

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.001

# 反相高效液相色谱法分析溶液中的 ADN 含量\*

潘永飞 汪营磊 高福磊 刘卫孝 姬月萍  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

**[摘要]** 采用反相高效液相色谱法建立了溶液中二硝酰胺铵(ADN)的分析测定方法。选用色谱条件为:Phenomenex Gemini C<sub>18</sub> 色谱柱,0.1% (质量分数)三氟乙酸水溶液-甲醇为流动相,流速 1 mL/min,分别在紫外 280 nm 和 230 nm 处检测 ADN 和硝酸铵(AN),通过反相高效液相色谱法分析获得了 ADN 的含量。分析结果为:ADN 和 AN 的质量浓度分别为 30 155.144 mg/mL 和 275 039.814 mg/L,其质量浓度的相对标准偏差(RSD)分别为 1.290% 和 1.949%。该方法分析结果重复性好,准确可靠,可用于 ADN 溶液的定性与定量分析。

**[关键词]** 分析化学;二硝酰胺铵(ADN);反相高效液相色谱;含量分析

**[分类号]** TQ564;O657.7

## Determination of ADN in Solution by RP-HPLC

PAN Yongfei, WANG Yinglei, GAO Fulei, LIU Weixiao, JI Yueping  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

**[ABSTRACT]** Analytical method for determination of ammonium dinitramide(ADN) in solution was established using reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC). The chromatographic column Phenomenex Gemini C<sub>18</sub> column was used. The mobile phase was A (0.1% trifluoroacetic acid solution)-B (methanol) with a flow rate of 1mL/min. The detection wavelengths were 280 nm for ADN and 230 nm for ammonium nitrate(AN), respectively. Under the chromatographic conditions, the content of ADN was analyzed. The analytical results show that the mass concentrations of ADN and AN are 30 155.144 mg/L and 275 039.814 mg/L, and the relative standard deviations (RSD) of their mass concentrations are 1.290% and 1.949%, respectively. The analytical results of this method are reproducible, accurate and reliable, and can be used for the qualitative and quantitative analysis of ADN solutions.

**[KEYWORDS]** analytical chemistry; ammonium dinitramide(ADN); RP-HPLC; content analysis

## 引言

二硝酰胺铵(ADN)由铵根阳离子和二硝酰胺阴离子构成,是一种白色晶体物质。ADN 是一种性能优异的含能材料,也是三代含能材料的典型代表之一,代表了氧化剂的国际先进水平,具有能量密度高、成气量大、燃气清洁、氧含量和氮含量高等优点<sup>[1-4]</sup>。它既是一种高能氧化剂,又是一种猛炸药,在推进剂、高能炸药以及水中兵器装药中均有良好的应用前景<sup>[5-6]</sup>。

在 ADN 的制备过程中,经常会产生大量副产物硝酸铵(AN)和硫酸铵(AS)。其中,AN 因为与

ADN 的性质相近,是 ADN 合成中难以分离的杂质;由于 AN 的存在,不仅影响 ADN 产品的纯度,而且会对 ADN 产品的定性与定量分析产生干扰<sup>[7-10]</sup>。

关于测定溶液中 ADN 的准确定量方法国外鲜有报道。国内,马新刚等<sup>[11]</sup>以 MI 为试剂,采用酸量法对 ADN 溶液进行电位滴定;林绣荣<sup>[12]</sup>使用四丁基铵化氢氧-异丙醇标准滴定溶液,利用电位滴定法测定 ADN 含量,都获得了较为准确的结果,但采用滴定法测定 ADN 含量的步骤复杂,精密性较差;杨彩宁等<sup>[13]</sup>采用 Agilent C<sub>18</sub> 反相色谱柱(150.0 mm × 4.6 mm, 5 μm),用乙腈(pH 值为 3.0 的磷酸水溶液)为流动相,测定了 ADN 的含量,并获得了可靠的分析结果,但该法选用的二元流动相中,乙腈成本

\* 收稿日期:2019-03-28

第一作者:潘永飞(1986-),男,硕士,助理研究员,主要从事含能材料合成研究。E-mail:lovepyf@163.com

通信作者:汪营磊(1983-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。E-mail:wangyl204@163.com

较高,毒性较大,而磷酸盐对 HPLC 仪器有损伤<sup>[14]</sup>,且易析出盐分,造成系统堵塞。

为了避免上述问题,选择质量分数为 0.1% 的三氟乙酸水溶液和甲醇做流动相,利用反相高效液相色谱法(RP-HPLC)建立溶液中 ADN 含量的分析方法<sup>[15-16]</sup>。该法操作简便、准确可靠,可用于溶液中 ADN 含量的定性与定量研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:ADN,纯度 >99.9%,由西安近代化学研究所提供,作为标准品;AN,分析纯,斯百全化学(上海)有限公司,作为标准品;AS,分析纯,广州卡芬生物科技有限公司;甲醇,色谱纯,Fisher 公司;三氟乙酸,分析纯,南京化学试剂股份有限公司。

仪器:LC-10A 高效液相色谱仪,日本岛津公司;AY-120 精密电子天平,日本岛津公司;UV-1800 型紫外可见分光光度计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 配制标准溶液

准确称取 50.0 mg ADN 和 50.0 mg AN 标准品,分别用 2.0 mL 蒸馏水溶解,搅拌,使其充分溶解后,分别取两个 5.0 mL 的容量瓶定容,冷藏备用。

#### 1.2.2 色谱条件

Phenomenex Gemini C<sub>18</sub>(250.0 mm × 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,质量分数 0.1% 的三氟乙酸水溶液(A)-甲醇(B)为流动相,流速 1 mL/min,进样量 1 μL,柱温 30 °C,ADN 的检测波长为 280 nm,AN 的检测波长为 230 nm。梯度洗脱程序:0 ~ 3 min 时,V(A) : V(B) = 90 : 10;5 min 时,V(A) : V(B) = 50 : 50;12 min 时,V(A) : V(B) = 10 : 90;20 min 时,V(A) = 0,流动相全部为甲醇,结束。

#### 1.2.3 标准曲线的建立

##### 1.2.3.1 ADN 标准曲线

取 ADN 标准溶液,用蒸馏水定容至容量瓶中,配制成质量浓度为 1 000、5 000、10 000 mg/L 的系列标准溶液;分别取 1 000 mg/L 的标准溶液 10、50、100、500 μL,用蒸馏水定容至 1.0 mL 的容量瓶中,配制成质量浓度为 10、50、100、500 mg/L 的系列标准溶液。

取上述系列标准溶液各 0.5 mL,按已设定的色谱条件进行 RP-HPLC 分析,进样量为 1 μL。以峰

面积  $Y$  为纵坐标,质量浓度  $C$  为横坐标,绘制 ADN 标准曲线,如图 1 所示。

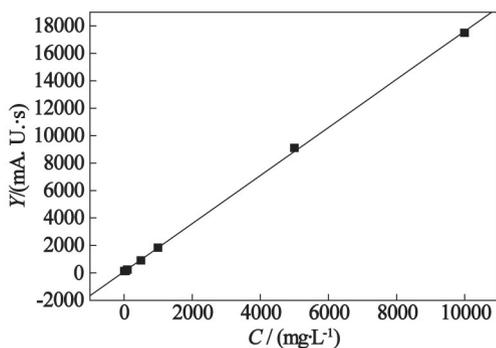


图 1 ADN 标准曲线

Fig. 1 ADN standard curve

由图 1 知,ADN 的质量浓度与峰面积呈线性关系,其线性回归方程为  $Y = 84.17997 + 1.75319X$ ,相关系数  $R^2 = 0.9998$ ,线性范围为 10 ~ 10 000 mg/L。逐级稀释样品溶液,当信噪比( $S/N$ )为 3 时,确定其检出限为 5.0 mg/L;信噪比( $S/N$ )为 10 时,确定其定量限为 10.0 mg/L。通过图 1 可以看出,在实验条件及选定浓度范围内,ADN 的质量浓度与紫外检测器的响应值峰面积线性关系良好。

##### 1.2.3.2 AN 标准曲线

分别取 100、500、800、1 000 μL AN 标准溶液,用蒸馏水定容至 1.0 mL 容量瓶中,配制成质量浓度为 1 000、5 000、8 000、10 000 mg/L 的系列标准溶液;准确称取 1 000 mg/L AN 标准溶液 100 μL,用蒸馏水定容至 1.0 mL 容量瓶中,制成 100 mg/mL 的标准溶液。

取 AN 系列标准溶液各 0.5 mL,按已设定的色谱条件进行 RP-HPLC 分析,进样量为 1 μL。以峰面积  $Y$  为纵坐标,质量浓度  $C$  为横坐标,绘制 AN 标准曲线,如图 2 所示。

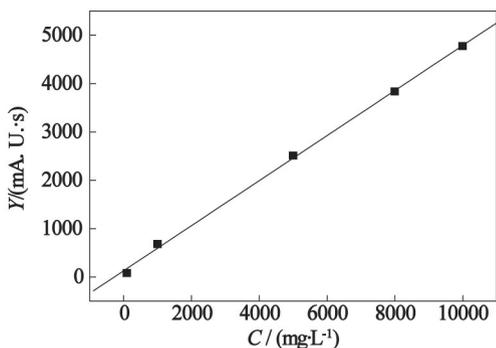


图 2 AN 标准曲线

Fig. 2 AN standard curve

由图 2 可知,AN 的质量浓度与峰面积呈线性关系,线性回归方程为  $Y = 129.51554 + 0.46575X$ ,

相关系数  $R^2 = 0.9994$ , 线性范围为  $100 \sim 10\,000$  mg/L。逐级稀释样品溶液, 当信噪比 ( $S/N$ ) 为 3 时, 确定其检出限为  $50.0$  mg/L; 信噪比 ( $S/N$ ) 为 10 时, 确定其定量限为  $100.0$  mg/L。通过图 2 可以看出, 在实验条件及选定浓度范围内, AN 质量浓度与紫外检测器的响应值峰面积线性关系良好。

#### 1.2.4 ADN 溶液中 ADN 和 AN 的含量测定

准确称取 ADN 溶液  $1.0$  mL, 用蒸馏水定容至  $10.0$  mL 的容量瓶中, 取  $0.5$  mL, 进样量为  $1 \mu\text{L}$ , 按已设定的色谱条件进行 RP-HPLC 分析, 得到 ADN 与 AN 的峰面积, 利用峰面积与质量浓度的线性关系计算 ADN 溶液中 ADN 和 AN 的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 检测波长的选择

对 ADN 和 AN 进行紫外扫描, 结果见图 3。由图 3 可知, ADN 分别在  $223$  nm 和  $280$  nm 两处的吸收强度较大; AN 在  $220$  nm 处吸收强度较大。鉴于低波长基线稳定性差、干扰比较大等原因, 选择  $280$  nm 和  $230$  nm 分别作为 ADN 和 AN 的检测波长。

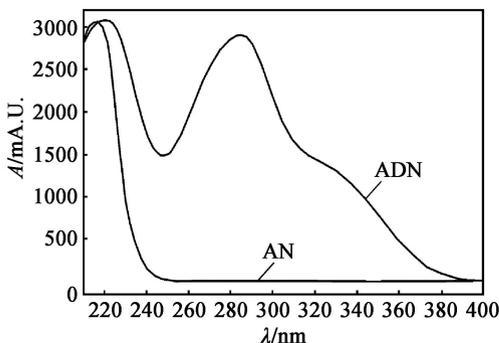


图3 ADN 和 AN 的紫外扫描图

Fig. 3 UV scanning maps of ADN and AN

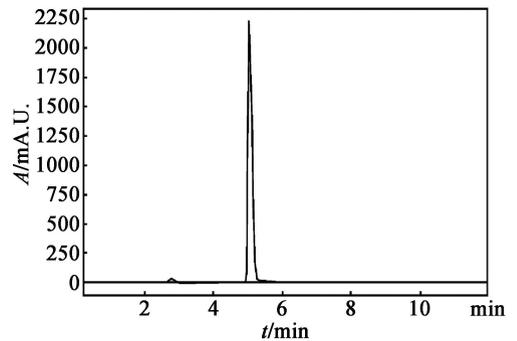
#### 2.1.2 流动相的选择

在使用 RP-HPLC 分析样品含量时, 常用的流动相是甲醇和乙腈。当样品中有酸性或碱性物质时, 在实际的检测工作中, 常加入酸、碱或缓冲液作为离子抑制剂来抑制被检测物解离, 这样既有助于控制流动相的 pH 值, 还可提高保留时间的重现性和改善峰形。ADN 和 AN 的极性都很强, 且都呈弱酸性, 考虑到乙腈毒性较大, 因此选择甲醇做流动相, 并加入  $0.1\%$  (质量分数) 三氟乙酸水溶液进行优化。三氟乙酸的加入可以有效地改善峰型, 在一定程度上减轻了拖尾, 并且其紫外背景吸收少, 易挥发, 可减

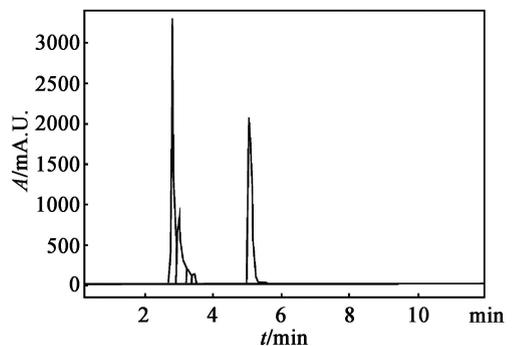
少分析干扰, 有助于提高信噪比。

#### 2.1.3 洗脱程序的设计

为了提高样品的分离效果和缩短保留时间, 采用梯度洗脱, 并测试了不同流动相比比例时的洗脱状况, 确定了线性梯度洗脱程序: 以 A-B 为流动相, 在最初  $3$  min, 流动相体积比  $V(A) : V(B) = 90 : 10$ , 溶液中的 AN 被检测出来, 保持该体积比  $2$  min, 使 AN 与 ADN 充分分离; 随后, 改变流动相体积比  $V(A) : V(B) = 50 : 50$ , 保持  $7$  min, 溶液中的 ADN 被检测出来; 随后, 改变流动相体积比  $V(A) : V(B) = 10 : 90$ , 保持  $8$  min, 使溶液各组分充分分离。整个洗脱程序持续时间  $20$  min, 结束。实验中, 流速始终控制为  $1$  mL/min, 在选定的色谱条件下, ADN 和 AN 的保留时间比较合理, 能够明显地分离出来, 如图 4 所示。



(a) ADN



(b) AN

图4 ADN 和 AN 的 HPLC 图

Fig. 4 HPLC diagram of ADN and AN

由图 4 可知, 在选用的色谱条件下, 通过标准溶液进行检测分析, 确定 ADN 和 AN 的保留分析时间分别为  $5.054$  min 和  $2.804$  min。

#### 2.1.4 柱温的确定

分别在  $25$ 、 $30$  °C 和  $35$  °C 条件下对所选流动相的分离效果进行了考察。比较发现, 柱温变化  $1 \sim 2$  °C, 保留时间会变化  $1\% \sim 4\%$  左右。通过综合比较, 当柱温控制到  $30$  °C 时, 检测结果的准确性较好。

### 2.1.5 进样量的确定

用色谱分离时,进样量的确定也非常关键,进样量过大、过小都会影响分析效果。当进样量较小时,不能检出样品中的微量杂质;当进样量较大时,容易出现过载,使色谱柱受损,而且会超出 ADN 和 AN 的检测上限,从而影响分离效果。通过实验考察发现,将 1.0 mL ADN 溶液用蒸馏水稀释 10 倍,取 0.5 mL,进样量为 1  $\mu$ L,这样既能保证杂质可检出,又能使 ADN 和 AN 容易分开。

### 2.2 ADN 溶液中 ADN 和 AN 的含量分析

按照 2.1 的色谱条件,对 ADN 溶液进行 RP-HPLC 分析,得到 ADN 与 AN 的峰面积(ADN 在 280 nm 下检测,AN 在 230 nm 下检测),利用标准曲线将 ADN 与 AN 的色谱峰面积转化为质量浓度。按照该方法,分析了 3 批 ADN 样品的质量浓度,结果见表 1。

利用标准曲线对表 1 中的峰面积值进行换算,分别计算出对应的质量浓度,然后取平均值,可得到 ADN 溶液中 ADN 的质量浓度为 30 155.144 mg/L,AN 的质量浓度为 275 039.814 mg/L。将 1 mL ADN 溶液烘干,然后计算固体含量,得到 ADN 溶液质量浓度为 368 200.00 mg/L。通过换算,得到 AS 的质量浓度约为 63 005.042 mg/L。该方法可以实现对 ADN 溶液中各组分含量的分析检测。

### 2.3 重复性实验

准确吸取待测的 ADN 溶液 1  $\mu$ L,重复进样 3 次进行平行实验,按峰面积计算 ADN 和 AN 的含量,结果如表 1 所示。由表 1 可知,ADN 保留时间、峰面积、质量浓度的相对标准偏差(RSD)分别为 0.130%、

0.497% 和 1.290%;AN 保留时间、峰面积、质量浓度的 RSD 分别为 0.253%、0.969% 和 1.949%。结果表明,该方法分析结果重复性好,可满足 ADN 溶液的定性与定量分析的要求。

### 2.4 稳定性实验

称取 500 mg/L 的 ADN 标准溶液 0.5 mL,分别于不同时间进样,按照 2.1 的色谱条件进样,记录 8 h 内不同时间的峰面积,并计算 RSD。结果见表 2。

表 2 结果表明,本方法测得的 ADN 峰面积在 4 h 以内未见明显变化,稳定性良好;经计算,RSD 为 0.510%。之后,由于 ADN 分解导致其峰面积降低,实验重复性变差。因此,ADN 水溶液应在 4 h 内尽快检测。

### 2.5 回收率实验

将 ADN 溶液稀释 100 倍,分别加入 100、300、500 mg/L 的 ADN 标准溶液,按照 2.1 的色谱条件进行测试,平行测定 6 次,实验结果见表 3。

表 3 结果表明,在 100、300、500 mg/L 3 个质量浓度下,ADN 的平均回收率分别为 99.24%、98.58% 和 99.13%,RSD 分别为 1.720%、1.050% 和 1.580%。由此可见,本方法符合分析要求,准确可靠,可以满足样品分析测量的需求。

## 3 结论

1) 采用 RP-HPLC 建立了 ADN 溶液定量分析方法,根据 ADN 和 AN 的质量浓度与响应值的关系建立线性方程,分别为  $Y = 84.17997 + 1.75319X$ ,  $R^2 = 0.9998$ ,线性范围为 10 ~ 10 000 mg/L,检出限为

表 1 3 批 ADN 溶液样品 RP-HPLC 数据

Tab.1 RP-HPLC data of 3 batches of ADN solution samples

样品	ADN			AN		
	保留时间/ min	峰面积/ (mA. U. · s)	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	保留时间/ min	峰面积/ (mA. U. · s)	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	5.054	137.024	30 141.645	2.804	257.933	275 721.868
2 <sup>#</sup>	5.049	137.741	30 550.614	2.799	259.938	280 026.753
3 <sup>#</sup>	5.062	136.378	29 773.174	2.813	254.975	269 370.821
RSD/%	0.130	0.497	1.290	0.253	0.969	1.949

表 2 稳定性测试结果

Tab.2 Stability test results

时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
峰面积/ (mA. U. · s)	85.045	85.094	85.170	85.329	85.461	85.723	85.993	86.515

表3 加标回收率实验结果

Tab.3 Test results of spiked recoveries

标准样质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	实测质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )						平均回收率/ %	RSD/ %
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>		
100	99.75	97.86	96.71	100.96	99.11	101.03	99.24	1.720
300	294.83	293.99	291.61	298.57	300.13	295.39	98.58	1.050
500	491.43	494.98	485.06	502.11	493.26	507.17	99.13	1.580

5.0 mg/L, 定量限为 10.0 mg/L;  $Y = 129.51554 + 0.46575X$ ,  $R^2 = 0.9994$ , 线性范围为 100 ~ 10 000 mg/L, 检出限为 50.0 mg/L, 定量限为 100.0 mg/L。

2) Phenomenex Gemini C<sub>18</sub> 色谱柱, 0.1% (质量分数) 三氟乙酸水溶液-甲醇为流动相, 流速为 1 mL/min, 分别在紫外 280 nm 和 230 nm 处检测 ADN 和 AN, 通过 RP-HPLC 分析获得了 ADN 溶液中 ADN、AN 和 AS 的质量浓度, 分别为 30 155.144、275 039.814 mg/L 和 63 005.042 mg/L。

3) 分别对待测溶液进行了重复性实验、稳定性实验和回收率实验, 结果表明, RP-HPLC 准确可靠, 能满足实验检测及生产过程质量控制的需要。本方法为溶液中 ADN 的定量分析提供了基础, 也为 ADN 产品的精制纯化和质量控制提供参考。

## 参考文献

- [1] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium dinitramide (ADN): prilling, coating and characterization[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(3): 231-238.
- [2] LARSSON A, WINGBORG N. Green propellants based on ammonium dinitramide (ADN) [M]//HALL J. Advances in Spacecraft Technologies. Croatia: InTech, 2011:139-156.
- [3] 潘永飞, 刘卫孝, 赵欣, 等. 活性炭吸附法分离纯化 ADN[J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 61-65.  
PAN Y F, LIU W X, ZHAO X, et al. Separation and purification of ADN by activated carbon adsorption[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(4): 61-65.
- [4] HEINTZ T, FUCHS A. Continuous production of spherical ammonium dinitramide particles (ADN-prills) by microreaction technology [C]//41st International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2010.
- [5] SKIFS H. Properties regarding handling of AND [M]. Stockholm, Sweden: New Energetics Workshop, 2014.
- [6] 潘永飞, 汪营磊, 陈斌, 等. 二硝酰胺铵 (ADN) 球形化技术研究进展[J]. 爆破器材, 2018, 47(5): 1-8.  
PAN Y F, WANG Y L, CHEN B, et al. Research status of

spheroidization of ammonium dinitramide (ADN) [J]. Explosive Materials, 2018, 47(5): 1-8.

- [7] 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 Q, WANG B Z, ZHANG H H, et al. Inorganic synthesis of ADN and its separation and purification [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(5): 358-360.
- [8] 潘永飞, 汪伟, 汪营磊, 等. 树脂 DX 吸附 ADN 的热力学和动力学研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 382-387.  
PAN Y F, WANG W, WANG Y L, et al. Thermodynamics and kinetics of the the adsorption of ADN on DX resin [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(4): 382-387.
- [9] 雷晴, 卢艳华, 何金选. 二硝酰胺盐的放大合成工艺及性能表征[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1093-1096.  
LEI Q, LU Y H, HE J X. Enlargement synthesis technology and performance characterization of dinitramide salts [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(11): 1093-1096.
- [10] 彭翠枝, 郑斌, 张培, 等. 国外二硝酰胺铵的发展现状 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 1-5.  
PENG C Z, ZHENG B, ZHANG P, et al. Current situation of foreign ammonium dinitramide development [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(3): 1-5.
- [11] 马新刚, 林绣荣. 二硝酰胺铵纯度测定[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 56-58, 61.  
MA X G, LIN X R. Purity determination of ammonium dinitramide [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(4): 56-58, 61.
- [12] 林绣荣. 二硝酰胺铵产品的杂质分离及纯度分析 [J]. 含能材料, 2002, 10(2): 88-90.  
LIN X R. Separation of the impurities and analysis of the purity for the ammonium dinitramide product [J]. Energetic Materials, 2002, 10(2): 88-90.
- [13] 杨彩宁, 陈曼, 贾林, 等. 反相高效液相色谱法测定二硝酰胺铵的纯度[J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 74-77.

(下转第 11 页)

