

文章编号: 1003-1480 (2022) 06-0070-04

烟火药成分硝化纤维素的定性分析

彭海峰, 张晓成, 曾志自, 万 军, 欧阳兵永

(江西省花炮质量监督检验站, 江西 宜春, 336000)

摘 要: 为了对烟火药成分硝化纤维素进行定性分析, 基于硝化纤维素皂化反应生成亚硝酸盐的特性, 提出了一种以对氨基苯磺酸和 α -萘胺为显色剂, 通过测定亚硝酸盐来测定硝化纤维素的定性分析方法。通过实验对硝化棉纯样和烟花爆竹常用化工原材料进行了定性分析, 并研究了显色剂组分配比和皂化分解温度对检验结果的影响。结果表明: 样品中的硝化纤维素均被检出, 且常用的烟花爆竹化工原材料不会对检测结果产生干扰; 0.01mg 硝化纤维素能被检出, 最低检出含量(质量分数)为 0.5%, 能够满足烟花爆竹行业检验要求; 显色剂中对氨基苯磺酸和 α -萘胺质量比为 10:1、皂化分解温度为 70℃以上时, 显色效果最佳, 检出时间最短。

关键词: 烟火药; 硝化纤维素; 显色法; 定性分析

中图分类号: TJ450.6 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.06.015

A Method for Qualitative Analysis of Pyrotechnic Composition Ingredient Nitrocellulose

PENG Hai-feng, ZHANG Xiao-cheng, ZENG Zhi-zi, WAN Jun, OUYANG Bing-yong

(Jiangxi Fireworks Quality Supervision and Inspection Station, Yichun, 336000)

Abstract: In order to qualitatively analyze the nitrocellulose of pyrotechnic composition, based on the characteristics of saponification reaction of nitrocellulose to generate nitrite, a qualitative analysis method for determining nitrocellulose by determining nitrite was proposed, with p-aminobenzenesulfonic acid and α -naphthylamine as color-developing agents. Qualitative analysis of pure nitrocellulose and common chemical raw materials for fireworks and firecrackers was carried out through experiments, and the effects of the ratio of color developer components and saponification decomposition temperature on the test results were studied. The results show that nitrocellulose in the samples are detected and the commonly used chemical raw materials of fireworks and firecrackers do not interfere with the inspection results; 0.01mg nitrocellulose can be detected, and the minimum detection concentration (mass fraction) is 0.5%, which can meet the detection requirements of fireworks and firecrackers industry; When the mass ratio of p-aminobenzenesulfonic acid and α -naphthylamine of color developer is 10:1 and the saponification decomposition temperature is above 70℃, the color development effect is the best and the detection time is the shortest.

Key words: Pyrotechnic composition; Nitrocellulose; Development process; Qualitative analysis

公安机关在办理非法制造、运输、储存烟花爆竹案件时, 需对查获的烟花爆竹所含药物进行烟火药认定。由于现行检验国家标准 GB/T 15814.1-2010 烟花爆竹烟火药成分定性测定^[1]缺少硝化纤维素的定性测

定方法, 导致涉及硝化纤维素成分的烟花爆竹案件因为不能完成烟火药认定而无法诉讼。目前, 烟花爆竹行业对硝化纤维素的定性检验研究较少。公共安全行业标准 GA/T 1942-2021^[2]采用红外光谱法对疑似硝化

收稿日期: 2022-04-21

作者简介: 彭海峰(1988-), 男, 工程师, 从事烟花爆竹原材料及产品检验。

通讯作者: 张晓成(1962-), 男, 教授级高级工程师, 从事火工烟火技术研究与应用。

基金项目: 江西省市场监督管理局科技计划项目——硝化纤维素快速定性检测剂的研究(GSJK202220)。

纤维素物质进行鉴别,通过比对检材谱图与标准样品谱图进行判定,该方法的缺点是不易进行样品的分离与提取,从而造成结果偏差。台湾地区涂料检验标准 CNS 10880-13-1996^[3]采用二苯胺硫酸法对涂料溶剂可溶物中是否含有硝化纤维素进行定性分析,其原理是在酸性条件下二苯胺遇硝化纤维素与浓硫酸反应产生的硝酸根离子发生显色反应,该方法的缺点是干扰较多,许多氧化剂尤其是单电子转移类氧化剂都与二苯胺有类似的显色反应,而烟火药中大量使用硝酸盐类材料,如硝酸钾、硝酸钡等,都会对结果产生干扰。此外,杨艳^[4]利用合成的硝化纤维素分子印迹电化学传感器实现了硝化纤维素的快速鉴别,然而该方法并未得到应用。

本文基于硝化纤维素皂化后产生亚硝酸盐的特性,用氢氧化钠溶液溶解样品,通过测定亚硝酸盐来测定硝化纤维素,提出了一种以对氨基苯磺酸和 α -萘胺为显色剂的烟火药成分硝化纤维素定性分析方法,对硝化棉纯样和烟花爆竹常用化工原材料进行了定性检验,并实验研究了显色剂组分配比和皂化分解温度对检验结果的影响。

1 实验部分

1.1 实验原理

硝化纤维素也称硝化棉(NC),在烟花药剂中用于制作无烟发(喷)射药、无烟光色药等,其结构如图 1 所示。烟火药用硝化纤维素主要来源为退役单基火药,其成分包括硝化纤维素、安定剂二苯胺、残余溶剂醇醚和水、钝感剂樟脑以及光泽剂石墨等^[5]。

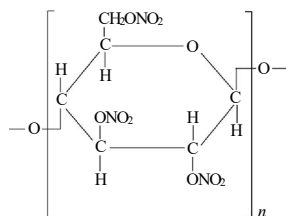


图 1 硝化纤维素结构图

Fig.1 Chemical structure of fully nitrated nitrocellulose

Edge 等^[6]提出了 2 种可能的硝化纤维素皂化反应途径,如图 2 所示。Kenyon 和 Gray^[7]研究发现碱性

条件下硝化纤维素皂化产物中亚硝酸盐与硝酸盐比例约为 2.97,且该比例与硝化纤维素皂化分解程度无关。根据硝化纤维素皂化后生成亚硝酸盐这一特性,通过定性测定亚硝酸盐可达到测定硝化纤维素的目的。而采用对氨基苯磺酸和 α -萘胺显色法定性测定亚硝酸盐具有操作简单、灵敏度高、无干扰等优点。

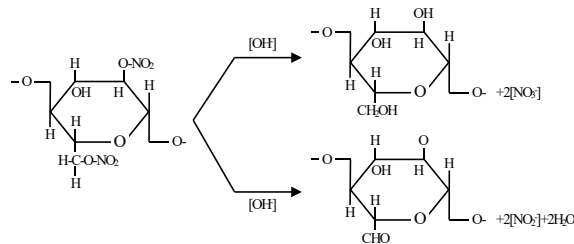


图 2 碱性条件下硝化纤维素皂化分解的 2 种可能机制

Fig.2 Two possible mechanisms of nitrocellulose saponification under alkaline conditions

1.2 实验原料与仪器

(1) 样品:硝化棉(>99%),退役单基火药,无烟红光药,无烟喷射药,点尾药,发射药,红光亮珠,绿光亮珠,兰光亮珠,黄光亮珠,笛音剂,开苞药,引火线药,响珠药,爆竹药,摩擦药等。

(2) 试剂:对氨基苯磺酸(分析纯), α -萘胺(分析纯),氢氧化钠溶液(2%)等。采用 2%的氢氧化钠溶液是由于其分解样品时能使大部分硝化纤维素分解,有利于检出亚硝酸盐,获得较好灵敏度^[8]。

(3) 器材:电子天平,试管,酒精灯,白色点滴板,数显恒温水浴锅,中速定性滤纸等。

1.3 显色剂的制备

称取对氨基苯磺酸 10g、 α -萘胺 1g 于研钵中研磨均匀,存棕色试剂瓶备用。

1.4 实验步骤

称取 0.5g 样品于试管,加入氢氧化钠溶液,摇动,加热,冷却后过滤得到中间测试液。取适量显色剂置于点滴板或滤纸上,用滴管吸取 1~2 滴测试液滴在显色剂上,观察颜色变化。

2 结果与讨论

2.1 样品检验结果

硝化棉纯样和烟花爆竹常用化工原材料^[9]的定性

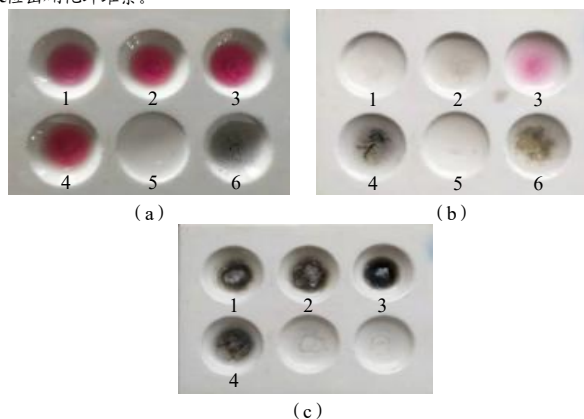
检验结果见表1,相应的显色效果图见图3。由表1及图3可知,16种样品的检出结果均与实际相符,无论是纯度99%以上的硝化棉、含有94%~96%硝化纤维素的退役单基火药,还是含有15%~60%左右硝化棉的点尾胶、无烟喷射硝、无烟红光药的定性检验结果都是一致的,而且显色非常容易辨别。且其他常用烟花爆竹化工原材料的烟火药剂均未检出硝化纤维素,表明目前常用的烟花爆竹化工原材料不会对检验结果产生干扰。

表1 不同样品定性检验结果

Tab.1 Qualitative test results of different samples

样品名称	主要组分及其含量	结果
硝化棉	硝化纤维素 (>99%)	+
退役单基火药	硝化纤维素 (94%~96%)、二苯胺 (1.0%~2.0%)、残余溶剂醇醚 (1.8%~3.8%)	+
无烟红光药	硝化纤维素 (60%)、高氯酸钾 (20%)、碳酸钡 (17%)、聚氯乙烯 (3%)	+
无烟喷射硝	硝化纤维素 (60%)、高氯酸钾 (20%)、钛粉 (20%)	+
点尾胶	硝化纤维素 20%、硝化甘油 10%、溶剂丙酮+乙醇 (70%)	+
发射药	硝酸钾 (75%)、木炭 (15%)、硫磺 (10%)	-
红光亮珠	高氯酸钾 (42%)、铝镁合金粉 (20%)、聚氯乙烯 (7%)、碳酸钡 (20%)、虫胶 (5%)、酚醛树脂 (6%)、聚氯乙烯 (7%)	-
绿光亮珠	高氯酸钾 (15%)、铝镁合金粉 (19%)、聚氯乙烯 (7%)、硝酸钡 (48%)、酚醛树脂 (7%)、硫磺 (4%)	-
兰光亮珠	高氯酸钾 (53%)、铝镁合金粉 (2%)、聚氯乙烯 (3%)、氧化铜 (22%)、酚醛树脂 (8%)、木炭 (4%)、糯米粉 (8%)	-
黄光亮珠	高氯酸钾 (43%)、铝镁合金粉 (20%)、氟硅酸钠 (20%)、碳酸钡 (10%)、酚醛树脂 (7%)	-
笛音剂	高氯酸钾 (70%)、苯二甲酸氢钾 (30%)	-
开苞药	高氯酸钾 (50%)、硫磺 (12%)、木炭 (8%)、铝镁合金粉 (30%)	-
引火线药	氯酸钾 (70%)、木炭 (30%)	-
响珠药	氧化铜 (49%)、铝镁合金粉 (49%)、酚醛树脂 (2%)	-
爆竹药	高氯酸钾 (50%)、铝粉 (25%)、硫磺 (25%)	-
摩擦药	高氯酸钾 (55%)、氯酸钾 (25%)、赤磷 (20%)	-

注：“+”表示溶液显红色，检出硝化纤维素；“-”表示溶液颜色无变化，未检出硝化纤维素。



注：图3(a)中，1为硝化棉，2为退役单基火药，3为无烟红光药，4为无烟喷射硝，5为笛音剂，6为红光亮珠；图3(b)中，1为摩擦药，2为响珠药，3为点尾胶，4为引火线药，5为爆竹药，6为开苞药；图3(c)中，1为绿光亮珠，2为兰光亮珠，3为发射药，4为黄光亮珠。

图3 不同样品显色效果

Fig.3 Color development effects of the different samples

2.2 灵敏度实验

对氨基苯磺酸和 α -萘胺显色法定性检验亚硝酸盐的检出限量为0.01 μ g，最低浓度为0.2ppm^[10]。分别称取0.10mg、0.05mg、0.03mg、0.02mg、0.01mg硝化棉用于检出量验证实验；同时用硝化棉与烟火药（发射药）配制硝化棉含量分别为5.0%、3.0%、1.0%、0.5%、0.2%的样品用于最低含量检出实验。2种灵敏度实验结果见表2。

表2 灵敏度实验结果

Tab.2 Results of the sensitivity experiments

m 硝化棉/mg	实验结果	w 硝化棉/%	实验结果
0.10	溶液立即变红	5.0	溶液立即变红
0.05	溶液立即变红	3.0	溶液立即变红
0.03	溶液变红	1.0	溶液立即变红
0.02	溶液约10min后变红，且颜色较淡	0.5	溶液5min后变红，且颜色很淡
0.01	溶液约15min后变红，且颜色很淡	0.2	溶液未变红

由表2可知，0.01mg硝化纤维素能被检出；最低检出含量为0.5%。结果表明该方法具有较好的灵敏度，能够满足烟花爆竹行业检验要求。

2.3 显色剂组分配比对测定结果的影响

根据对氨基苯磺酸和 α -萘胺显色测定亚硝酸盐反应原理， α -萘胺与对氨基苯磺酸理论反应质量比为3:2。考虑到该反应要求在酸性条件下进行，可以使对氨基苯磺酸适当过量以满足酸性条件，因此配制了不同质量比的 α -萘胺与对氨基苯磺酸显色剂，考察其显色效果，以硝化棉为样品，用2%的氢氧化钠溶液溶解得到测试液，不同比例显色剂显色结果见图4。

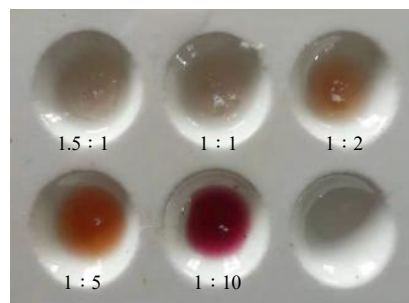


图4 不同比例显色剂显色结果

Fig.4 Color rendering results of different proportions

由图4可知，采用质量比为1.5:1、1:1的显色剂时，硝化棉均显淡黄色；采用质量比为1:2的显色剂时，硝化棉显黄色；采用质量比为1:5的显色剂时，硝化棉显桃红色后又变为橘黄色；采用质量比为1:10的显色剂时，硝化棉显桃红色且无变化。因

此,显色剂选择 α -萘胺与对氨基苯磺酸质量比为 1:

10 时,显色效果最佳且稳定。

2.4 温度对检验时间的影响

配制硝化棉含量为 1%的硝化棉与烟火药(发射药)样品,分别在常温、50℃、70℃、90℃、100℃条件下在氢氧化钠溶液溶解样品,测试检出亚硝酸盐所需的时间。测试结果表明:常温条件下需要 10h 左右检出亚硝酸盐;50℃加热条件下需要 5~8 min 检出;当加热至 70℃以上时可以立即检出。因此,用氢氧化钠溶液皂化分解样品时,加热至 70℃以上可以有效缩短检验时间,达到快速检验的目的。

3 结论

(1) 基于硝化纤维素皂化反应生成亚硝酸盐的特性,采用氢氧化钠溶液溶样,建立了以对氨基苯磺酸和 α -萘胺为显色剂的硝化纤维素定性分析方法。该方法具有操作简单、灵敏度高、抗干扰能力强、特征明显等特点,能够简单而有效地对硝化纤维素进行定性分析,而且只需简单的实验器材、试验成本低,适合作为标准检验方法推广应用。

(2) 该方法灵敏度高,0.01mg 硝化纤维素能被检出,最低检出含量(质量分数)为 0.5%,能够满足烟花爆竹行业检验要求。

(3) 显色剂中 α -萘胺与对氨基苯磺酸质量比为 1:10 时,显色效果最佳且显色稳定。

(4) 加热可以有效减短检验时间,当加热至 70℃以上时,可以达到快速检验的目的。

参考文献:

- [1] GB/T15814.1-2010 烟花爆竹 烟火药成分定性测定[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会,2011.
- [2] GA/T1942-2021 法庭科学 硝化纤维素检验 红外光谱法[S]. 中华人民共和国公安部,2021.
- [3] CNS10880-13-1996 涂料成分检验法(溶剂可溶物中硝化纤维素之定性试验)[S]. 中国台湾经济部标准检验局,1996.
- [4] 杨艳. 分子印迹聚合物的制备及其在硝化纤维素检验中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学,2017.
- [5] 熊鹰. 硝化纤维素类发射药组分全分析方法研究[D]. 南京: 南京理工大学,2008.
- [6] Edge M, Allen N S, Hayes M, et al. Mechanisms of deterioration in cellulose nitrate base archival cinematograph film[J]. Eur Polym J, 1990(26): 623-630.
- [7] Kenyon W O, Gray H LeB. The alkaline decomposition of cellulose nitrate. I. quantitative studies.amer [J]. Chem Soc Jour, 1936, 58(8):1 422-1 427.
- [8] Su Tsan-Liang, Christodoulatos Christos..Destruction of nitrocellulose using alkaline hydrolysis[C]//Proceedings of the Tri-Service Environmental Technology Workshop, "Enhancing Readiness Through Environmental Quality Technology". Held in Hershey, PA on 20-22 May 1996.
- [9] AQ 4129-2019 烟花爆竹 化工原材料安全使用规范[S]. 中华人民共和国应急管理部,2019.
- [10] 韩葆玄. 快速定性分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.