

文章编号:1006-9941(2021)07-0599-08

# 复合推进剂凝聚相燃烧产物成分分析方法

刘欢,敖文,刘林林,刘露,苟东亮,刘佩进,胡松启

(西北工业大学 燃烧、热结构与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 为获得准确可靠的复合推进剂凝聚相燃烧产物(CCPs)的理化特性,提出了一种基于微波消解的乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法以实现凝聚相燃烧产物全组分定量解析。采用自研凝聚相燃烧产物收集系统获取了四组元推进剂凝聚相燃烧产物,针对活性Al含量对比分析了EDTA滴定法、电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP)、气体容量法及重铬酸钾滴定法等4种方法的测试精度。结果表明,基于微波消解的EDTA滴定法能准确测定复合推进剂凝聚相燃烧产物中的Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和C等组分含量。微波消解能有效溶解包裹在活性Al表面的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>壳层,其最优溶液配比参数为V<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>:V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>:V<sub>HNO<sub>3</sub></sub>=10:2:1,温度为240℃,时间为150min。ICP光谱法也能检测凝聚相燃烧产物中的全部组分,精度略低于EDTA滴定法。气体容量法和重铬酸钾滴定法测定凝聚相燃烧产物中活性Al的含量则显著低于EDTA滴定法和ICP光谱法。EDTA滴定法测定活性Al含量最精确,其精度相较气体容量法、重铬酸钾滴定法、ICP光谱法分别提高60%,40%,22%。

**关键词:** 复合推进剂凝聚相燃烧产物(CCPs);成分;微波消解;EDTA滴定法

中图分类号:V435.12

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020246

## 1 引言

复合推进剂中,Al粉一般作为燃料添加到推进剂中,以提高比冲,增加推进剂能量密度,抑制高频燃烧不稳定。复合推进剂燃烧形成的凝聚相燃烧产物对固体发动机的性能具有重要影响。复合推进剂凝聚相燃烧产物成分分析是揭示其燃烧性能与机理的关键。目前大多采用仪器分析法和化学分析法两类途径测定凝聚相燃烧产物成分,由于方便快捷,仪器分析法较为常用。X射线衍射(XRD)分析是一种比较常用的测定凝聚相燃烧产物成分的方法,主要用于物质的定性鉴别和半定量分析<sup>[1-5]</sup>。能谱分析(EDS)在凝聚相燃烧产物表面元素的分析方面应用较多<sup>[3-6]</sup>。电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)方法应用于多领域的液、固成分检测,可测定凝聚相燃烧产物中活性Al含

量<sup>[7-8]</sup>。化学分析也是凝聚相产物成分分析的常用手段<sup>[9-12]</sup>。目前,现有化学分析方法主要用于测定凝聚相燃烧产物中活性Al的含量。其中,气体容量法和重铬酸钾滴定法在凝聚相燃烧产物成分分析中应用较多。气体容量法根据活性Al可与氢氧化钠反应放出氢气,通过排水法测定氢气的体积,从而根据产生氢气的量即可计算出活性Al的含量。重铬酸钾滴定法是酸性介质中,在有保护气体存在下,活性Al将三价铁还原为二价铁,用重铬酸钾溶液滴定,根据消耗重铬酸钾溶液的量,计算活性Al含量。综上所述,仪器分析法较为快速,便捷,但主要用于成分定性分析,定量分析的精确度不高。化学分析法具有较高精度,但现有化学分析法主要测定凝聚相燃烧产物中活性Al的含量,未能测定产物中其它物质的含量,分析不全面。因此,需要提出更加准确的方法以获取凝聚相燃烧产物中成分与含量。

本研究采用EDTA滴定方法,得到凝聚相燃烧产物中各物质的准确含量。该方法采用微波消解使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>完全溶解,随后基于EDTA滴定法获得Al和Fe元素含量,结合仪器测定C和N元素含量,最终得到凝聚相燃烧产物中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、AlN、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C等5种组分精确占比。同时对比分析EDTA滴定法、ICP光谱法、

收稿日期:2020-09-03;修回日期:2021-01-30

网络出版日期:2021-06-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(3102018ZY003)

作者简介:刘欢(1988-),男,博士生,主要从事航空宇航推进理论与工程研究。e-mail:liuhuan@space@mail.nwpu.edu.cn

通信联系人:敖文(1988-),男,副教授,主要从事金属燃料燃烧机理和固体发动机燃烧不稳定研究。e-mail:aw@nwpu.edu.cn

引用本文:刘欢,敖文,刘林林,等.复合推进剂凝聚相燃烧产物成分分析方法[J].含能材料,2021,29(7):599-606.

LIU Huan, AO Wen, LIU Lin-lin, et al. Method for Composition Analysis of Condensed Phase Combustion Products of Composite Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(7): 599-606.

气体容量法及重铬酸钾滴定法的测定结果,分析了各种化学方法的准确度和有效性,以期为固体推进剂凝聚相燃烧产物的表征与分析提供指导和手段。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

碳硫分析仪(力可 CS844):测定范围:C: $6 \times 10^{-5}\%$ ~6%;S: $6 \times 10^{-5}\%$ ~6%。

氮氧分析仪(力可 TC500):测定下限 $1 \times 10^{-4}\%$ 。

微波消解仪(Tian-06):最大输出功率:1000 W,频率:2450 MHz;温度控制范围:0~260 °C;压力控制范围:0~15 MPa。

电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo ICP6300):测定范围: $5 \times 10^{-3}\%$ ~20%。

磷酸,AR,天津市富宇精细化工有限公司;硝酸、六次亚甲基四胺,AR,成都市科隆化学品有限公司;盐酸,AR,国药集团化学试剂有限公司;硫酸,AR,西安成杰化玻仪器设备有限公司;氨水、乙二胺四乙酸二钠、氟化铵、二甲酚橙,AR,天津市大茂化学试剂厂;氧化锌,PT,天津市大茂化学试剂厂。

六次亚甲基四胺缓冲溶液( $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、盐酸溶液(体积比为1:1)、氨水溶液(体积比为1:1)、二甲酚橙指示剂( $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

氧化锌标准溶液:用100 mL烧杯称取0.4 g氧化锌,保留到 $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ 。向烧杯中加入适量蒸馏水,再加盐酸溶液搅拌至氧化锌完全溶解。将溶液加入

1000 mL容量瓶,补充蒸馏水至1000 mL刻度线,得到氧化锌标准溶液。

EDTA标准溶液:用100 mL烧杯称量3 g乙二胺四乙酸二钠,向烧杯中加入适量蒸馏水搅拌至EDTA完全溶解,将溶液加入1000 mL容量瓶,补充蒸馏水至1000 mL刻度线,得到EDTA标准溶液。

### 2.2 EDTA滴定法

#### 2.2.1 总体分析方案

图1为典型凝聚相燃烧产物的XRD物相图谱。结果表明,凝聚相燃烧产物中含有Al、AlN、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等物质。此外,复合推进剂凝聚相燃烧产物中多含有C。针对凝聚相燃烧产物以上可能成分来确定EDTA滴定总体实验方案,如图2所示。首先采用微波消解使含难溶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的凝聚相燃烧产物完全溶解,随后基于EDTA滴定获得Al和Fe元素含量,结合碳硫分析仪、氮氧分析仪测定C和N元素含量。最终AlN含

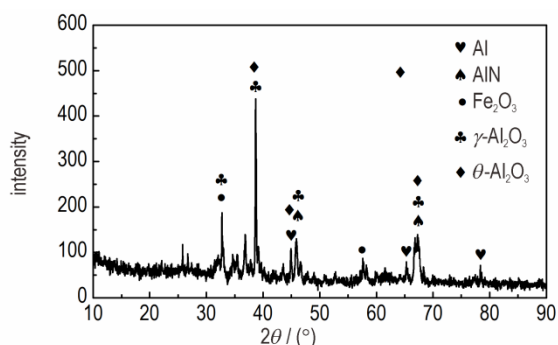


图1 凝聚相燃烧产物XRD物相图谱

Fig.1 XRD image for the CCPs

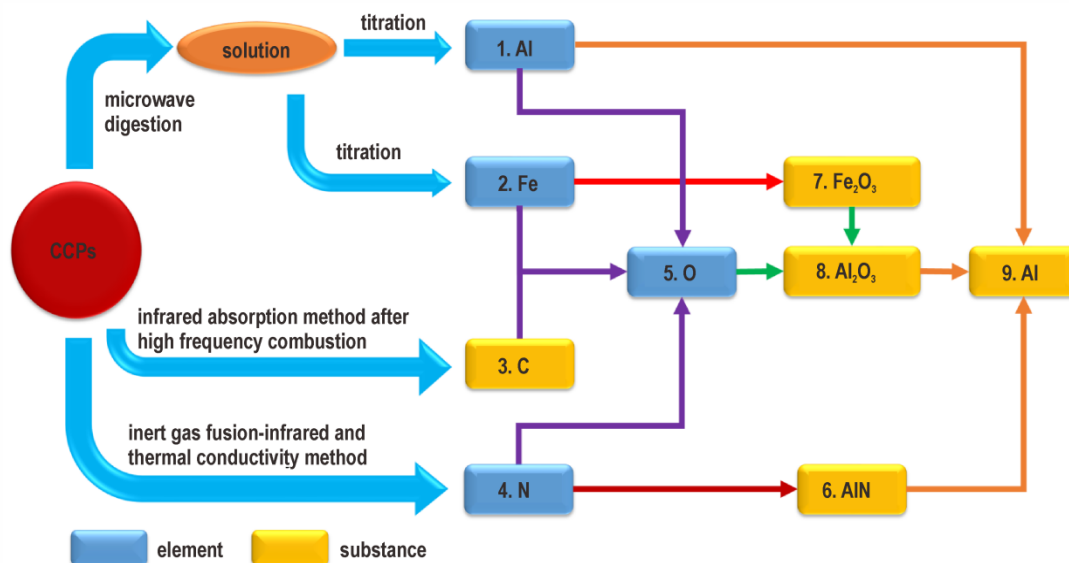


图2 EDTA滴定法测凝聚相燃烧产物成分方案

Fig.2 Scheme for the components of CCPs by EDTA titration

量可依据 N 计算获得,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量由 Fe 推出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量则可根据总 O 含量减去  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中 O 含量获得, 活性 Al 含量由总 Al 含量减去 AlN 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中 Al 得到。

### 2.2.2 微波消解

凝聚相燃烧产物中部分颗粒的结构是由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆未反应的活性 Al 所组成<sup>[6,13-14]</sup>。由于 Al 颗粒表面易被氧化形成较稳定的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在传统的化学分析方法中, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对于 Al 颗粒的阻隔, 凝聚相燃烧

产物中的活性 Al 不能完全参与反应, 导致测定结果准确度受影响。本研究采用微波消解去除了 Al 颗粒表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 使活性 Al 完全反应。微波消解试验依据参考文献[15-18]采用混酸溶解样品, 10 种试验方案如表 1 所示。当采用 10# 方案, 即混酸配比为  $V_{\text{H}_3\text{PO}_4}:V_{\text{H}_2\text{SO}_4}:V_{\text{HNO}_3}=10:2:1$ 、温度为 240 °C、消解时间为 150 min 时样品完全溶清, 因此后续微波消解实验均选取该方案。

表 1 微波消解试验条件

Table 1 Microwave digestion test conditions

No.	mixed acid ratio	temperature/°C	time/min	phenomenon
1#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (9 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (6 mL) + HCl (1 mL)	230	60	unclear
2#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (9 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (6 mL)	230	60	unclear
3#	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (4 mL) + $\text{HNO}_3$ (4 mL)	230	60	unclear
4#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (5 mL) + $\text{HNO}_3$ (1 mL)	230	60	unclear
5#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (10 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 mL)	230	180	slightly unclear
6#	HCl (12 mL) + $\text{HNO}_3$ (4 mL)	230	180	unclear
7#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (9 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (6 mL) + HCl (3 mL)	240	180	slightly unclear
8#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (12 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (9 mL) + HCl (1 mL) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (1 mL)	240	240	slightly unclear
9#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (12 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (9 mL)	240	240	slightly unclear
10#	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (10 mL) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 mL) + $\text{HNO}_3$ (1 mL)	240	150	clear

### 2.2.3 EDTA 标定

使用移液管取 5 mL EDTA 溶液置入 250 mL 锥形瓶, 加入 20 mL 蒸馏水, 加入 1 滴二甲酚橙指示剂, 滴加氨水溶液至溶液变紫红色, 然后滴加盐酸溶液至溶液变为亮黄色。待调节 pH 值为 5~6 后, 加入适量六次亚甲基四胺缓冲溶液。用 25 mL 滴定管取氧化锌标准溶液, 向 EDTA 溶液中滴加氧化锌标准溶液至紫红色, 确定为滴定终点, 记录氧化锌标准溶液消耗量  $V_1$  (mL)。重复该步骤 3 次, 取 3 次滴定结果的平均值, 3 次结果的极差应不大于 0.05 mL。EDTA 标准溶液的浓度计算公式如下:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c(\text{ZnO}) \times V_1}{5} \quad (1)$$

式中,  $c(\text{ZnO})$  为氧化锌标准溶液的摩尔浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V_1$  为氧化锌标准溶液消耗量, mL。

### 2.2.4 含量分析

称量 0.1 g 凝聚相燃烧产物样品, 保留到  $1 \times 10^{-5}$  g。将样品进行微波消解, 然后将经过微波消解的样品溶液补充蒸馏水定容到 1000 mL 容量瓶, 得到定容样品溶液。

Al、Fe 元素含量的滴定: 由容量瓶中取 15 mL 样品溶液加入 250 mL 锥形瓶中, 取 10 mL EDTA 标准溶

液加入该锥形瓶中, 调节 pH 值为 3~4, 将溶液加热至微沸, 冷却, 使 Al、Fe 与 EDTA 充分络合。加入 1 滴二甲酚橙指示剂, 调节 pH 值为 5~6, 加入适量六次亚甲基四胺缓冲溶液。滴加氧化锌标准溶液, 至溶液由亮黄色变为紫红色, 记录氧化锌标准溶液消耗量  $V_2$  (mL)。向锥形瓶中加入 1 g 氟化铵掩蔽剂, 保持约 12 h, 排除共存离子的干扰, 使与 Al 络合的 EDTA 离解, 释放出定量的 EDTA<sup>[19]</sup>。调节 pH 值为 5~6。滴加氧化锌标准溶液, 至溶液由亮黄色变为紫红色, 即为滴定终点, 记录氧化锌标准溶液消耗量  $V_3$  (mL)。重复测量 3 次。Fe 元素含量按 (2) 式计算:

$$\omega_1 = \frac{M_1 \times \left[ c(\text{EDTA}) \times 10 - c(\text{ZnO}) \times (V_2 + V_3) \right] \times 10^{-3}}{m_0 \times \frac{15}{1000}} \quad (2)$$

其中,  $M_1$  为 Fe 的摩尔质量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $V_2$  为第一次滴加氧化锌标准溶液消耗量, mL;  $V_3$  为第二次滴加氧化锌标准溶液消耗量, mL;  $m_0$  为取样总质量, g。

Al 元素含量按 (3) 式计算:

$$\omega_2 = \frac{M_2 \times c(\text{ZnO}) \times V_3 \times 10^{-3}}{m_0 \times \frac{15}{1000}} \quad (3)$$

式中,  $M_2$  为 Al 的摩尔质量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

C、N元素含量测定:利用碳硫分析仪测量C元素含量,利用氮氧分析仪测量N元素含量。

O元素含量测定:凝聚相燃烧产物包含Al、Fe、C、N、O五种元素,由实验获得Al、Fe、C、N的含量后,由计算可获得O元素的含量。

### 2.3 对比实验

#### 2.3.1 电感耦合高频等离子体发射光谱法

使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定经微波消解后定容样品中Al和Fe元素含量,其它元素含量测定方法与EDTA滴定法一致。

#### 2.3.2 气体容量法

将10% NaOH溶液40 mL和凝聚相燃烧产物40 mg倒入锥形瓶中反应60 min,待无气泡产生后结束实验,发生如下反应:



参考文献[11]通过排水法测量氢气的生成量,通过化学分析法计算样品中活性Al的含量。

#### 2.3.3 重铬酸钾滴定法

重铬酸钾滴定法参考GJB1738A-2015方法<sup>[20]</sup>。取0.1 g试样置于锥形瓶中,加30 mL硫酸铁溶液、50 mL硫酸溶液,再加入75 mL碳酸氢钠饱和溶液并加热煮沸。待试样完全溶解并冷却后加15 mL硫磷混合酸溶液、3滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准溶液滴定。

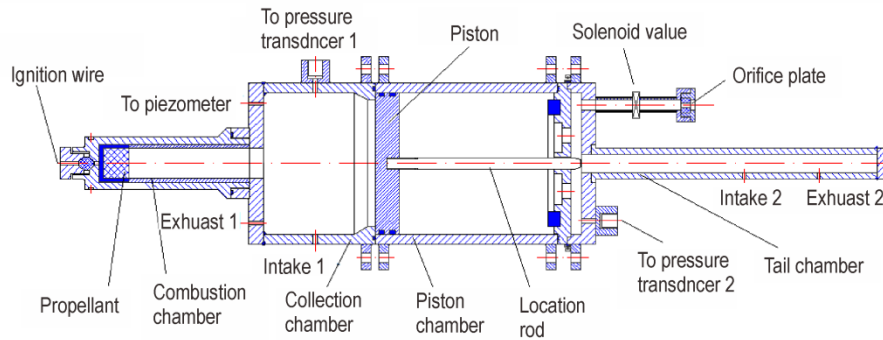


图3 凝相产物收集装置<sup>[22]</sup>

Fig.3 Collection system for CCPs<sup>[22]</sup>

表3 标定物配比

No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
SS1	95	NA	5
SS2	90	NA	10
SS3	80	NA	20
SS4	85	5	10
SS5	90	5	5
SS6	93	5	2

### 2.4 试样制备

凝聚相燃烧产物来源于P1、P2和P3三种配方复合推进剂,其主要组分包括端羟基聚丁二烯(HTPB)、卡托辛(GFP)、高氯酸铵(AP)、Al和黑索金(RDX),推进剂配方如表2所示。凝聚相燃烧产物实验系统如图3所示<sup>[21]</sup>。该装置利用氮气冻结固体推进剂的凝聚相燃烧产物,用排气控制装置来实现压强的保持。实验时由气源系统向实验器中充氮气建立初始工作压力,然后推进剂点火燃烧,同时排出氮气保持工作压力恒定。推进剂燃烧结束后,将实验容器内压强降至大气压。拆卸实验装置,收集凝聚相燃烧产物。三种固体推进剂均在6 MPa下进行凝聚相燃烧产物收集实验。P1、P2和P3对应的凝聚相燃烧产物依次为S1、S2和S3。此外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al按六种不同质量比例制备样品,各样品质量均为0.1 g,得到标定物SS1~SS6,如表3所示。采用ICP光谱法和EDTA滴定法对标定物成分含量进行比对。采用EDTA滴定法、ICP光谱法、重铬酸钾滴定法和气体容量法测定三种推进剂配方的凝聚相燃烧产物成分。

表2 凝聚相燃烧产物对应固体推进剂配方

No.	HTPB	GFP	AP	Al	RDX
P1	12	2	68	18	0
P2	12	2	62	18	6
P3	12	2	56	18	12

## 3 结果与讨论

### 3.1 EDTA滴定法分析结果

标定物使用EDTA滴定法测量各物质含量数据如表4所示。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的平均相对偏差为0.5%。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的平均相对偏差为0.7%,活性Al含量的平均相对偏差为5.9%。复合推进剂凝聚相燃烧产物使用EDTA滴定法测量各物质成分含量数据如表5所

表 4 EDTA 滴定法测标定物成分结果 (n=3)

**Table 4** Determination results of the compositions of calibration object by EDTA titration (n=3) %

method	No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al		
		theoretical value	measured value	mean deviation	theoretical value	measured value	mean deviation	theoretical value	measured value	mean deviation
EDTA titration	SS1	95	94.8±0.3	0.5	NA	NA	NA	5	5.2±0.3	5.9
	SS2	90	90.9±0.2		NA	NA	NA	10	9.1±0.2	
	SS3	80	80.5±0.2		NA	NA	NA	20	19.5±0.2	
	SS4	85	85.5±0.2		5	4.9±0.1	0.7	10	9.6±0.2	
	SS5	90	90.3±0.2		5	5.0±0.1	0.7	5	4.7±0.2	
	SS6	93	92.8±0.2		5	5.0±0.1	0.7	2	2.2±0.1	

Note: a)NA is not available. b) The deviation is based on the results by EDTA titration.

示。EDTA 滴定法中,随着推进剂配方中 RDX 含量增加,对应的凝聚相燃烧产物中的活性 Al 含量由 2.0% 增加到 10.5%。

针对 EDTA 滴定法,本研究对凝聚相燃烧产物中的 Al 和 Fe 元素进行了加标回收试验。向样品 S1、S2 和 S3 中添加 Al 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,使得消解后 Al 元素浓度增加 30 mg·L<sup>-1</sup>,Fe 元素浓度增加 2 mg·L<sup>-1</sup>。然后测定样品中 Al 和 Fe 元素含量,结果见表 6。可知,Al 和 Fe 元素的加标回收率在 97.7%~102.1% 之间。试验结果证明 EDTA 滴定法是准确、可靠的。

表 5 EDTA 滴定法测凝聚相燃烧产物成分结果 (n=3)

**Table 5** Determination results of the compositions of CCPs by EDTA titration (n=3) %

method	No.	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
EDTA titration	S1	3.5±0.1	2.9±0.1	2.1±0	89.5±0.1	2.0±0.1
	S2	3.7±0.1	4.3±0.1	4.3±0.1	78.5±0.1	9.2±0.2
	S3	2.6±0	3.5±0.1	4.5±0.1	78.9±0.2	10.5±0.1

**3.2 ICP 光谱法、气体容量法与重铬酸钾滴定法分析结果**

表 7 为标定物使用 ICP 光谱法测定各物质含量结

表 7 ICP 光谱法测标定物成分结果 (n=3)

**Table 7** Determination results of the compositions of calibration object by ICP spectrometry (n=3) %

method	No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al		
		theoretical value	measured value	mean deviation	theoretical value	measured value	mean deviation	theoretical value	measured value	mean deviation
ICP spectrometric method	SS1	95	97.2±0.1	3.1	NA	NA	NA	5	2.8±0.1	33.9
	SS2	90	92.1±0.2		NA	NA	NA	10	7.9±0.2	
	SS3	80	85.5±0.1		NA	NA	NA	20	14.5±0.1	
	SS4	85	87.2±0.2		5	4.7±0.1	6.7	10	8.1±0.2	
	SS5	90	92.7±0.2		5	4.4±0	6.7	5	2.9±0.1	
	SS6	93	94.1±0.1		5	4.9±0.1	6.7	2	1.0±0	

表 6 Al 和 Fe 元素的加标回收率试验结果

**Table 6** Results of recovery of Al and Fe

element	No.	found /mg·L <sup>-1</sup>	added /mg·L <sup>-1</sup>	recovered /mg·L <sup>-1</sup>	recovery /%
Al	S1	50.75	30.00	30.62	102.1
	S2	53.62	30.00	30.57	101.9
	S3	55.43	30.00	29.31	97.7
Fe	S1	1.90	2.00	1.97	98.5
	S2	2.88	2.00	2.00	100.0
	S3	2.45	2.00	2.01	100.5

果。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的平均相对偏差为 3.1%。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的平均相对偏差为 6.7%,活性 Al 含量的平均相对偏差为 33.9%。结合表 4 可知,EDTA 滴定法测 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性 Al 含量的平均相对偏差比 ICP 光谱法分别低 2.6%、6.0% 和 28.0%。复合推进剂凝聚相燃烧产物使用 ICP 光谱法测量各物质成分含量数据如表 8 所示。ICP 光谱法中,随着推进剂配方中 RDX 含量增加,对应的凝聚相燃烧产物中的活性 Al 含量由 1.5% 增加到 8.5%。

使用气体容量法和重铬酸钾滴定法测定复合推进剂凝聚相燃烧产物成分结果见表 9,气体容量法和重铬酸钾滴定法仅能测量出凝聚相燃烧产物中活性 Al

表 8 ICP 光谱法测凝聚相燃烧产物成分结果 ( $n=3$ )

method	No.	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	%
ICP spectrometric method	S1	3.5±0.1	2.9±0	2.1±0	90.0±0.2	1.5±0.1	
	S2	3.7±0.1	4.3±0.1	4.3±0.1	80.6±0.2	7.1±0.1	
	S3	2.6±0	3.3±0.1	4.5±0.1	81.1±0.1	8.5±0.2	

表 9 气体容量法和重铬酸钾滴定法测凝聚相燃烧产物中活性铝结果 ( $n=3$ )Table 9 Determination results of the active aluminum of CCPs by gas volumetry and potassium dichromate titration ( $n=3$ )

method	No.	Al	%
gas volumetric method	S1	0.3±0.1	
	S2	4.5±0.2	
	S3	5.9±0.2	
potassium dichromate titration	S1	0.9±0.1	
	S2	5.7±0.3	
	S3	7.7±0.2	

的含量。气体容量法中,随着推进剂中 RDX 含量的升高,其对应的凝聚相燃烧产物中活性 Al 的含量由 0.3% 逐渐增高到 5.9%。重铬酸钾滴定法中,随着推进剂中 RDX 含量的升高,其对应的凝聚相燃烧产物中活性 Al 的含量由 0.9% 增加到 7.7%。气体容量法和重铬酸钾滴定法只能测活性 Al 的含量,但凝聚相燃烧产物中不仅仅只含有活性 Al。结合图 1 可知,燃烧产物中含有 Al、AlN、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物质。因此,气体容量法和重铬酸钾滴定法测定固体推进剂凝聚相燃烧产物成分准确度欠佳。

### 3.3 四种分析方法对比

气体容量法、重铬酸钾滴定法、ICP 光谱法和

EDTA 滴定法的对比分析如表 10 所示。EDTA 滴定法和 ICP 光谱法与气体容量法、重铬酸钾滴定法相比较,EDTA 滴定法和 ICP 光谱法能全面地测定凝聚相燃烧产物的成分。气体容量法和重铬酸钾滴定法仅能测定活性 Al 含量,且测定的活性 Al 含量均显著低于 EDTA 滴定法和 ICP 光谱法测量结果。复合推进剂凝聚相燃烧产物中,部分未完全燃烧的 Al 颗粒被 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所包覆。使用气体容量法和重铬酸钾滴定法时,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的阻隔,凝聚相燃烧产物中的活性 Al 不能完全与相应物质发生化学反应,而导致测定的结果明显偏小。气体容量法和重铬酸钾滴定法相对于 EDTA 滴定法,活性 Al 含量平均偏差分别为 60% 和 40%。

与 EDTA 滴定法相比,ICP 光谱法测得的凝聚相燃烧产物中活性 Al 含量平均偏差达 22%。在微波消解中,混酸的主要成分为粘度大的磷酸和硫酸,在 ICP 中的雾化效率低,灵敏度降低,导致测量 Al 和 Fe 元素的含量偏低。这会使得 O 元素的含量偏高,从而提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量,最终导致活性 Al 含量低于实际值。在 ICP 光谱法中,标定样品中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量均高于实际值,活性 Al 含量均低于实际值,该结果也与其一致。所以,在使用本研究中微波消解方案的前提下,EDTA 滴定法的准确度高于 ICP 光谱法。

表 10 不同成分分析方法对比

Table 10 Comparison of different composition analysis methods

Component method	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	mean deviation of Al content/% <sup>b)</sup>
EDTA titration	O	O	O	O	O	0
ICP spectrometric method	O	O	O	O	O	22
gas volumetric method	NA <sup>a)</sup>	NA	NA	NA	O	60
potassium dichromate titration	NA	NA	NA	NA	O	40

Note: a) NA is not available. b) The deviation is based on the results by EDTA titration.

从表 10 可以看出,以上四种测定复合推进剂凝聚相燃烧产物成分含量的方法中,EDTA 滴定法测定凝聚相燃烧产物成分 C、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al 是最全面,测量准确度最高的方法。

## 4 结论

(1) EDTA 滴定法主要包含微波消解、滴定 Al 和 Fe 元素含量两个步骤,能准确测定 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN 和

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等含量。Al和Fe元素的加标回收率在97.7%~102.1%，此方法准确可靠。

(2)微波消解是EDTA滴定法关键的预处理步骤。混酸配比为 $V_{\text{H}_3\text{PO}_4}:V_{\text{H}_2\text{SO}_4}:V_{\text{HNO}_3}=10:2:1$ ，温度为240℃，消解时间为150 min是一种较理想的复合推进剂凝聚相燃烧产物微波消解方法。气体容量法和重铬酸钾滴定法能够测定复合推进剂凝聚相燃烧产物中活性Al含量并获得其配方影响规律，但以上两种方法测出的活性Al含量均显著低于ICP光谱法和EDTA滴定法。

(3)EDTA滴定法测定活性Al含量精度最高，分别比气体容量法、重铬酸钾滴定法、ICP光谱法高60%，40%，22%。

#### 参考文献:

- [1] Korotkikh A G, Glotov O G, Arkhipov V A, et al. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 178: 195-204.
- [2] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [3] Hashim S A, Karmakar S, Roy A. Effects of Ti and Mg particles on combustion characteristics of boron-HTPB-based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocket applications[J]. *Acta Astronautica*, 2019, 160: 125-137.
- [4] 张胜敏, 胡春波, 徐义华, 等. 固体火箭发动机燃烧室凝相颗粒燃烧特性分析[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(3): 256-259.  
ZHANG Sheng-min, HU Chun-bo, XU Yi-hua, et al. Combustion characteristic analysis on condensed 2 phase particle in SRM chamber[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(3): 256-259.
- [5] 王维伦, 李建民, 杨荣杰, 等. 含氟有机添加剂对含铝聚醚推进剂燃烧凝聚相产物的影响[J]. 兵工学报, 2017, 38(4): 704-710.  
WANG Wei-lun, LI Jian-min, YANG Rong-jie, et al. Influence of organic fluorine-contained additives on condensed combustion products of aluminized polyether propellants [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(4): 704-710.
- [6] Ao W, Liu P, Yang W. Agglomerates, smoke oxide particles, and carbon inclusions in condensed combustion products of an aluminized GAP-based propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2016, 129: 147-153.
- [7] Zhou Y, Liu J, Wang J, et al. Experimental study on dynamic combustion characteristics of aluminum particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 982-992.
- [8] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 15-18.  
RUAN Gui-se. Development and application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(4): 15-18.
- [9] Sambamurthi J K, Price E W, Sigman R K. Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion [J]. *AIAA Journal*, 1984, 22(8): 1132-1138.
- [10] Liu T, Perng H, Luh S, et al. Aluminum agglomeration in ammonium perchlorate/cyclotrimethylene trinitramine/aluminum/hydroxy-terminated polybutadiene propellant combustion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 8(6): 1177-1184.
- [11] 石伟, 孙运兰, 朱宝忠, 等. KF对微米铝粉在水蒸气中着火燃烧特性的影响[J]. 过程工程学报, 2020, 20(4): 458-466.  
SHI Wei, SUN Yun-lan, ZHU Bao-zhong, et al. Effect of KF on the ignition and combustion characteristics of micron-sized aluminum powder in water vapor [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(4): 458-466.
- [12] 李疏芬, 金乐骥. 铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响[J]. 含能材料, 1996, 4(2): 68-74.  
LI Shu-fen, JIN Le-ji. Effects of aluminum particle size on combustion behavior of propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(2): 68-74.
- [13] Babuk V A, Vassiliev V A, Sviridov V V. Formation of condensed combustion products at the burning surface of solid rocket propellant, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics [M]. AIAA, Reston, VA, 2000, : 749-776.
- [14] Babuk V A, Vasilyev V A, Glebov A A, et al. Combustion mechanisms of AN-based aluminized solid rocket propellants [C]//9-IWCP Novel Energetic Materials and Applications. 2004.
- [15] 林海山. 微波消解-原子吸收法测定氧化铝为载体的钯催化剂中钯[J]. 分析试验室, 2006, 25(6): 75-77.  
LIN Hai-shan. AAS determination of palladium in aluminum oxide matrix by microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006(6): 75-77.
- [16] 姜郁, 王通胜, 魏志勇, 等. 微波消解-ICP-AES法测定氧化铝中杂质元素[J]. 分析试验室, 2006, 25(8): 57-61.  
JIANG Yu, WANG Tong-sheng, WEI Zhi-yong, et al. Determination of sodium, potassium, calcium, silicon, iron, titanium, manganese, zinc, copper, vanadium, chromium and boron in alumina by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(8): 57-61.
- [17] Liu J, Harris A T. Microwave-assisted acid digestion of alumina-supported carbon nanotubes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 602-608.
- [18] Hanus M J, King A A K, Minett A I, et al. Separation of coiled carbon fibers from an alumina support by microwave-assisted digestion or sonication [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96: 248-255.
- [19] 闫月娥. 氟化铵置换-EDTA络合滴定法测定三氯化钛浆液中三氯化铝[J]. 冶金分析, 2020, 40(8): 84-89.  
YAN Yue-e. Determination of AlCl<sub>3</sub> in TiCl<sub>3</sub> slurry by ammonium fluoride replacement-EDTA complexometric titration [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(8): 84-89.
- [20] 中国人民解放军总装备部. GJB 1738A-2015: 特细铝粉规范[S]. 北京: 总装备部军标出版发行部, 2015.  
PLA General Armament Department. GJB 1738A-2015: Specification for special fine aluminium powder[S]. Beijing: The General Armament Department of Military Standard Publishing Department, 2015.
- [21] Liu H, Ao W, Liu P, et al. Experimental investigation on the condensed combustion products of aluminized GAP-based propellants [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2020, 97: 105595.

## Method for Composition Analysis of Condensed Phase Combustion Products of Composite Propellants

LIU Huan, AO Wen, LIU Lin-lin, LIU Lu, GOU Dong-liang, LIU Pei-jin, HU Song-qi

(*Science and Technology on Combustion, Internal Flow and Thermo-Structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

**Abstract:** In order to obtain accurate and reliable physicochemical properties of condensed phase combustion products (CCPs) of composite propellants, a method of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) titration based on microwave digestion was proposed to achieve the quantitative analysis of the total components of condensed phase combustion products. Four groups of condensed phase combustion products of propellant were obtained by using self-developed condensed phase combustion products collection system. The determination accuracy of EDTA titration, inductively coupled high frequency plasma emission spectrometry (ICP), gas volumetric method and potassium dichromate titration were compared and analyzed for the content of active Al. The results show that the EDTA titration method based on microwave digestion can accurately determine the contents of Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and C in the condensed phase combustion products of composite propellants. Microwave digestion can effectively dissolve the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shell coating on the surface of active Al. The optimal parameters of microwave digestion is supposed to be  $V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{HNO}_3} = 10 : 2 : 1$ . The temperature was 240 °C, and the digestion time was 150 min. ICP spectroscopy can also detect all component contents of condensed combustion products, with a precision slightly lower than EDTA titration. The content of active Al in condensed phase combustion products determined by gas volumetric method and potassium dichromate titration was significantly lower than that determined by EDTA titration and ICP spectrometric method. EDTA titration is the most accurate method to determine the content of active Al. Compared with gas volumetric method, potassium dichromate titration method and ICP spectrometric method, the accuracy of EDTA titration is improved by 60%, 40% and 22%, respectively.

**Key words:** composite propellant condensed phase combustion products (CCPs); ingredients; microwave digestion; EDTA titration method

**CLC number:** V435.12

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020246

(责编: 高毅)