

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/TXXXXX—XXXX

硝酸羟胺水溶液

Hydroxylamine nitrate aqueous solution

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

硝酸羟胺水溶液

警示：按GB 12268—2012第6章的规定，本产品属第5类5.1项氧化性物质，操作时应小心谨慎。在试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。

1 范围

本文件规定了硝酸羟胺水溶液的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于硝酸羟胺水溶液。

注：该产品主要用于生产推进剂（燃料）、气体发生剂、高能离子液体炸药及低特征信号高能氧化剂等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示方法和判定

GB 12268—2012 危险货物品名表

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

分子式： $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$

相对分子质量：96.04（按2022年国际相对原子质量）

5 要求

5.1 外观：无色或浅棕色透明液体。

5.2 硝酸羟胺水溶液按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表1 技术要求

项目		指标
硝酸羟胺 (NH ₂ OH·HNO ₃) w%		70.0~75.0
游离酸 w%	≤	0.3
硝酸铵 (NH ₄ NO ₃) w%	≤	0.5
颗粒物/ (mg/L)	≤	10
金属	钠 (Na)、钾 (K)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 含量/(μg/g)	≤ 100
杂质	铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co) 含量/(μg/g)	≤ 10

6 试验方法

6.1 一般规定

本文件所用的试剂和水，在没有注明其它要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682—2008表1中规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品，在没有注明其它规定时，均按HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

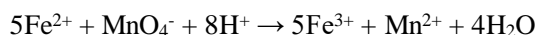
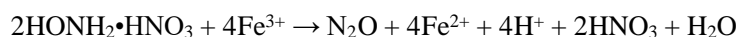
6.2 外观检验

在自然光下，于玻璃烧杯中用目视法判定外观。

6.3 硝酸羟胺含量的测定

6.3.1 原理

在硝酸羟胺溶液中加入稍过量的硫酸铁铵溶液和硫酸，硫酸铁铵分子中的三价铁离子还原成二价铁离子，生成的二价铁离子可用高锰酸钾标准溶液滴定。硝酸羟胺发生的反应为：



6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 硫酸铁铵：200 g/L。

6.3.2.2 硫酸溶液：1+9。

6.3.2.3 高锰酸钾标准溶液： $c(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.3 试验步骤

准确称取 0.10 g~0.12 g 试样，精确至 0.0002 g，置于洁净的 500 mL 锥形瓶中，向瓶中加入硫酸铁铵溶液 25 mL，再沿瓶壁加入 10 mL 硫酸溶液，煮沸 5 分钟，然后用高锰酸钾标准滴定溶液滴定溶液至粉色为终点。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

6.3.4 试验数据处理

硝酸羟胺含量以硝酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$) 的质量分数 w_1 计, 按公式 (1) 计算:

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times cM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \text{..... (1)}$$

式中:

V_1 ——滴定试验溶液消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

M ——硝酸羟胺 ($1/2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$) 摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=48.02$);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.30 %。

6.4 游离酸含量的测定

6.4.1 原理

用氢氧化钠标准溶液滴定硝酸羟胺溶液可得溶液的总酸含量, 总酸含量减去硝酸羟胺的含量即为游离酸 (以硝酸计) 含量。

6.4.2 试剂或材料

6.4.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.4.2.2 酚酞指示液: 10 g/L。

6.4.2.3 无二氧化碳的水。

6.4.3 试验步骤

称取 0.10g~0.12 g 试样, 精确至 0.0002 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 无二氧化碳的水, 摇匀, 加入酚酞指示液, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定溶液至粉色为终点。

同时同样做空白试验, 空白试验溶液除不加试样外, 其他加入试剂的种类和量 (标准滴定溶液除外) 与试验溶液相同。

6.4.4 试验数据处理

游离酸含量以 w_2 计, 按公式 (2) 计算:

$$w_2 = \frac{(V_1 - V_0) \times cM_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% - w_1 \times \frac{M_1}{M_2} \quad \text{..... (2)}$$

式中:

V_1 ——滴定试验溶液消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

w_1 ——按公式 (1) 计算的硝酸羟胺的质量分数;

M_1 ——硝酸 (HNO_3) 摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=63.01$);

M_2 ——硝酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$) 摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=96.04$);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.30 %。

6.5 硝酸铵含量的测定

6.5.1 原理

试样经硫酸分解，硝酸铵转变为硫酸铵，用氨气敏离子选择电极测定其电位，即可计算出试样中的硝酸铵的含量。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 硫酸。

6.5.2.2 铵标准使用溶液：1 mL 溶液含铵（ NH_4 ）0.10 mg，移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铵标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.3 氢氧化钠溶液：200 g/L。

6.5.2.4 水：符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 氨气敏离子选择电极。

6.5.3.2 自动电位滴定仪。

6.5.4 试验步骤

称取 0.5 g 试样，精确至 0.0002 g，放入 150 mL 锥形瓶内，加入 2 mL 水、0.25 mL 硫酸，混匀。在电炉上加热至 NO_2 气体刚好不再逸出，冷却至室温，转移于 50 mL 容量瓶内，加 3 mL 氢氧化钠溶液，用水稀释至刻度，制成试验溶液。

将上述试验溶液（V）放入烧杯内，放入转子，搅拌至电位恒定 10 s~30 s 后读取电位值。

将氨气敏离子选择电极插入盛有水的烧杯内，搅拌洗涤至电位值较低（负毫伏值或接近此值）时，再进行下一次测量。

根据试验溶液测得的电位值，使用铵标准溶液配制两种铵离子浓度相差 10 倍的标准溶液各 50.0 mL（其中加 0.25 mL 硫酸、3 mL 氢氧化钠溶液），放入 50 mL 烧杯内，测量其电位值。

6.5.5 试验数据处理

硝酸铵含量以硝酸铵（ NH_4NO_3 ）的质量分数 w_3 计，按公式（3）计算：

$$w_{AN} = \frac{cV}{m} \times 4.437 \times 10^{\frac{(E_c - E_{\text{样}})}{(E_c - E_{10c})}} \times 100\% \quad \text{..... (3)}$$

式中：

c ——低铵标准溶液的浓度的数值，单位为克每毫升（g/mL）；

V ——试验溶液体积的数值，单位为毫升（mL）

m ——试样质量的数值，单位为克（g）；

E_c ——低铵标准溶液电位的数值，单位为毫伏（mV）；

$E_{\text{样}}$ ——试验溶液电位的数值，单位为毫伏（mV）；

E_{10c} ——10 倍于低铵标准溶液电位的数值，单位为毫伏（mV）；

4.437——铵离子质量与硝酸铵分子质量的换算系数。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10 %。

6.6 金属杂质含量的测定

6.6.1 原理

硝酸羟胺水溶液经过稀释后制成试验溶液，将试验溶液导入电感耦合等离子体发射光谱仪中，测定各元素分析线的发射光强度，根据各元素的浓度与发射光强度曲线关系计算出试样中各金属离子的浓度，并据此计算出硝酸羟胺水溶液中金属杂质含量。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 盐酸溶液：1+1，用优级纯配制。

6.6.2.2 混合标准溶液：1 mL 溶液含阳离子（钠、钾、钙、镁、铜、铁、钴）0.10 mg。分别移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钠（Na）、钾（K）、钙（Ca）、镁（Mg）、铜（Cu）、铁（Fe）、钴（Co）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。

6.6.2.3 水：符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

6.6.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.6.4 试验步骤

6.6.4.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 混合标准溶液置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加 10 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，将上述标准溶液按浓度由低至高的顺序导入电感耦合等离子体发射光谱仪，分析谱线波长见附录 A 或按仪器说明书选择。以标准溶液中待测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，分别绘制各待测元素工作曲线。

6.6.4.2 试验溶液的制备

准确称取约 2.00 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，得到试验溶液。

6.6.4.3 测定

在仪器最佳的测定条件下，将试验溶液导入仪器进行测定，从工作曲线查得对应的元素质量浓度。若试验溶液中元素浓度超出工作曲线范围，应进一步稀释，使其满足曲线范围的要求。

6.6.5 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_s 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示，按公式（5）计算：

$$w_s = \frac{\rho V f}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ρ ——从工作曲线上查出的试验溶液中的待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试验溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

f ——试验溶液稀释的倍数，若试验溶液未稀释，其值为1；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的5%。

钠（Na）、钾（K）、钙（Ca）、镁（Mg）总量以质量分数 w_4 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示，按公式（6）计算：

$$w_4 = w_{Na} + w_K + w_{Ca} + w_{Mg} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

w_{Na} ——由公式（5）计算得到的钠元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

w_K ——由公式（5）计算得到的钾元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

w_{Ca} ——由公式（5）计算得到的钙元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

w_{Mg} ——由公式（5）计算得到的镁元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

铜（Cu）、铁（Fe）、钴（Co）总量以质量分数 w_5 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示，按公式（7）计算：

$$w_5 = w_{Cu} + w_{Fe} + w_{Co} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

w_{Cu} ——由公式（5）计算得到的铜元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

w_{Fe} ——由公式（5）计算得到的铁元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

w_{Co} ——由公式（5）计算得到的钴元素的含量的数值，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）。

6.7 颗粒物含量的测定

6.7.1 原理

采用过滤法，计算不溶于硝酸羟胺水溶液的颗粒物留在孔径为2 μm 的聚四氟乙烯过滤膜上的量。

6.7.2 试剂或材料

异丙醇。

6.7.3 仪器设备

6.7.3.1 玻璃砂芯过滤装置：滤板孔径40 μm ~60 μm ，见图1。

6.7.3.2 抽滤瓶：500 mL。

6.7.3.3 聚四氟乙烯微孔滤膜：孔径1.0 μm 、2.0 μm ，直径为47 mm或类似规格的其他滤膜。

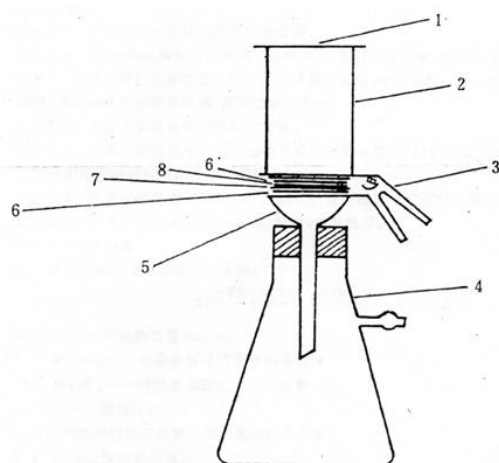
6.7.3.4 具塞下口瓶：100 mL。

6.7.3.5 电热恒温干燥箱：温度能控制在70 $^{\circ}\text{C}$ \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ ，不使用空气循环。

6.7.3.6 培养皿。

6.7.3.7 镊子：端头扁平无锯齿。

6.7.3.8 真空泵或水泵。



标引序号说明：

- 1——聚四氟乙烯防尘盖板；
- 2——漏斗；
- 3——铝夹；
- 4——抽滤瓶；
- 5——玻璃砂芯 $40\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ 漏斗座；
- 6——乙丙橡胶垫片；
- 7——聚四氟乙烯对照膜；
- 8——聚四氟乙烯试验膜。

图 1 玻璃砂芯过滤装置

6.7.4 试验步骤

6.7.4.1 试验准备

所有玻璃容器和过滤装置应用水洗涤干净，然后用异丙醇（经孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后的异丙醇，下同）淋洗、风干或烘干后，放在干燥器中备用。

6.7.4.2 溶剂过滤

6.7.4.2.1 将一张乙丙橡胶垫片放在漏斗座的砂芯上，然后用镊子夹取一张 $1.0\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜放在垫片上，再将一张垫片放在滤膜之上，装上漏斗，并用铝夹夹紧。

6.7.4.2.2 用少量异丙醇浸润滤膜，并检查滤膜放置的是否合适，然后接通真空系统，过滤约 $50\ \text{mL}$ 异丙醇至抽滤瓶中，取下抽滤瓶，并用滤液依次冲洗滤瓶和异丙醇贮瓶，最后将冲洗液弃之。如此重复过滤，冲洗三次。

6.7.4.2.3 过滤所需体积的异丙醇，并将异丙醇转入贮瓶备用。

6.7.4.3 测定

6.7.4.3.1 用镊子夹取经异丙醇浸泡的两张孔径 $2.0\ \mu\text{m}$ 的滤膜，分别放入标有“试验滤膜”和“对照滤膜”的培养皿中，置于 $70\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 电热恒温干燥箱中烘干 $0.5\ \text{h}$ ，然后放在干燥器中冷却至室温，称量。

6.7.4.3.2 将一张乙丙橡胶垫片放在漏斗座的砂芯上，然后用镊子夹取“试验滤膜”和“对照滤膜”放在垫片上，试验滤膜放在对照滤膜上面，再将一张垫片放在滤膜之上，装上漏斗，并用铝夹夹紧。

6.7.4.3.3 用少量异丙醇浸润滤膜，检查滤膜放置的是否合适，在真空下将少量的异丙醇过滤到抽滤瓶中。

6.7.4.3.4 更换一个专供接收硝酸羟胺水溶液试样的抽滤瓶。

6.7.4.3.5 将 100 mL 硝酸羟胺水溶液转入具塞下口瓶中，打开螺丝夹，使硝酸羟胺水溶液流入漏斗内。为防止尘埃进入，应用洁净的表面皿盖上漏斗。接通真空系统，开始抽滤。漏斗中的硝酸羟胺水溶液应维持一定的液位，并适当的添加剩余硝酸羟胺水溶液试样，直至过滤完为止。

6.7.4.3.6 更换专供接收异丙醇的抽滤瓶。

6.7.4.3.7 用异丙醇洗瓶小心地自上而下地冲洗漏斗壁，然后自边缘向其中心冲洗滤膜表面，以便将硝酸羟胺水溶液试样中的颗粒物都集中在滤膜上。

6.7.4.3.8 拆除过滤装置，用镊子小心地取出“试验滤膜”和“对照滤膜”，并将其放入带标记的培养皿中，于 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱中烘干 0.5 h，然后放在干燥器中冷却至室温，称量。

6.7.5 试验数据处理

颗粒物含量以 ρ 计，数值以 mg/L 表示，按公式 (8) 计算：

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}{V} \times 10^3 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

m_2 ——试验滤膜过滤后质量数值，单位为克 (g)

m_1 ——试验滤膜过滤前质量数值，单位为克 (g)

m_4 ——对照滤膜过滤后质量数值，单位为克 (g)

m_3 ——对照滤膜过滤前质量数值，单位为克 (g)

V ——试料体积的数值，单位为升 (L)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行结果的绝对差值不大于 2 mg/L。

7 检验规则

7.1 检验分为型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定：

a) 第 5 章中规定的所有指标项目为型式检验项目，正常情况下每六个月至少进行一次型式检验。

有下列情况之一时，应进行型式检验：

——更新关键设备和生产工艺；

——主要原料有变化；

——停产又恢复生产；

——与上次型式检验有较大的差异；

——合同规定。

b) 第 5 章中规定的硝酸羟胺含量、游离酸含量、金属杂质含量共 4 项指标为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产同等质量的产品为一批，每批产品不超过 500 kg。

7.3 按照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定确定采样单元数和液体采样设备。采样时可用玻璃制采样管或塑料采样管取样。采取具有代表性的试样，取样量不少于 500 mL。将所采的样品收集于清洁、干燥、避光的样品瓶中，密封。瓶上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。应保证取样瓶周围不出现结晶，如果出现结晶，应在取样时采取保温措施避免结晶的出现。

7.4 按 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

7.5 检验的技术指标中有某项指标不符合本文件要求时，应重新采取两倍量的试样进行复验。复验结果中有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品为不合格品。

8 标志、标签和随行文件

8.1 硝酸羟胺水溶液包装桶上要有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本文件编号、GB 190 所规定的“氧化性物质”标签、GB/T 191—2008 第 2 章规定的“向上”和“怕晒”标志。

8.2 每批出厂的硝酸羟胺水溶液都应附有安全技术说明书及质量证明书。质量证明书内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明、本标准编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 硝酸羟胺水溶液内包装为洁净的聚乙烯塑料桶或钛合金桶，并确保密封，外包装为带内衬的木箱或塑料包装箱，四周衬实并避免晃动。若需特殊包装，供需双方另行协商，每桶净含量为 10 kg、25 kg 等规格进行包装。

9.2 硝酸羟胺水溶液在运输过程中应装在带盖的交通工具内运输。不应与强氧化剂、强还原剂、强酸、易燃易爆品、食品、饲料及其添加剂混运，搬运时应轻装轻卸。

9.3 硝酸羟胺水溶液应贮存于在避光、通风良好、远离火源、防静电、有水源且温度为 5℃～50℃的库房内，防止受热和阳光暴晒。不应与强氧化剂、强还原剂、强酸、易燃易爆品混贮。

附 录 A
(规范性)
电感耦合等离子体发射光谱仪测定金属离子推荐谱线

表A.1给出了电感耦合等离子体发射光谱仪测定金属离子推荐的谱线。

表 A. 1 推荐的谱线

金属离子	推荐的谱线
钠	589.592 nm
钾	766.490 nm
钙	317.933 nm
镁	285.213 nm
铜	327.393 nm
铁	238.204 nm
钴	228.616 nm