时, 温度对 ADN 的吸湿性影响不大。在 40%~70% 湿度范围内, 各温度下的吸湿性能有明显区别。温度升高会加剧 ADN 与水分子之间的作用强度, 会使 ADN 的吸湿性增加。从相对吸湿点的表征上来说, 随着环境温度升高, 球形 ADN 的相对吸湿点降低。

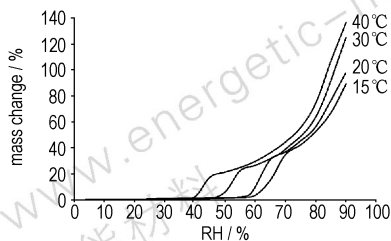


图 3 不同温度下 ADN 的吸湿过程曲线

Fig.3 Hygroscopic process curves of ADN at different temperature

3.2 动态分析法与干燥器平衡法的结果对比

3.2.1 试验条件选择

动态分析方法和干燥器平衡法进行比较的前提

是: 试验结果在同一水平下获得。在湿度较高时, ADN 吸湿难以达到平衡, 会发生潮解, 因此将试验在较低湿度下进行, ADN 可以达到吸湿平衡, 选择吸湿平衡后的吸湿率, 对两种方法进行比较, 才会有意义。

由图 1 中 ADN 的吸湿过程曲线可以看出, 20 °C 下, 湿度小于 58% 时, ADN 吸湿可以达到平衡。本研究试验条件选择为: 温度 20 °C, 湿度 55% RH (干燥器平衡法中用硝酸镁饱和溶液做湿度控制剂溶液)。

3.2.2 准确度与精密度对比

用动态分析方法和干燥器平衡法, 得出 ADN 在 20 °C, 55% RH 下的吸湿率, 两种方法的试验结果见表 2。通过数理统计原理, 用方差齐性检验 (F 检验) 和 t 检验对两种试验方法得出的结果进行比较, 以此考察两种方法在 95% 置信水平上, 准确度与精密度是否等效^[11]。

表 2 两种方法的试验结果

Table 2 Testing results by dynamic analytical method and airtight equilibrium method

No.	dynamic analytical method (mass change/%)	airtight equilibrium method (mass change/%)
1	2.22	2.29
2	2.12	2.17
3	2.15	2.16
4	2.17	2.09
5	2.13	2.2
6	2.19	2.28
7	2.21	2.25
average	2.17	2.20
standard deviation	0.0314	0.0580
relative standard deviation	1.45%	2.63%

将两种方法测试结果, 进行方差齐性检验

$$F = s_{\max} / s_{\min} = 0.0604 / 0.0314 = 1.85$$

式中, s_{\max} 为 s_1 、 s_2 中的较大值, s_{\min} 为 s_1 、 s_2 中的较小值。

查 F 值表,

$$F_{0.05}(f_{\max}, f_{\min}) = F_{0.05}(6, 6) = 4.28$$

因为 $F = 1.85 < 4.28$, 故认为 s_1 与 s_2 无显著差异。即动态分析方法与 GJB770B-2005 中规定的方法精密度等效。

又, 联合标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} = 0.02$$

$$\text{统计量 } t = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| / s = 0.03 / 0.02 = 1.50$$

$$\text{查 } t \text{ 值表, } t_{95}(n_1 + n_2 - 2) = t_{95}(12) = 2.23$$

$t = 1.50 < 2.23$, 故认为在置信水平为 95% 时, 动

态分析方法与干燥器平衡法无显著性差异。即两者准确度等效。

因此,用动态分析方法分析 ADN 的吸湿性能是可靠准确的,且动态分析方法分析 20 °C,55% RH 下球形 ADN 吸湿率的相对标准偏差为 1.45%,精密度较干燥器平衡法高。

4 结 论

(1) 建立了 ADN 的动态吸湿性新方法,利用新方法对 ADN 的吸湿性能进行了研究,获得了吸湿过程曲线、吸湿过程方程、相对吸湿点及环境温度湿度与 ADN 吸湿性能的关系。

(2) 球形 ADN 的吸湿过程分为三个阶段,第一阶段为表面吸湿过程,第二阶段为球形宏观形貌破坏过程,第三为逐渐潮解液化过程。

(3) 通过吸湿过程曲线和吸湿过程方程,得出 20 °C 下,球形 ADN 的相对吸湿点为 57.66%。建议该球形 ADN 的生产和储存环境应保持在相对吸湿点湿度之下。

(4) 球形 ADN 的吸湿性能与环境温度、湿度相关。吸湿速率随湿度增大而增大,且在湿度为 50% 以上时,吸湿率会急剧增加,吸湿达不到平衡。不同温度下,环境湿度低于 40% 时,温度对 ADN 的吸湿性影响不大;在 40% ~ 70% 湿度范围内,各温度下的吸湿性能有明显区别。

(5) 通过与 GJB770B - 2005 干燥器平衡法的对比,可以看出新方法具有精密度好、可靠性高、分析快速等优点,同时可获得更多有利信息,为 ADN 的吸湿机理研究和工艺研究提供理论支持。

参考文献:

- [1] 王伯周,张志忠,朱春华,等. ADN 的合成及性能研究(I)[J]. 含能材料,1999,7(4): 145 - 148.
WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, ZHU Chun-hua, et al. Study on synthesis of ADN(I)[J]. *Chinese Journal of Energetic*

- Materials(Hanneng Cailiao)*,1999,7(4): 145 - 148.
- [2] 张志忠,姬月萍,王伯周,等. 二硝酰胺铵在火炸药中的应用[J]. 火炸药学报,2004,27(3): 36 - 41.
ZHANG Zhi-zhong,JI Yue-ping,WANG Bo-zhou,et al. Application of ammonium dinitramide in propellants and explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2004,27(3): 36 - 41.
- [3] 马跃,张海林. 二硝酰胺铵(ADN)球形化工艺研究[J]. 固体火箭技术,2002,25(2): 59 - 62.
MA Yue,ZHANG Hai-lin. Study on prilling process of ammonium dinitramide(ADN)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002,25(2): 59 - 62.
- [4] 刘愆,王伯周,张海昊,等. ADN 无机法合成及分离纯化研究[J]. 含能材料,2006,14(5): 358 - 360.
LIU Qian,WANG Bo-zhou,ZHANG Hai-hao,et al. Inorganic synthesis of ADN and its separation and purification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2006,14(5): 358 - 360.
- [5] 何金选,杨通辉,张海林. 新型含能材料二硝酰胺胍的合成及性能测试[J]. 固体火箭技术,2001,24(4): 53 - 55.
HE Jin-xuan,YANG Tong-hui,ZHANG Hai-lin. Synthesis and properties test of a new energetic compound guanidine dinitramide [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2001,24(4): 53 - 55.
- [6] Thomas Heintz Heike Pontius Jasmin Anioe,et al. Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization [J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2009,34: 231 - 238.
- [7] 黄洪勇. 高能氧化剂二硝酰胺铵研究进展[J]. 上海航天,2005(4): 31 - 35.
HUANG Hong-yong. Study progress of ammonium dinitramide [J]. *Aero Space SHANGHAI*,2005(4): 31 - 35.
- [8] 渡多野日出男,恩田教男,椎野和夫,等. Ammonium dinitramide 的新合成法とその物理化学的特性[J]. 火炸药学会志,1996,57(4): 160 - 165.
- [9] GJB770B - 2005 火药试验方法 404.1 干燥器平衡法[S].
- [10] 岳金文,邓剑如. 沉淀聚合包覆硝酸铵的吸湿性研究[J]. 含能材料,2004,12(2): 82 - 84.
YUE Jin-wen,DENG Jian-ru. Study on hygroscopicity of the coated ammonium nitrate by precipitation polymerization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2004,12(2): 82 - 84.
- [11] 任春华,亢卫民,罗惠明,等. 测量方法确认技术及指标评价[J]. 理化检验—化学分册,2006,42(8): 677.
REN Chun-hua,KANG Wei-min,LUO Hui-ming,et al. Affirmation of methods of measurement [J]. *PTCA (PART: B CHEM TEST)*,2006,42(8): 677.
- [12] 陆彬. 固体剂吸湿性研究进展[J]. 中国药师,2007,10(5): 445 - 447.
LU Bin. Research on hygroscopicity of solid preparation [J]. *China Pharmacist*,2007,10(5): 445 - 447.

Hygroscopicity of ADN with Dynamic Method

WANG Jing-na, ZHANG Gao, YAN Rui, HU Lan, ZHANG Ting

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

Abstract: Aim at the strong hygroscopicity of ammonium dinitramide (ADN) and the necessity of the hygroscopicity investigation, a new dynamic analytical method was established. The hygroscopicity of ADN was studied by a rapid analytical method. The curves describing the hygroscopic process, hygroscopic speed and critical relative humidity were obtained. Compared to airer equity method, the dynamic method showed an equivalent result to the standardization method GJB770B - 2005 - 404.1 in accuracy. The relative standard deviation of the dynamic analytical method was 1.45%.

Key words: analytical chemistry; dynamic method; ammonium dinitramide; hygroscopicity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.021