

文章编号: 1006-9941(2002)02-0088-03

## 二硝酰胺铵产品的杂质分离及纯度分析

林绣荣

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 提出了二硝酰胺铵(ADN)产品的杂质分离及纯度分析的实用方法。结果表明, MIBK 不仅是分离 ADN 产品的杂质硝酸铵(AN)的有效溶剂, 而且是化学滴定 ADN 的良好介质。纯度分析的精密度高, 变异系数不大于0.19%, 准确度高, 本法与碱量法相比, 两种方法测定结果的相对偏差不大于0.25%。

**关键词:** 二硝酰胺铵(ADN); 杂质; 分离; 纯度; 化学测定

**中图分类号:** V 512

**文献标识码:** A

### 1 引言

ADN 是一种新型高能氧化剂。在以硝酸-硫酸混酸作硝化剂合成 ADN 的方法中, 通常采用活性炭吸附法、有机溶剂提取法、索氏提取法等分离技术进行 ADN 的分离, 但所制得的 ADN 产品仍含有少量 AN 杂质。AN 的存在, 不仅影响产品纯度, 而且会对化学分析 ADN 产品纯度产生干扰。目前国内外关于 ADN 产品纯度分析主要以仪器分析, 如用高压液相色谱法和离子色谱法<sup>[1]</sup>进行研究, 但这些技术对于高纯度物质的纯度分析, 其精密性及准确度较差。ADN 是由阳离子  $\text{NH}_4^+$  和阴离子  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  所组成的盐, 溶于适宜的非水介质中呈一定的酸碱性, 可进行非水酸碱滴定。然而, 无论滴定阳离子还是阴离子, 都必须排除 AN 杂质对滴定的干扰。因此, 化学分析 ADN 产品纯度的关键是如何将混存于其中的 AN 杂质分离, 消除干扰。

### 2 实验

#### 2.1 AN 杂质的分离

##### 2.1.1 溶剂的选择

AN 是 ADN 合成中难以分离的杂质, 因为 AN 与 ADN 两者的性质较为相似。因此, 选择适宜的溶剂分离 AN 杂质是实验的关键。虽然水、甲醇、乙醇、丙酮等是 ADN 的良好溶剂, 但这些溶剂也溶解 AN。试验表明, MIBK 是分离 AN 杂质的有效溶剂, 当 ADN 溶解

时, AN 从溶剂中沉淀析出, 二者相分离。

##### 2.1.2 操作步骤

###### a. 试样的溶解

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g) ADN 于 100 mL 容量瓶中, 加入 60 mL MIBK, 摇动容量瓶, 使大部分试样溶解, 并用 MIBK 稀释至标线, 投入一根电磁搅拌子, 在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 待静置 30 min 后, 在容量瓶底部可见少量沉淀物。

###### b. 杂质的分离

试样按 2.1.2a. 实验步骤溶解后, 过滤混合物, 沉淀物以 MIBK 洗涤, 真空干燥。

#### 2.2 分离产物的鉴定

将上述分离得到的干燥沉淀物作红外光谱鉴定。结果表明, 沉淀物的红外光谱图(图 1)与 AN 标准红外光谱图(图 2)一致。这说明, 从 MIBK 中析出的沉淀物是 AN。

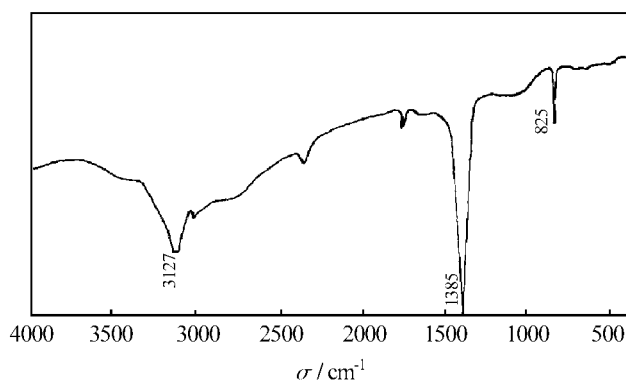


图 1 沉淀物红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of precipitate

收稿日期: 2001-10-23; 修回日期: 2002-02-20

作者简介: 林绣荣(1942-), 男, 汉族, 高级工程师, 主要从事固体推进剂原材料分析、表征研究。

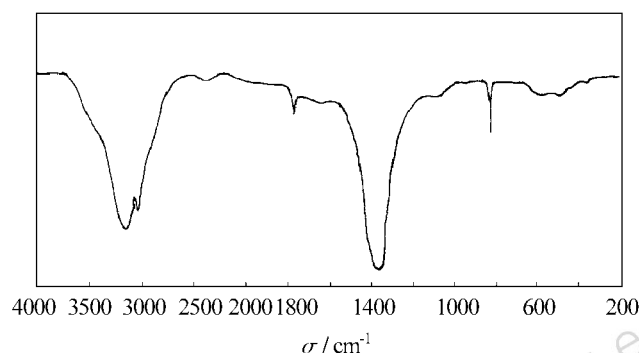


图2 AN标准红外光谱图

Fig.2 Standard infrared spectrum of AN

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分离效果

ADN与AN是否达到有效的分离,可用AN的溶解度试验和未分离的ADN产品纯度的测定结果来检验。

##### 3.1.1 AN的溶解度试验

在不同温度下,将一定质量的AN按2.1.2实验步骤溶解、静置后,移取10.00 mL试液,进行定量测定,其溶解度结果列于表1。

表1 不同温度下AN在MIBK中的溶解度

Table 1 Solubility of AN at different temperature in MIBK

温度/℃	10	16	23	30
溶解度/g	0.001	0.002	0.001	0.001

如果按盐类物质在水中溶解度(20℃,常压下)的界定:可溶,指溶解度大于1 g/1 000 mL H<sub>2</sub>O;不溶,指溶解度小于1 g/1 000 mL H<sub>2</sub>O;微溶,指溶解度约为0.1 g/1 000 mL H<sub>2</sub>O。表中数据表明,AN几乎不溶于MIBK溶剂。表中溶解度数据对ADN产品纯度分析结果的计算没有影响。

##### 3.1.2 未分离的ADN产品纯度的测定

称取约0.05 g(精确至0.000 1 g)试样于滴定池中,加入50 mL MIBK溶解,不分离,用四丁基铵化氢氧-异丙醇标准滴定溶液( $c=0.1$  mol/L)进行电位滴定,将测定结果与3.2实验步的结果进行对比(见表2)。

显然,未经分离的试样,其纯度测定值比分离后的测定值高,而且质量分数大于1,这是少量AN干扰所致;试样经分离后测定的纯度,其质量分数小于1。由此可见,ADN产品中AN杂质的分离是有效的。

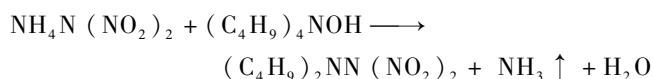
表2 分离与未分离的测定结果

Table 2 Results of determination with separate and non-separate method

类别	$w$	
	未分离	分离
980905	1.0136	0.9627
990506	1.0185	0.9640
990426-1	1.0099	0.9851
990520-1	1.0049	0.9950

#### 3.2 纯度分析

ADN在MIBK中显酸性,用四丁基铵化氢氧-异丙醇标准滴定溶液进行电位滴定,滴定曲线呈现显著突跃,其化学滴定反应式如下:



精确移取2.1.2a.中静置后的清液10 mL于滴定池中,加入40 mL MIBK,插入玻-甘电极,调节自动电位滴定仪,使指针偏转至表头的适中位置作为零点电位,用四丁基铵化氢氧-异丙醇标准滴定液( $c=0.1$  mol/L)滴定,记下相应的滴定剂体积和电位读数。以滴定剂体积对电位毫伏数作图,得到一条有显著突跃的滴定曲线,确定滴定终点及其对应的滴定剂体积。同时做空白试验。

按下式计算试样的纯度:

$$w = \frac{c \cdot V \cdot M}{1000 \times \frac{10m}{100}}$$

式中: $w$ ,试样纯度(以质量分数表示); $c$ ,四丁基铵化氢氧-异丙醇标准滴定溶液的浓度, mol/L; $V$ ,滴定试样和空白所消耗滴定剂的体积之差, mL; $M$ ,试样摩尔质量, g/mol; $m$ ,试样质量, g。

纯度分析的精密度好,变异系数不大于0.19%(见表3);准确度较高,以本法测定的结果与碱量法<sup>[2]</sup>(即按3.2操作步骤移取10.00 mL试液后,加入冰乙酸和乙酸汞,以高氯酸-二氧六环溶液( $c=0.1$  mol/L)作标准滴定剂进行电位滴定)测定的结果进行对照,两种方法测定结果非常接近,相对偏差不大于0.25%,可见,只要将AN杂质分离,两种方法测定ADN产品纯度,其结果都是准确的(见表4)。另外,测定了八批不同时期生产的ADN产品纯度,其结果均表明,不同纯度的ADN产品均能用本法测定。

表3 精密度试验结果  
Table 3 Experimental results of precision

类别	$w$			$\bar{w}$	$S$	$CV/\%$
990426 - 1	0.9826	0.9851	0.9826	0.9851	0.0019	0.19
	0.9876	0.9851	0.9876			
	0.9851	0.9851				
990520 - 1	0.9948	0.9952	0.9950	0.9950	0.0006	0.06
	0.9960	0.9940	0.9946			
	0.9955	0.9951				

表4 两种方法的测定结果

Table 4 Results of determination with two methods

类别	$w$		相对偏差/%
	本法	碱量法	
980905	0.9627	0.9620	0.07
980922	0.9739	0.9730	0.09
981012	0.9826	0.9820	0.06
990506	0.9640	0.9664	-0.25
990426 - 1	0.9851	0.9838	0.13
990520 - 1	0.9950	0.9955	-0.05

#### 4 结论

MIBK 是分离 ADN 产品中 AN 杂质的有效溶剂,而且是化学滴定 ADN 的良好介质。本方法适用于 ADN 产品纯度的测定。

参考文献:

- [1] Oehrle S A. Analysis of anionic impurities in ammonium dinitramide using ion chromatogram or capillar ion electrophoresis with UV detetion [ J ]. J. Energ. Mater. , 1996, 14 ( 1 ): 27 - 45.
- [2] 孙谨,吴莲宝.非水滴定 [ M ].北京:科学出版社,1985.

## Separation of the Impurities and Analysis of the Purity for the Ammonium Dinitramide Product

LIN Xiü-rong

( Hubei Red Star Chemical Institute , Xiangfan 441003 , China )

**Abstract:** A useful method to separate the impurities from the ammonium dinitramide ( ADN ) product and to determine the purity of the ADN product is put forward. The results show that MIBK not only is an effective solvent to separate the ammonium nitrate ( AN ) impurities, but also is a good medium to chemically titrate the ADN. Both precision and accuracy of the purity analysis are good, the coefficient of variation is not more than 0.19% , the relative deviation of the results to be determined with two methods is not more than 0.25% .

**Key words:** ammonium dinitramide ( ADN ); impurity; separation; purity; chemical determination