

热分解法测定水盐体系中硝酸铵和水含量研究

汪 琼¹, 俞秀丽¹, 尹 霞¹, 曾德文²

(1. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 针对复杂硝酸铵水盐体系溶解度的测定, 传统分析方法操作步骤繁琐, 且试剂较贵, 引入一种简单准确的分析方法, 即热分解法, 对 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中硝酸铵和水的含量进行精确分析。结果表明, 热分解温度控制在 $230\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$, 若控制样品质量为 1.5 g , 分解时间不低于 36 h , 能将 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的硝酸铵和水彻底分解, 且随着样品中硝酸铵含量增加, 热分解时间也将延长, 分析相对误差能控制在 0.2% 以内。针对复杂 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 热分解温度控制在 $230\sim 255\text{ }^\circ\text{C}$, 若控制样品质量为 1.5 g , 分解时间不少于 44 h , 且随着样品中硝酸铵含量的增加, 相应延长热分解时间, 能将复杂 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的硝酸铵和水彻底分解, 分析相对误差能控制在 0.2% 以内。

关键词: 硝酸铵水盐体系; 热分解法; 硝酸铵; 水

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)04-0025-05

相变储能材料是近几年新型能源与材料科学领域研究的热点之一。利用热力学模型预测盐水体系共晶相变点是一种高效快捷的寻找相变储能材料的研究方法^[1-5], 而盐水体系准确的溶解度数据是模型参数化必要条件之一。

研究发现含锂、钾、铵等的水盐体系是理想的潜在相变储能材料^[1-7], 而这些盐水体系的溶解度数据并不完整。因此, 找到一种准确且简便测定硝酸铵水盐体系中各组分含量的分析方法对于我们研究新相变储能材料具有重要的意义。

为获取 $\text{LiNO}_3\text{ (NaNO}_3\text{)-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据, 传统分析方法一般需要分别测定 K^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 的含量, 其中 NO_3^- 的精确测定^[8] 需将 NO_3^- 转化为 NH_4^+ , 再用蒸馏法进行分析, 实验操作繁琐, 条件要求苛刻。

在保障分析精度的前提下, 本文对 $\text{LiNO}_3\text{ (NaNO}_3\text{)-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度测定方法进行简化, 取消了 NO_3^- 的测定。具体思路是精确称取样品, 热分解完全除去体系中的 NH_4NO_3 和 H_2O 后, 对剩余样品中的 K^+ 含量进行分析, 即可知样品中 NH_4NO_3 和 H_2O 的总重量百分比以及 KNO_3 的重量百分比; 然后重新准确称取样品, 测定其中 NH_4^+ 的含量, 至此, 即可得到 KNO_3 、 NH_4NO_3 和 H_2O 的重量百分比。其中 K^+ 用四苯硼钾沉淀法^[9], 分析精度达 0.5% ; NH_4^+ 用甲醛法^[10-12] 和国家标准提出的蒸馏法^[8], 精度可达 1% ; K^+ 和 NH_4^+ 的分析方法已成熟, 本文不再进行讨论。热分解法能否完全除去体系中的 NH_4NO_3 和 H_2O , 以及热分解所需的温度及时间, 则成为本文的主要工作。

收稿日期: 2012-05-09; 修回日期: 2012-06-19

基金项目: 湖南省自然科学基金(11JJ2011)资助项目

作者简介: 汪琼(1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为溶液化学。

通信作者: 尹霞。E-mail: yinxia0405@yahoo.com.cn。

表 1 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系各组分含量Table 1 Each component content of the system of $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

样品序号	$m_{\text{LiNO}_3}/\text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}/\text{g}$	$m_{\text{KNO}_3}/\text{g}$	$w(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\%$
1 [#]	0.196 3	0.327 5	0.276 4	0.519 4	20.95
2 [#]	0.216 7	0.279 4	0.496 1	0.083	46.14
3 [#]	0.634 8	0.661 8	0.169 6	0.160 3	10.43
4 [#]	0.101 3	0.168 9	0.451 8	0.279 4	45.12
5 [#]	0.310 9	0.351 9	0.156 0	0.095 8	17.06
6 [#]	0.550 0	0.622 5	0.098 8	0.073 3	7.35
7 [#]	0.055 2	0.092 1	0.234 5	0.137 3	45.17
8 [#]	0.083 0	0.103 0	0.072 8	0.046 4	23.85
9 [#]	0.154 1	0.198 6	0.052 4	0.081 2	10.78

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

BS224S 型电子天平(德国赛多利斯公司) $\mu = \pm 0.000\ 1\ \text{g}$; DHG 型系列电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), $T_{\text{max}} = 300\ ^\circ\text{C}$; KSW 型电阻炉(沈阳市节能电炉厂), $T_{\text{max}} = 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。

LiNO_3 由高纯碳酸锂(Li_2CO_3 含量不小于 99.99%, 上海中锂实业有限公司)与硝酸(AR 级)按有关文献^[13]的方法反应制备而来。反应制得的晶体再经过两次 50% 重结晶(控制溶剂蒸发量, 使 50% 的盐结晶出来), 加水配制成硝酸锂溶液, 按重量法测得硝酸锂精确浓度。 NaNO_3 取一定量的硝酸钠(AR 级, NaNO_3 的含量 $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)平铺于培养皿中, 用干净的滤纸遮盖, 并置于电热恒温鼓风干燥箱中 $110\ ^\circ\text{C}$ 烘 24 h, 取出密封且放置在干燥器中备用。

KNO_3 取一定量的硝酸钾(AR 级, KNO_3 的含量 $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)平铺于培养皿中, 用干净的滤纸遮盖, 并置于电热恒温鼓风干燥箱中 $110\ ^\circ\text{C}$ 烘 24 h, 取出密封且放置于干燥器中备用。

NH_4NO_3 取一定量的硝酸铵(AR 级, NH_4NO_3 的含量 $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)平铺于培养皿中, 用干净的滤纸遮盖, 并置于电热恒温鼓风干燥箱中 $50\ ^\circ\text{C}$ 烘

48 h, 取出密封且放置于干燥器中备用。

实验用水均为二次蒸馏水, 其它试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

准确称量上述试剂于有磨口塞的石英称量瓶中, 混合均匀, 其各组分的具体含量如表 1 所示。将样品溶液置于电热恒温鼓风干燥箱中低温($70\ ^\circ\text{C}$)烘干表面水分, 再升温至 $230 \sim 300\ ^\circ\text{C}$, 保持 $30 \sim 50\ \text{h}$, 确保样品中的 H_2O 和 NH_4NO_3 完全分解。然后将石英称量瓶置于干燥器内冷却至室温, 称量得到剩余样品的总质量(用 $m_{\text{测}}$ 表示), 与热分解前样品中 $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$ 的总质量(用 $m_{\text{理}}$ 表示)进行对比, 若二者相差不超过 $0.3\ \text{mg}$, 则认为样品的质量达到恒重, 即 H_2O 和 NH_4NO_3 分解完全, 以此确定分解温度和分解时间。

以相同的实验方法对 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 混合溶液中 H_2O 和 NH_4NO_3 的分解温度和时间进行测定, 样品的具体组成见表 2。

结果计算, $m_{\text{理}}$ 为样品热分解前 $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$ (或 $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) 的总质量, $m_{\text{测}}$ 为样品热分解后样品的总质量,

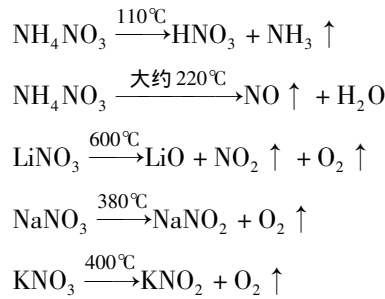
$$\text{相对误差} = \frac{m_{\text{测}} - m_{\text{理}}}{m_{\text{理}}} \times 100\%。$$

2 结果和讨论

2.1 热分解温度 and 时间的确定

据相关文献^[14-16]可知, LiNO_3 、 KNO_3 、

NaNO₃ 和 NH₄NO₃ 的主要分解反应如下:



确定热分解温度时,不但要确保样品中的 NH₄NO₃ 分解完全,同时应避免 LiNO₃、NaNO₃

和 KNO₃ 熔化或分解。据相关文献可知^[13], LiNO₃ 的熔点为 264 ℃, NaNO₃ 熔点为 306.8 ℃, KNO₃ 熔点为 334 ℃。故此, LiNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O 体系的热分解温度应控制在 230 ~ 260 ℃ 之间, 本文分别考查 230 ℃、240 ℃ 和 255 ℃ 对测定结果的影响, 结果见表 3。而 NaNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O 体系的热分解温度应控制在 230 ~ 300 ℃ 之间, 分别考查 230 ℃、255 ℃ 和 300 ℃ 对测定结果的影响, 结果见表 4。

表 2 NaNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O 体系各组分含量

Table 2 Each component content of the system of NaNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O

样品序号	$m_{\text{LiNO}_3} / \text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} / \text{g}$	$m_{\text{KNO}_3} / \text{g}$	$w(\text{NH}_4\text{NO}_3) / \%$
10 [#]	0.528 6	0.234 5	0.310 1	0.175 1	24.84
11 [#]	0.191 7	0.367 8	0.168 8	0.532 3	13.39
12 [#]	0.189 2	0.126 4	0.666 3	0.137 3	59.53
13 [#]	0.449 3	0.281 9	0.102 6	0.169 1	10.23
14 [#]	0.382 1	0.236 5	0.255 1	0.141 8	25.12
15 [#]	0.200 1	0.176 2	0.613 0	0.105 7	55.98
16 [#]	0.098 4	0.145 8	0.521 8	0.128 1	58.36
17 [#]	0.118 3	0.402 1	0.315 8	0.398 4	25.58
18 [#]	0.070 5	0.293 5	0.068 5	0.176 0	11.26

表 3 LiNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O 体系在不同温度下热分解后的测量值

Table 3 The measured values of the system of LiNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O after the thermal decomposition at different temperatures

样品序号 $m_{\text{测}} / \text{g}$	230 ℃			240 ℃			255 ℃		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
热分解 时间/h									
0	1.319 6	1.075 2	1.626 5	1.001 4	0.914 6	1.344 6	0.519 1	0.305 2	0.486 3
8	1.005 4	0.530 8	0.841 9	0.745 1	0.532 7	0.700 1	0.219 1	0.200 1	0.271 3
16	0.852 4	0.368 9	0.805 7	0.559 5	0.495 7	0.660 8	0.194 9	0.184 6	0.257 4
24	0.753 9	0.316 0	0.796 5	0.438 8	0.439 1	0.623 9	0.191 5	0.153 7	0.239 5
36	0.715 8	0.299 9	0.794 8	0.380 9	0.406 9	0.623 5	0.190 3	0.121 4	0.234 3
44	0.713 8	0.299 9	0.794 9	0.380 8	0.406 9	0.623 4	—	—	—
相对误差 / %	0.014 0	0.066 7	0.037 7	0.052 5	0.049 2	0.016 0	-1.14	-6.18	-0.425

相对误差 = $\frac{m_{\text{测}} - m_{\text{理}}}{m_{\text{理}}} \times 100\%$ 其中 $m_{\text{测}}$ 为体系热分解 36 h 后的测量值

表 3 的结果表明, 将 LiNO₃-KNO₃-NH₄NO₃-H₂O 体系的分解温度设定为 255 ℃, 不仅能完全分解 NH₄NO₃ 和 H₂O, 而且还导致样品中

KNO₃ 或 LiNO₃ 质量损失, 因此 255 ℃ 不适合作为样品的分解温度; 而温度设定为 230 ℃ 和 240 ℃ 时, NH₄NO₃ 和 H₂O 可分解完全, 实验的

相对误差均在 0.2% 以内,故 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的热分解温度范围可确定为 230 ~ 240 °C。由表 3 的实验结果可知,分解时间也影响 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 NH_4NO_3 的分解程度,因此若控制样品的总质量不超过 1.5 g 时,分解时间不少于 36 h,且在分解温度一定时,随着样品中硝酸铵含量增加,分解时间则随之延长,直至样品质量达到恒重。

表 4 的结果表明, $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的分解温度设定为 300 °C 时,实验相对误差较大,样品中除 NH_4NO_3 和 H_2O 分解完全

外,还造成其他组分 NaNO_3 或 KNO_3 质量损失,因此 300 °C 不适合作为样品的分解温度;当温度设定为 230 °C 和 255 °C 时,实验的相对误差低于 0.2%,适合于高精度的溶解度相图实验数据的测定,故选定 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的热分解温度范围为 230 ~ 255 °C。从表 4 的实验结果得知,温度一定时, NH_4NO_3 的分解程度受热分解时间的影响,若控制样品总质量为 1.5 g,热分解时间 44 h 能将 NH_4NO_3 和 H_2O 分解完全,且在分解温度一定时,随着样品中硝酸铵含量增加,分解时间将随之延长,直至样品的质量达到恒重即可。

表 4 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在不同温度下热分解后的测量值

Table 4 The measured values of the system of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ after the thermal decomposition at different temperatures

样品序号 $m_{\text{测}}/\text{g}$	230 °C			255 °C			300 °C		
	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]
热分解 时间/h									
0	1.248 3	1.260 6	1.119 2	1.002 9	1.015 5	1.095 0	0.894 1	1.234 6	0.608 5
8	0.902 7	0.845 9	0.872 2	0.738 7	0.634 5	0.673 2	0.567 9	0.738 9	0.268 1
16	0.713 9	0.745 1	0.629 3	0.632 7	0.589 8	0.322 9	0.394 5	0.687 4	0.246 5
24	0.705 0	0.733 1	0.413 9	0.619 5	0.528 0	0.315 4	0.226 6	0.541 3	0.227 3
36	0.703 5	0.724 1	0.329 3	0.618 6	0.524 1	0.306 0	0.221 4	0.513 8	—
44	0.703 5	0.723 9	0.326 2	0.618 5	0.524 1	0.306 0	—	—	—
50	—	—	0.326 2	—	—	—	—	—	—
相对误差/ %	-0.028 4	0.013 8	-0.092 0	0.032 3	0.038 2	0.065 4	-2.25	-0.561	-7.79

相对误差 = $\frac{m_{\text{测}} - m_{\text{理}}}{m_{\text{理}}} \times 100\%$; 其中 $m_{\text{测}}$ 为体系热分解 36 h 后的测量值(12[#]样品中的 $m_{\text{测}}$ 为 44 h 后的测量值, 18[#]样品中的 $m_{\text{测}}$ 为 24 h 后的测量值)

3 结 论

1) 据实验结果(表 3 和表 4)可知,热分解 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 温度范围为 230 ~ 240 °C,若控制样品的总质量为 1.5 g,分解时间不少于 36 h,且随着样品中硝酸铵含量的增加,分解时间也将随之延长,直至样品的质量达到恒重;热分解 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 温

度范围为 230 ~ 255 °C,若控制样品的总质量为 1.5 g,热分解时间不少于 44 h,且样品中硝酸铵含量增加,分解温度相应延长直至样品质量达到恒重。

2) 热分解法测定 $\text{Li(Na)NO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的含量,操作简单易行,无需昂贵的试剂,其误差能控制在 0.2% 以内,符合溶解度数据测定物质含量分析的精度要求,值得推荐用于快速精确测定 $\text{Li(Na)NO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 NH_4NO_3

和 H_2O 的含量。

参考文献:

- [1] Zeng D W ,Voigt W. Phase diagram calculation of molten salt hydrates using the modified BET equation [J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2003 , 27(3) : 243 – 251.
- [2] Dong O ,Zeng D ,Zhou H *et al.* Phase change materials in the ternary system $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2011 , 35 (3) : 269 – 275.
- [3] 尹霞 ,汪琼 ,吴玉双. 热力学模型研究 $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度的预测 [J]. 湖南大学学报(自然科学版) , 2011 , 38(2) : 65 – 69.
- [4] 尹霞 ,吴玉双 ,汪琼. 热力学模型研究 $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$ 体系溶解度 [J]. 无机化学学报 , 2011 , 27(1) : 73 – 78.
- [5] 尹霞 ,李琴香 ,万艳鹏 ,等. 高溶解性盐体系热力学模型预测能力的比较研究 I: 二元体系 [J]. 化学学报 , 2008 , 66(15) : 1518 – 1826.
- [6] 徐文芳. $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质研究 [D]. 长沙: 湖南大学 , 2008.
- [7] Li B ,Zeng D ,Yin X. Theoretical prediction experimental determination of room-temperature phase change materials using hydrated salts as agents [J]. J. Therm. Anal. Calorim. 2010 , 100(2) : 685 – 693.
- [8] GB/T23952 – 2009 无机化工产品中总氮含量测定的通用方法蒸馏—酸碱滴定法 [S].
- [9] 中科院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第2版. 北京: 科学出版社 , 1988: 35 – 37.
- [10] 胡彦蕊. 以甲醛法代替蒸馏法测定硫酸铵中氮含量 [J]. 河北化工 2005 , 28(4) : 80 – 82.
- [11] 宋萍. 甲醛法测定铵盐中含氮量的有个问题探讨 [J]. 宜春学院学报 2003 , 25(2) : 39 – 41.
- [12] 肖玲. 甲醛法测定铵盐含氮量 [J]. 化工技术与开发 , 2003 , 32(5) : 25 – 26.
- [13] Monnin C ,Dubois M ,Papaiconomou N *et al.* Thermodynamics of the $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ system [J]. J. Chem. Eng. Data 2002 , 47(6) : 1331 – 1336.
- [14] 马世昌. 化学物质词典 [M]. 西安: 科学技术出版社 , 1999: 724 – 727.
- [15] Keenan A G ,Notz K ,Franeo N B. Synergistic Catalysis of Ammonium Nitrate Decomposition [J]. J. Am. Chem. Soc , 1969 , 91(12) : 3618 – 3171.
- [16] 王志荣 ,胡圆圆 ,吴倩. 敞开气氛中硝酸铵热分解过程危险特性的实验研究 [J]. 中国安全生产科学技术 2010 , 6 (1) : 49 – 53.

Determination of NH_4NO_3 and H_2O in Salt-water System with Thermal Decomposition Method

WANG Qiong¹ , YU Xiu-li¹ , YIN Xia¹ , ZENG De-weng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China;

2. Qinghai Institute of Salt Lakes ,Chinese Academy of Sciences ,Xining 810008 , China)

Abstract: Based on the solubility determination of complex ammonium nitrate water system ,the traditional analysis methods are complicated and reagents are expensive. A new method ,thermal decomposition law , was proposed in this paper in order to determine the $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ content in the $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system and $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. Controlling the thermal decomposition temperature 230 ~ 240 °C ,the time of decomposition experiment with less than 1.5 g sample is more than 36 h ,with the content of sample of ammonium nitrate increased ,the thermal decomposition time will be extended , $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ can be decomposed completely in the $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system; Controlling the thermal decomposition temperature 230 ~ 255 °C ,the time of decomposition experiment with less 1.5 g sample is more than 44 h ,with the content of sample of ammonium nitrate increased ,the thermal decomposition time will be extended , $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ can be decomposed completely in the $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system ,the relative error can be controlled within 0.2% .

Key words: Ammonium nitrate water system; Thermal decomposition method; NH_4NO_3 ; H_2O