

文章编号: 1006-9941(2006)01-0062-04

无水硝酸中 N_2O_4 和 N_2O_5 含量的分析

张 静, 王 莅, 苏 敏, 张香文, 米镇涛

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用滴定法和滴定与核磁共振(NMR)谱相结合的方法分析了 N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 体系各组分的含量, 并对滴定法和滴定与 NMR 谱相结合的分析结果进行了比较, 研究了不同的氧化剂、取样方式以及不同的溶剂对分析结果的影响。结果表明滴定法和滴定与核磁共振光谱相结合分析 N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 体系是可行的。硫酸铈作为氧化剂较高锰酸钾作为氧化剂的分析结果准确度高; 安瓿球取样较移液管取样分析结果准确; 纯水作为溶剂较氢氧化钠作为溶剂的分析结果的重现性好、准确度高。

关键词: 分析化学; 五氧化二氮; 四氧化二氮; 化学滴定; 核磁共振谱

中图分类号: TQ560.4

文献标识码: A

1 引 言

硝化反应广泛应用于含能材料、医药、染料、农药和杀虫剂等制造行业。以 N_2O_5 作为新型硝化剂有传统硝化剂(硝酸混酸或硝酸酐等)无法比拟的优点: 反应热效应小, 硝化过程温度易于控制; 无需废酸处理; 产物分离简单, 通常蒸出溶剂即可; 对多官能团反应物硝化选择性高, 如 1,2-二苯乙烯氧化物和苯乙烯氧化物的苯环不会发生硝化; 不会发生氧化等副反应^[1]。

新型硝化剂 N_2O_5 的制备有两种方法: 电化学法和化学法。其中 N_2O_4 电解氧化法得到越来越广泛的关注, 极有可能成为一种制备 N_2O_5 的新型方法。其突出的优点是可获得高浓度的 N_2O_5/HNO_3 溶液, 可直接用于硝化^[2]。 N_2O_4 电解氧化过程中, 在阳极得到 N_2O_4 、 N_2O_5 和 HNO_3 的混合物, 因此需要对 N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 体系进行分析。

Harrar 等人用拉曼光谱定性地分析 N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 体系^[3-6], NO_2^+ 是 N_2O_5 在无水硝酸中离解出的主要离子, 1400 cm^{-1} 是 NO_2^+ 在拉曼光谱中的主要出峰位置。Jackson^[4] 等人用拉曼光谱分析 N_2O_5/HNO_3 溶液, 结果表明: N_2O_5 浓度较低时 (N_2O_5 含量 $< 21\%$), 其浓度与 NO_2^+ 在 1400 cm^{-1} 处的衍射峰面积呈近似线性关系。对 N_2O_4 电解氧化法生产 N_2O_5 而言, 此体系中 N_2O_5 含量 $> 21\%$, 拉曼光谱测出的近似线性关系不适用于 N_2O_4 电解氧化法生产 N_2O_5 的分析。且当体系中有 N_2O_4 时, 由于 N_2O_4 、 N_2O_5 和 HNO_3 的结构

相似使得在拉曼光谱中各组分分离出的离子出峰相互干扰。因此, 无法用拉曼光谱对该体系进行定量分析。

Chichirov^[7] 等人用光谱测出的化学位移及光密度分析此体系, 由于各组分的浓度值与化学位移和光密度都是非线性的, 这不仅工作量大, 且分析结果有较大的误差。

Chapman^[8] 等人用核磁共振光谱定量分析 N_2O_5/HNO_3 两组分溶液。

本文采用滴定法和滴定与 NMR 谱的结合法定量分析 N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 体系中各组分的浓度, 将滴定法分析结果和滴定与 NMR 谱的结合法分析结果做了比较, 考察了过氧化氢、高锰酸钾和硫酸铈作为氧化剂、取样方式及纯水和氢氧化钠作为溶剂对分析结果的影响。

2 实验部分

2.1 试 剂

硫酸铈 (AR); 氢氧化钠 (AR); 硫酸亚铁铵 (AR); 98.2% 的 HNO_3 , 以上试剂均为市售。亚铁-邻菲罗啉指示剂和酚酞指示剂分别按文献[9]和[10]制备; N_2O_4 , 吉化化学工业股份有限公司提供; N_2O_5 , 使用前由 N_2O_4 臭氧氧化法制备。

2.2 滴 定 法

N_2O_4 含量的确定: 用安瓿球(体积 6 mL, 毛细管长度 6 cm)准确称取约 0.6 g 样品于 50 mL 的硫酸铈 (0.1 M) 标准滴定溶液中, 以亚铁-邻菲罗啉为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液 (0.1 M) 滴定过量的硫酸铈, 终点由蓝色变为红色。

总酸度的确定: 用安瓿球准确称取约 0.6 g 样品

收稿日期: 2005-06-24; 修回日期: 2005-08-08

作者简介: 张静(1976-), 女, 硕士, 从事硝化研究。

通讯联系人: 王莅, 硕导, e-mail: wlytj@yahoo.com.cn

于 30 mL 蒸馏水中,以酚酞为指示剂,终点由无色变为粉红色。

通过样品的质量、 N_2O_4 含量和总酸度可确定三组分的含量。计算式如(1)、(2)、(3)式所示:

$$X_1 = \frac{M_{N_2O_4}(C_1V_1 - C_2V_2)/2}{m_1} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{[m_2 \times X_1(2M_{HNO_3} - M_{N_2O_4}) + M_{N_2O_4}(m_2 - M_{HNO_3}C_3V_3)]M_{N_2O_5}}{(M_{N_2O_5} - 2M_{HNO_3})M_{N_2O_4}m_2} \quad (2)$$

$$X_3 = 1 - X_1 - X_2 \quad (3)$$

X_1 为 N_2O_4 含量(质量分数),%; X_2 为 N_2O_5 含量(质量分数),%; X_3 为 HNO_3 含量(质量分数),%; C_1 为硫酸铈标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 为硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL; C_2 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL; C_3 为氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_3 为氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL; m_1 为确定 N_2O_4 含量时试样的质量, g; m_2 为确定酸度时试样的质量, g; M_i 为各组分的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3 滴定与 NMR 谱相结合法

滴定确定 N_2O_4 含量,方法同 2.2。核磁共振光谱在 BrukerAV600 核磁共振仪上测量。乙腈作为内标, ^1H NMR、 ^{14}N NMR 谱的观测频率分别为 600.13 和 43.35 MHz,观测谱宽分别为 17985 和 43478 Hz。测试温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

取一定量的样品于核磁管中,加入色谱纯乙腈,核磁管内的溶液体积约占整个核磁管体积的 1/3,样品

的量与内标物的量体积比约为 1:1。

在 ^1H NMR 和 ^{14}N NMR 的谱图上,固定内标物乙腈峰面积的摩尔比为 3:1,则样品在 ^1H NMR 和 ^{14}N NMR 的谱图上出峰的面积比即是总 H 与总 N 的摩尔比。再结合滴定法确定 N_2O_4 含量,计算得出 N_2O_5 含量和 HNO_3 含量。计算式如(4)、(5)、(6)所示:

$$X_1 = \frac{M_{N_2O_4}(C_1V_1 - C_2V_2)/2}{10m} \quad (4)$$

$$X_2 = \frac{M_{N_2O_5}[M_{N_2O_4}(1 - X_1)(S_N - S_H) - 2M_{HNO_3}S_H \times X_1]}{M_{N_2O_4}[2M_{HNO_3}S_H + M_{N_2O_5}(S_N - S_H)]} \quad (5)$$

$$X_3 = 1 - X_1 - X_2 \quad (6)$$

m 为确定 N_2O_4 含量时试样的质量, g; M_i 为各组分的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_H 为样品在 ^1H NMR 谱图上出峰面积; S_N 为样品在 ^{14}N NMR 谱图上出峰面积。

3 结果与讨论

3.1 滴定法

3.1.1 精确度和加样回收率

首先对本实验所采用的滴定法进行精确度和加样回收率实验。在温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,分别对不同 N_2O_4 含量的 N_2O_5/HNO_3 两份饱和溶液进行重复分析,测定 N_2O_5 含量,其相对标准偏差分别为 1.02% ($n=5$) 和 0.98% ($n=5$),表明分析方法的精确度良好。分别准确称取一定量的标准样品,加入到已测得各组分含量的样品溶液中测定各组分总含量,计算同一样品中 N_2O_4 和 N_2O_5 的回收率分别为 98.96% ~ 100.85% 和 98.90% ~ 102.42%,结果见表 1。

表 1 加样回收率测定结果 ($n=5$)

Table 1 Results of recovery test ($n=5$)

sample	added N_2O_4 /g	found N_2O_4 /g	N_2O_4 recovery/%	added N_2O_5 /g	found N_2O_5 /g	N_2O_5 recovery/%
1	0.8214	0.8201	99.84	9.7429	9.9092	101.71
2	1.2686	1.2554	98.96	9.2146	9.4377	102.42
3	1.5087	1.5215	100.85	8.3336	8.2421	98.90
4	4.8697	4.8688	99.98	6.5749	6.5799	100.08
5	8.2324	8.2310	99.98	5.7684	5.7655	99.95

3.1.2 氧化剂的选择

国家标准及美国军用标准分析 N_2O_4 含量时均用氧化剂将 N_2O_4 氧化为硝酸,然后根据氧化剂的消耗量确定 N_2O_4 含量或者用氢氧化钠溶液直接滴定生成的硝酸确定 N_2O_4 含量,所采用的氧化剂有高锰酸钾^[11-13]、硫酸铈^[14]和过氧化氢^[15]。过氧化氢作为氧

化剂是首先用过氧化氢将 N_2O_4 氧化为硝酸,再用氢氧化钠直接滴定生成的酸来确定 N_2O_4 含量,这种方法只能用于纯 N_2O_4 单组分的分析,对 $N_2O_4-N_2O_5-HNO_3$ 三组分体系不适用,原因是三组分溶于水都会产生酸,且过氧化氢稳定性差,在实验过程中其本身的分解会给分析结果造成误差。因此本实验采用高锰酸钾和硫酸铈进行滴定研究(结果见表 2),这两种氧化剂均是

将 N_2O_4 氧化为硝酸,前者是用过量的碘化钾与剩余的高锰酸钾反应生成碘单质,再用硫代硫酸钠滴定生成的碘,确定高锰酸钾的消耗量;后者是用硫酸亚铁铵反滴过量的硫酸铈来确定硫酸铈的用量。两种氧化剂分析结果的重现性良好,但高锰酸钾作为氧化剂的分析结果较硫酸铈作为氧化剂的分析结果偏高,这与张光友^[12]等人的分析结果一致,他们用高锰酸钾法测定 N_2O_4 纯度时,常出现正超差。另外,在滴定过程中发现:高锰酸钾与 N_2O_4 反应较慢,液面上的 N_2O_4 烟雾滞留时间久;并且在滴定时,反滴定时硫代硫酸钠与碘单质反应需要一定的时间,所以导致终点滞后。硫酸铈作为氧化剂时,其与 N_2O_4 反应较快。所以本实验采用硫酸铈为氧化剂。

表2 选用不同的氧化剂分析 N_2O_4 含量的结果

Table 2 Effects of different oxidants on the analyzed concentration of N_2O_4 %

No.	$KMnO_4$	$Ce(SO_4)_2$
1 ¹⁾	2.0442	0.9755
2 ¹⁾	2.0386	0.9727
3 ¹⁾	2.0249	0.9741
4 ¹⁾	2.0463	0.9738
5	25.7656	23.5437
6	18.9642	17.3828
7	10.5762	9.0187

Note: 1) The determination results of nitric acid(98.2%).

3.1.3 取样方式的影响

表3列出了同一溶液,直接用移液管取样与安瓿瓶取样两种方式的分析结果。从中可以看出,安瓿球取样分析 N_2O_4 含量较直接取样分析 N_2O_4 含量的值高,而安瓿球取样分析 N_2O_5 含量低于直接取样分析值,这是由于直接取样分析时, N_2O_4 呈气态溢出,试样中的少量的 N_2O_4 未全部与硫酸铈反应,因此测出的 N_2O_4 含量偏低。在 N_2O_5/HNO_3 的饱和溶液中 N_2O_5 含量为 36.2%^[16],本实验的溶液均为三组分溶液,由带*的数据可以看出: N_2O_5 的饱和溶液中, N_2O_4 含量的平均值与 N_2O_5 含量的平均值之和为 36.57%,这与文献[16]报道基本吻合。说明安瓿球取样分析值可信度较高。

3.1.4 酸度测定中溶剂的选择

在测定总酸度时,分别用氢氧化钠和纯水作为溶剂溶解试样,分析结果见表4。用氢氧化钠作为溶剂的分析结果重复性差,分析结果偏高,原因是氢氧化钠作为溶剂时,需要硫酸反滴过量的氢氧化钠,过多的反滴步骤使分析误差加大。

表3 安瓿球取样和移液管取样分析结果比较

Table 3 Effects of ampoule ball and pipette sampling on the analytical results

No.	N_2O_4 and N_2O_5 /%	sampling method			
		ampoule ball (parallel sample)		pipette (parallel sample)	
1	N_2O_4	3.36	3.74	3.01	2.87
	N_2O_5	30.54	29.70	34.48	34.59
2	N_2O_4	3.45	3.48	2.78	2.72
	N_2O_5	26.03	26.15	32.94	32.46
3	N_2O_4	3.93*	3.87*	3.04	2.98
	N_2O_5	32.36*	32.98*	46.57	46.53

Note: *) represents saturated N_2O_5 solution at 20 °C.

表4 同一样品选用不同试剂分析 N_2O_5 含量的结果

Table 4 Effects of different solvents on the analyzed concentration of N_2O_5

No.	NaOH	pure water	
1	30.60	25.01	24.03
2	16.08	19.27	14.47
3	30.04	29.88	24.01
4	29.13	38.82	20.87

3.2 滴定法和滴定与 NMR 谱相结合的结果比较

样品的核磁共振数据如表5所示。对同一样品分别使用滴定法和滴定与 NMR 谱相结合法分析,结果见表6,其中对于 N_2O_4 含量的确定使用滴定分析,结果为同一个数值;对于 N_2O_5 含量,滴定分析的结果与核磁共振分析的结果吻合较好。

表5 样品的核磁共振数据

Table 5 NMR data for samples

No.	spectra	chemical shift		integral ratio of
		acetonitrile	sample	acetonitrile and sample
1	¹ H NMR	2.4214	14.0482	30.000 : 8.303
	¹⁴ N NMR	186.425	287.895	10.000 : 14.252
2	¹ H NMR	2.2907	13.7650	30.000 : 11.238
	¹⁴ N NMR	182.897	290.330	10.000 : 17.162

表6 滴定与核磁共振的分析结果

Table 6 Determination results by combination of the titration and NMR spectra

No.	N_2O_4 /%	N_2O_5 /%	
		titration	NMR spectra
1	4.1887	33.9404	33.4072
2	2.7563	27.7642	28.0351

4 结论

在 $N_2O_4-N_2O_5-HNO_3$ 体系的分析中,滴定法和滴定与 NMR 结合法分析值吻合较好。滴定法的精确度

和加样回收率实验表明,两种方法的精确度良好,测量值可信,两种方法都可行。其中滴定法简捷经济。氧化剂和溶剂的选择对分析结果都有一定的影响,高锰酸钾作为氧化剂时 N_2O_4 分析结果偏高,硫酸铈是本实验较适宜的氧化剂。采用氢氧化钠作溶剂时 N_2O_5 的分析结果重复性差,且结果偏高。用纯水作为溶剂减少了反滴带来的误差,分析值准确可信。

参考文献:

- [1] 吴强,谢洪涛,袁伟,等. 硝酸酯绿色硝化工艺研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(3): 5-10.
WU Qiang, XIE Hong-tao, YUAN Wei, et al. Research progress of green nitration in synthesis of nitric esters[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(3): 5-10.
- [2] 黄卫华. 硝化剂五氧化二氮的合成与放大[J]. 上海航天, 2003, (2): 56-59.
HUANG Wei-hua. Synthesis and further scale development of nitrating agent dinitrogen pentoxide[J]. *Aerospace Shanghai*, 2003, (2): 56-59.
- [3] Janna T, Gunnar S, Thomas M, et al. Synthesis and spectra of dinitrogen pentoxide, N_2O_5 [J/OL]. *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, 2(1). <http://www.ijvs.com/volume2/edition1/section2c.html>.
- [4] Harrar J E, Rigdon L P, Rice S F. Raman spectral study of N_2O_4 and N_2O_5 in Nitric Acid[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28: 891-899.
- [5] Harrar J E, Pearson R K. Chemistry and materials science department [J]. *J Electrochem Soc: Electrochemical Science and Technology*, 1983, 130(1): 109-112.
- [6] Boughriet A, Wartel M. Criteria of stability for dinitrogen pentoxide in organic media and anhydrous HNO_3 . Appraisal of the nitrating efficiency of some nitronium complexes in sulfolane [J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(5/6): 889-897.
- [7] Chichirov A A, Amirova L M, Kargin Yu M, et al. Analyzing the system nitric acid-water (nitrogen pentoxide)-nitrogen tetroxide [P]. USSR. SU 1224682, 1986.
- [8] Chapman R D, Smith G D. Separation of dinitrogen pentoxide from its solutions in nitric acid [J]. *American Chemical Society*, 1996, Chapter 9: 79-96.
- [9] GB-601-88. 标准滴定溶液的制备[S].
- [10] 古风才,肖衍繁. 基础化学实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [11] 张光友, 邹利鹏, 李程. 高锰酸钾法测定四氧化二氮纯度的超差原因及修正方法[J]. 理化检验-化学分册, 2000, 36(5): 219-221.
ZHANG Guang-you, ZOU Li-peng, LI Cheng. The reasons of producing deflection in the determination of N_2O_4 % using $KMnO_4$ and modified methods [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Chemical Analysis*, 2000, 36(5): 219-221.
- [12] 邹利鹏, 唐砚旺, 罗兴炳. 四氧化二氮化验分析中存在的问题及对策[J]. 化学分析计量, 1999, 8(1): 15-17.
ZOU Li-peng, TANG Yan-wang, LUO Xing-bing. Shortages in the component analysis method on N_2O_4 and counter-measure [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 1999, 8(1): 15-17.
- [13] GB 337-64. 浓硝酸[S].
- [14] MIL-P-7254F-1970. 硝酸推进剂[S].
MIL-P-7254F-1970. Propellants, nitric acid[S].
- [15] IL-P-26539C-1970. 四氧化二氮推进剂[S].
IL-P-26539C-1970. Propellants, tetroxide dinitrogen[S].
- [16] Bagg G E G, Euan, Salter D A, Sanderson A J. Method of separating dinitrogen pentoxide from its solution in nitric acid [P]. WO 91/07524, 1991.

Two Methods for Analyzing N_2O_4 and N_2O_5 in Anhydrous HNO_3

ZHANG Jing, WANG Li, SU Min, ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of the Ministry of Education,
School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The concentrations of tetroxide dinitrogen (N_2O_4) and pentoxide dinitrogen (N_2O_5) and nitric acid in N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 system are measured by the chemical titration and the nuclear magnetic resonance spectra (NMR) combining titration, respectively. And its results from two methods were compared. The effects of the oxidants, the solvents and the sampling methods on the concentrations of N_2O_4 , N_2O_5 analyzed by the chemical titration were also investigated. The results indicate that both the NMR combining titration and titration are in agreement and accurate for the analysis of N_2O_4 - N_2O_5 - HNO_3 system. N_2O_4 concentrations analyzed by using cerium sulfate as oxidant are more accurate than that of potassium permanganate as oxidant. The results of sampling by using ampoule ball are better than that of sampling by using pipette. Comparing with the aqueous solutions of sodium hydroxide as solvent to analyze N_2O_5 concentration, distilled water used as solvent gives the higher accuracy and the better repeatability.

Key words: analytical chemistry; pentoxide dinitrogen (N_2O_5); tetroxide dinitrogen (N_2O_4); chemical titration; nuclear magnetic resonance spectra