

文章编号: 1003-1480 (2022) 05-0076-05

二阶导数光谱法测定硝化纤维素含氮量

丁 炜, 赵鹏程, 南 策

(中国刑事警察学院 刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳, 110035)

摘要: 为了准确、快速测定硝化纤维素(NC)的含氮量, 将NC碱水解成 NO_3^- 和 NO_2^- 的混合溶液, 采用紫外二阶导数光谱法实现了混合溶液中两组分的分离定量, 并探究了碱的浓度、干扰离子和pH对 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度测定的影响, 确定了最佳实验条件。结果表明: NO_3^- 和 NO_2^- 的混合溶液可在223nm处确定 NO_3^- 浓度, 在216nm处确定 NO_2^- 浓度, 达到了无需化学手段即可分离定量的目的; 分别在223nm处对 NO_3^- 浓度, 在216nm处对 NO_2^- 浓度与二阶导数值进行线性回归, 线性关系较好。应用该方法对5组NC样品进行含氮量测定, 测定结果的相对标准偏差为0.602%, 加标回收率在98.7%~104.2%之间。

关键词: 硝化纤维素; 含氮量; 紫外吸收光谱; 二阶导数光谱法

中图分类号: TJ450.6 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.05.016

Determination of Nitrogen Content in Nitrocellulose by 2nd Derivative Spectrophotometry

DING Wei, ZHAO Peng-cheng, NAN Ce

(School of Forensic Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang, 110035)

Abstract: In order to accurately and quickly determine the nitrogen content of nitrocellulose (NC), NC was hydrolyzed into a mixed solution of NO_3^- and NO_2^- , and the separation and quantification of two components in mixed solution was realized by UV second derivative spectroscopy. At the same time, the effects of alkali concentration, interfering ions and pH on the NO_3^- and NO_2^- concentration determination were explored, and the best experimental conditions were determined. The results show that the concentration of NO_3^- at 223nm and NO_2^- at 216nm respectively can be determined in the mixed solution. The linear regression between NO_3^- and NO_2^- concentration and second derivative value was carried out at 223nm and 216nm, respectively. Five groups of NC samples were determined by this method, the relative standard deviation of the determination results is 0.602%, and the recovery is 98.7%~104.2%.

Key words: Nitrocellulose; Nitrogen content; UV absorption spectrum; 2nd derivative spectrophotometry

对于发射药的鉴定是制约涉枪、涉爆案件正常完成诉讼的瓶颈问题。作为发射药的主要成分, 硝化纤维素(NC)是由纤维素在硝酸和硫酸的混合溶液中, 经酯化反应羟基失水生成硝酸酯基而成。NC的含氮量对其物理和化学性质有显著影响^[1], 准确测定NC含氮量对枪用发射药的定性鉴别具有重要的现实意义。目前行业标准方法为狄瓦尔德合金法^[2], 但该方法

操作繁琐, 其中的还原、赶氨、滴定等步骤极易引起误差, 数据精密度差。国内文献还报道了硫酸亚铁法、水杨酸-亚钛法、凯氏定氮法、偏光显微镜法和元素分析法等方法^[3-7]。然而, 传统的化学手段需要操作人员精准的蒸馏、滴定, 这将引入更多的人为误差。凯氏定氮法适用于牛奶中铵态氮的测定, 而用于硝态氮的测定时, 寻找强催化剂将 NO_3^- 定量转化为

收稿日期: 2022-02-21

作者简介: 丁炜(1997-), 男, 硕士研究生, 从事推进剂测定技术研究。

通讯作者: 赵鹏程(1973-), 男, 教授, 从事推进剂测定技术研究。

(NH₄)₂SO₄是一大难题。此外,氮元素分析仪在公安理化部门基本不配备,导致该方法难以推广。

导数光谱属于紫外吸收光谱的一个分支。二阶导数光谱法保留了所有传统分光光度法的定律,如二阶导数值与被分析物浓度成正比,以及二阶导数值的加合性^[8],通过测定多个波长下混合物导数光谱的值,可确定混合物中的多个组分。如果目标物导数峰高度的测量是在干扰物的光谱恰好为零的波长处进行的,根据加合性原则,导数峰高度仅与该目标物浓度成正比,该点称为干扰物的零吸收点,这种定量测定的方法称为“过零技术”^[9]。Suzuki等^[10]率先采用二阶导数法处理紫外吸收光谱,通过在A组分的二阶导数光谱零吸收点测定B组分的浓度,提高了混合组分光谱的分辨率。HAN等^[11]采用光谱仪和Peakfit软件进行二阶求导相结合的手段,建立了一种同时测定Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺的方法。Causse等^[12]采用二阶导数光谱法直接测定溶解性有机物(DOC)和NO₃⁻,确定了二者的测定波长分别为295nm和226nm。

本文将二阶导数法应用于NC的测定,将NC碱水解为NO₃⁻和NO₂⁻的混合溶液,测定了NO₃⁻和NO₂⁻的二阶导数零吸收点,实现了混合溶液中两组分的分离定量;探究了碱的浓度、干扰离子和pH对NO₃⁻和NO₂⁻浓度测定的影响,确定了最佳实验条件;并对5份NC样品的含氮量进行了测定。

1 实验

1.1 试剂与样品

硝酸钾、亚硝酸钠、20%双氧水、氢氧化钠、硫酸等均采购于国药试剂(沈阳)有限公司,分析纯。

1mg·mL⁻¹ NO₃⁻和NO₂⁻储备液:硝酸钾和亚硝酸钠先经烘箱105℃干燥2h,置于干燥器冷却至室温后,准确称取硝酸钾0.8153g和亚硝酸钠0.7500g,溶于少量去离子水,加水定容至500mL容量瓶,冰箱冷藏备用。临用前稀释成10μg·mL⁻¹的标准使用液。5%(m·V⁻¹)氢氧化钠溶液:称取5g氢氧化钠,溶于100mL去离子水。

样品为NC成品,由中国刑事警察学院刑事科学技术系提供,含氮量为10.1%~11.2%。样品含有湿润剂乙醇,临用前取少量烘干。

1.2 仪器

岛津UV-2550紫外-可见光分光光度计;赛多利斯BSA224S电子分析天平;赛多利斯PB-10pH计;电炉;烘箱;实验室常用玻璃器材。

1.3 实验过程

1.3.1 硝化纤维素碱水解

称取约100mgNC试样放入反应瓶中,以少量去离子水冲洗反应瓶颈。加入1mL20%双氧水,以防碱解过程副反应的发生。再加入10mL5%氢氧化钠溶液,摇匀,放置5~10min后,反应瓶口插一漏斗,在电炉上缓慢加热。电炉温度不宜过高,以120℃左右为宜。在溶液沸腾前不断摇动反应瓶,防止受热不均匀。加热至小气泡全部消失,沸腾的溶液开始出现大气泡(约10~15min),取下反应瓶。冷却至室温后,用1mol·L⁻¹和0.1mol·L⁻¹的硫酸调节pH至7~8。再全部转移至50mL容量瓶,加水定容,备用。

1.3.2 紫外吸收光谱分析及数据处理

(1) 稀释:取1mL1.3.1得到的样品溶液于100mL容量瓶中,加水定容,备用。

(2) 制标准溶液:配制浓度分别为2、4、6、8、10μg·mL⁻¹的NO₃⁻和NO₂⁻系列溶液,用于绘制标准曲线。

(3) 测定:波长范围190~300nm,扫描间隔1nm,对样品和标准溶液进行波长扫描。

(4) 光谱二阶求导与离子含量测定:将样品和标液的紫外光谱二阶求导,分别在223nm和216nm处确定NO₃⁻和NO₂⁻浓度与导数值的线性回归方程。代入样品溶液二阶导数光谱中两点的值,计算NO₃⁻和NO₂⁻浓度。

(5) 含氮量计算:

$$m_1 = \frac{c_1 \cdot D \cdot V}{10^3} \times \frac{Ar(N)}{Mr(NO_3^-)} \quad (1)$$

$$m_2 = \frac{c_2 \cdot D \cdot V}{10^3} \times \frac{Ar(N)}{Mr(NO_2^-)} \quad (2)$$

$$w_N = \frac{m_1 + m_2}{m(NC)} \times 100\% \quad (3)$$

式(1)~(3)中： c_1 、 c_2 为 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度， $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ； m_1 、 m_2 为换算的硝态氮和亚硝态氮质量， mg ； D 为稀释倍数，100； V 为碱解完定容体积，本实验50mL。

2 结果与讨论

2.1 硝化纤维素分解条件

由于分子的刚性结构，NC很难被微生物降解。但酸性或碱性水解对NC分子结构更具侵入性。尤其是碱性水解，能够导致NC主链更彻底的分解^[13]。NC由单体分解成 NO_3^- 和 NO_2^- 有2种可能的途径：一是简单的酯水解形成 NO_3^- ；二是在取代位点形成羰基，从而形成 NO_2^- 。反应机理如图1所示：

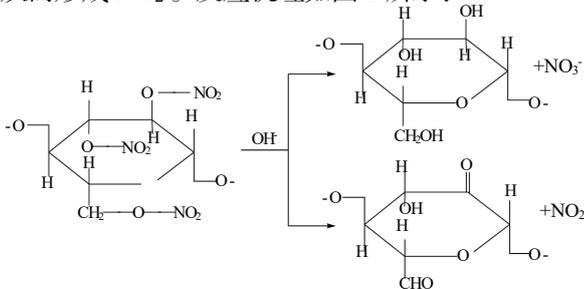
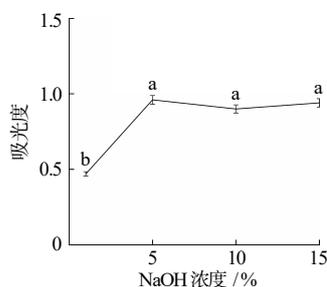


图1 NC的可能分解过程

Fig.1 Possible decomposition process of NC

为选取最佳的碱水解条件，彻底将NC中的硝基分解为无机含氮离子，实验研究了NaOH浓度对NC水解程度的影响。准确称取4份100mg NC，并设置1%、5%、10%、15% 4种NaOH浓度进行实验，结果如图2所示。



注：不同小写字母表示各处理在0.05水平上差异显著。

图2 不同浓度NaOH对水解程度的影响

Fig.2 Effect of different concentration of NaOH on hydrolysis degree

由图2可知，随着NaOH浓度从1%提高到5%，NC碱解后的 NO_3^- 和 NO_2^- 混合溶液的吸光度显著升高，这表明1% NaOH无法完全水解NC，并且实验

过程中可以观察到NC碱解液混浊；当NaOH浓度在5%~15%时，混合溶液的吸光度无显著差异，表明此时NC被完全水解。但当NaOH浓度过高时，引入了更多的杂质 Na^+ ，碱解完成后需加入更多的 H_2SO_4 调节pH，从而引入更多的杂质 SO_4^{2-} 。因此，最终选择5%NaOH碱解NC。

2.2 测定波长的选择

分别配制 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准 NO_3^- 和 NO_2^- 溶液进行紫外吸收光谱测定，结果如图3所示。

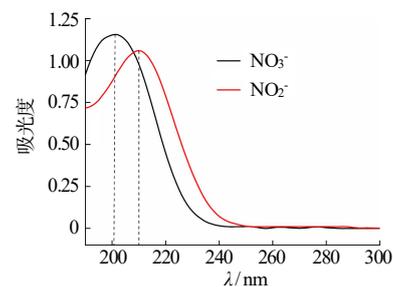


图3 NO_3^- 和 NO_2^- 的零阶吸收光谱

Fig.3 Absorbance of NO_3^- and NO_2^-

由图3可知， NO_3^- 和 NO_2^- 在紫外区均有明显吸收，其中 NO_3^- 的吸收峰在201nm， NO_2^- 的吸收峰在210nm，二者的吸收峰严重重叠。当测定 NO_3^- 和 NO_2^- 混合溶液时，最大吸收波长根据二者浓度的差异将重叠在201nm和210nm之间，此时直接应用Beer定律分别在201nm和210nm处定量将造成显著误差。

为分离混合溶液中的 NO_3^- 和 NO_2^- ，采用二阶导数光谱法处理混合溶液的紫外吸收光谱。分别配制2、4、6、8、 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NO_3^- 和 NO_2^- 系列溶液，进行波长扫描。采用Origin对原始吸收光谱进行二阶求导，并采用信号处理中的Savitzky-Golay功能平滑曲线，结果如图4所示。

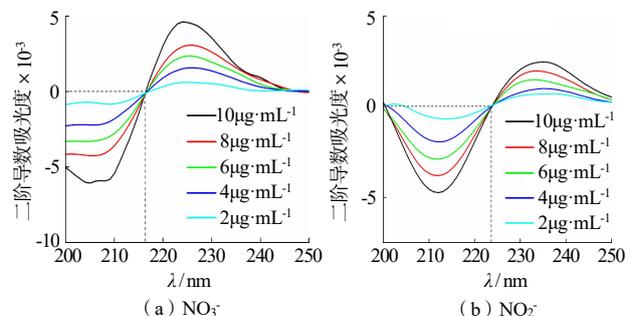


图4 NO_3^- 和 NO_2^- 系列溶液的二阶导数光谱

Fig.4 2nd derivative absorbance of NO_3^- and NO_2^- series solutions

由图4(a)可知，不同浓度的 NO_3^- 溶液在216nm

处二阶导数均为0,表明 NO_3^- 浓度对216nm处的二阶导数无影响,该点为 NO_3^- 的二阶导数零点。根据加合性原则,可推断 NO_3^- 和 NO_2^- 的混合溶液在216nm处的二阶导数值全部由 NO_2^- 提供。同理可知, NO_2^- 的二阶导数零点在223nm处。

对这一推断进行实验验证。固定 NO_3^- 浓度为 $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,配制 NO_2^- 浓度分别为2、4、6、8、 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合溶液,进行波长扫描并将所得光谱二阶求导处理,结果如图5(a)所示。由图5(a)可知,5条曲线在223nm处交汇于一点。这是由于223nm为 NO_2^- 的二阶导数零点,任意浓度的 NO_2^- 溶液在该点处的二阶导数值均为0,所以223nm处为 $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NO_3^- 的光谱二阶导数值。同理,固定 NO_2^- 浓度为 $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,配制 NO_3^- 浓度分别为2、4、6、8、 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合溶液进行实验,结果如图5(b)所示。由图5(b)可知,216nm处为 $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NO_2^- 的光谱二阶导数值。由此确定 NO_3^- 的测定波长为223nm, NO_2^- 的测定波长为216nm。

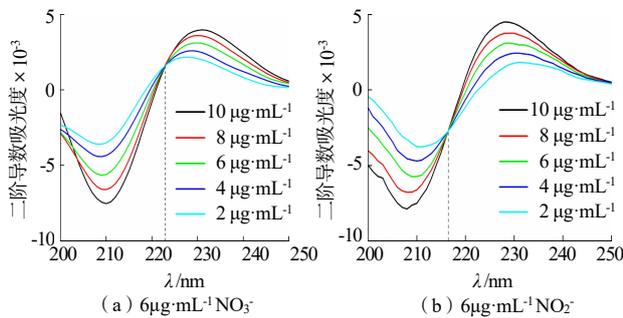


图5 $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ NO_3^- 和 NO_2^- 的混合溶液二阶导数光谱
Fig.5 2nd derivative absorbance of mixed solution of $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ NO_3^- and $6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ NO_2^-

2.3 可能干扰的排除

2.3.1 杂质离子干扰

本实验的主要杂质离子为碱解时加入的10mL 5% NaOH中的 Na^+ ,以及碱解完成后中和OH⁻时滴加的 H_2SO_4 中的 SO_4^{2-} 。理论上,进行光谱测定的溶液中, Na^+ 浓度为 $57.5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, SO_4^{2-} 浓度最高为 $120\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。为研究 Na^+ 和 SO_4^{2-} 对 NO_3^- 和 NO_2^- 溶液吸光度的影响,分别在 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NO_3^- 和 NO_2^- 的溶液中,添加 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Na^+ 和 $200\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} ,测试添加杂质前后 NO_3^- 和 NO_2^- 的紫外吸收光谱,结果如图6所示。

由图6可知, Na^+ 和 SO_4^{2-} 对 NO_3^- 和 NO_2^- 的紫外吸收光谱无显著影响。

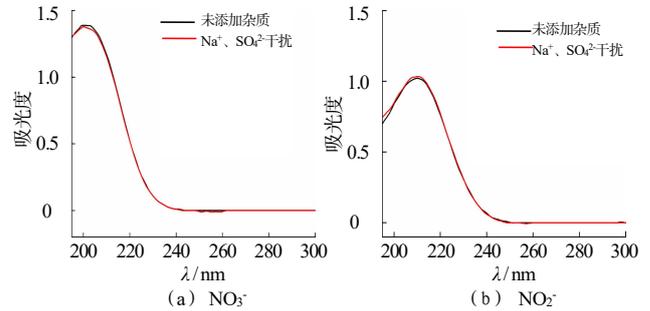


图6 Na^+ 、 SO_4^{2-} 干扰 NO_3^- 和 NO_2^- 紫外吸收
Fig.6 Absorbance of NO_3^- and NO_2^- interfered by Na^+ and SO_4^{2-}

2.3.2 pH 干扰

由于相较于 NO_3^- , NO_2^- 对pH的变化更敏感,因此实验研究了pH分别为2、4、6、8、10、12时 NO_2^- 溶液的紫外吸收光谱,结果如图7所示。由图7可知,当pH=2时, NO_2^- 浓度显著降低,这是因为 NO_2^- 在酸性条件下不稳定,易分解成 NO_3^- 和部分NO气体逸出;当pH=12时,曲线在190~210nm处漂移;当pH为6~10时,3条曲线基本重合,表明对 NO_2^- 测定无影响。因此,样品测定时选择pH为8左右。

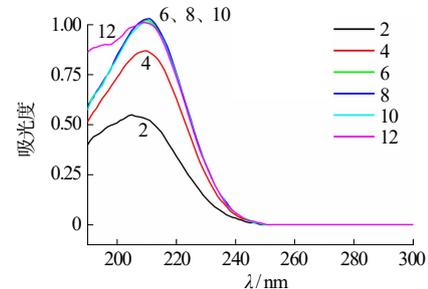


图7 pH干扰 NO_2^- 紫外吸收
Fig.7 Absorbance of NO_2^- interfered by pH

2.4 标准工作曲线

将单组分 NO_3^- 标准系列溶液在223nm处的吸光度的二阶导数与浓度值进行线性回归,得到方程为 $C_1=0.00044I_1-5\times 10^{-5}$, $R^2=0.9986$;同理,在216nm处得到 NO_2^- 的线性回归方程为 $C_1=-0.00044I_2-3\times 10^{-5}$, $R^2=0.9996$ 。线性关系较好。

2.5 样品测定结果

取5份平行的NC样品测定其含氮量,每份样品重复测定2次。测定结果如表1所示。由表1可知,5份NC样品含氮量的平均值为10.306%,标准偏差

为 0.062, 相对标准偏差为 0.602%。为校正系统误差, 验证测定结果的准确性, 取表 1 中的序号 1~3 样品溶液继续做加标回收试验。每份溶液中分别只添加标准浓度的 NO_3^- 或 NO_2^- , 得到了 6 组加标回收率数据, 如表 2 所示。由表 2 可知, 加标回收率在 98.7%~104.2% 之间, 由此可见该方法的准确度高。

表 1 NC 样品含氮量测定

Tab.1 Determination of nitrogen content in NC samples

序号	m_{NC} /mg	$c_{\text{NO}_3^-}$ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$c_{\text{NO}_2^-}$ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	w_{N} /%
1	100.3	3.81	3.96	10.30
2	94.8	3.55	3.74	10.23
3	97.3	3.74	3.84	10.34
4	99.4	4.03	3.80	10.39
5	96.9	3.65	3.83	10.27

表 2 NC 样品加标回收试验

Tab.2 NC samples recovery test

序号	$c_{\text{NO}_3^-}$ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		回收率 /%	$c_{\text{NO}_2^-}$ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)		回收率 /%
	添加值	测定值		添加值	测定值	
1	1	4.89	101.7	0	3.98	-
	0	3.66	-	3	6.93	99.6
2	2	5.48	98.7	0	3.88	-
	0	3.44	-	3	6.91	102.5
3	1	4.94	104.2	0	3.86	-
	0	3.35	-	2	5.83	99.8

3 结论

(1) NC 碱水解将得到 NO_3^- 和 NO_2^- 的混合溶液, 二者浓度接近。表明 NC 由单体分解成 NO_3^- 和 NO_2^- 的 2 种途径是接近 1:1 发生的。(2) 采用二阶导数法测定 NC 含氮量, 结果表明 NO_3^- 和 NO_2^- 的二阶导数零吸收点分别为 216nm 和 223nm; 排除了实验步骤中引入的杂质离子和 pH 对结果的干扰; 实现了不分离组分即可将混合溶液中单一组分定量的目的。(3) 本文采用工作曲线法, 在完成 NC 样品的碱解之后, 能够实现多样品的快速定量, 显著提高分析效率。但是发射药中提取的 NC 与本实验所使用的纯品 NC 相比, 含氮量更高、成分相对更复杂, 这种方法是否适用还有待进一步研究。

参考文献:

[1] 胡向明, 黄振亚, 解德富, 等. 硝化纤维素含氮量对发射药力学

性能的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 308-311, 318.

- [2] WJ36-2005 硝化棉试验方法 含氮量 狄瓦尔德合金还原法[S]. 国防科学技术工业委员会, 2005.
- [3] 梁忆, 张泉, 胡岚, 等. 硫酸亚铁电位滴定法测定硝化棉氮量及不确定度评估[J]. 计量技术, 2013 (5): 72-74.
- [4] 向国富. 含酸硝化棉快速安定处理及"氮量早知道"方法研究[J]. 火箭与制导学报, 2007 (3): 352-355.
- [5] 王巨梅, 倪尔霞, 韩玲玲, 等. 硝化纤维素中氮含量的测定[J]. 化学通讯, 1985(2): 65-67.
- [6] 苏鹏飞, 陈智群, 王景荣, 等. 用偏光显微镜检测硝化棉的含氮量[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 65-68.
- [7] 刘红妮, 高朗华, 胡岚, 等. Vario MACRO cube 型元素分析仪测定硝化棉氮含量[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(6): 87-89.
- [8] El-Malla S, Kamal A, Hammad S. A review on UV spectrophotometric methods for simultaneous multicomponent analysis[J]. European Journal of Pharmaceutical and Medical Research, 2016, 3(6): 348-360.
- [9] Patel K N, Patel J K, Rajput G C, et al. Derivative spectrometry method for chemical analysis: a review[J]. Der Pharmacia Lettre, 2010, 2(2): 139-150.
- [10] Suzuki N, Kuroda R. Direct simultaneous determination of nitrate and nitrite by ultraviolet second-derivative spectrophotometry[J]. Analyst, 1987, 112(7): 1 077-1 079.
- [11] HAN Yan-yan, LI Yan, SI Wei, et al. Simultaneous determination of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} by using second-derivative spectrophotometry method[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 79(5): 1 546-1 551.
- [12] Causse J, Thomas O, Jung AV, et al. Direct DOC and nitrate determination in water using dual pathlength and second derivative UV spectrophotometry[J]. Water Research, 2017 (108): 231-319.
- [13] Christodoulatos C, Su T L, Koutsospyros A. Kinetics of the alkaline hydrolysis of nitrocellulose[J]. Water Environment Research, 2001, 73(2): 185-191.