文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-09

紫外分光光度计法测定硝化纤维素含氮量

薛会会[1,2],黄 娟[1,2],张阿磊[3],陈可泉[3],周 杰[1,2],丁亚军[1,2],肖忠良[1,2]

(1. 南京理工大学化学与化工学院,江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学 特种能源材料教育部重点实验室,江苏 南京 210094; 3. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

摘 要: 为发展绿色无毒、操作简单且结果准确的NC含氮量测量方法,基于硝化纤维素(NC)在碱液中水解后产生的亚硝酸根(NO_2^-)与硝酸根(NO_3^-)的摩尔比与NC含氮量之间的线性关系,采用紫外分光光度计法分析了NC含氮量。在相同的反应条件下水解5种已知含氮量的NC标品,通过紫外分光光度计测定了水解液中的NO_2^-和NO_3^-含量,对测量体系的反应条件进行了优化;通过最小二乘法确定NO_2^-和NO_3^-的摩尔比(y)与NC标品含氮量(x)之间的线性关系;最后用3种验证用NC样品对此法进行验证。结果表明,通过紫外分光光度计可同时测定碱解液中NO_2^-和NO_3^-的含量,其最佳反应条件为:氨基磺酸浓度为20 g·L^{-1},反应时间为30 min;在最佳反应条件下得到了R^2为0.9893的y与x间的线性关系式;验证结果表明,采用紫外分光光度计法得到的含氮量与实际含氮量非常吻合,相对标准偏差RSD(n=4)均小于0.150%。

关键词: 硝化纤维素(NC);含氮量;紫外分光光度计;NO_2^-和NO_3^-测定

中图分类号: TJ55;O657.32 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2023203

0 引 言

硝化纤维素(NC),是由不同硝化程度的葡萄糖单元通过β糖苷键连接而成的一种高聚物[1]。根据NC的应用领域,通常可以分为民用NC和军用NC,在民用方面,NC主要作为油漆、乒乓球、分子印迹膜、液体绷带等中的成膜剂或黏结剂[2];军用NC是指含氮量大于12%的NC,用作火炸药、爆破胶、发射药以及火箭推进剂等的含能材料,对于武器系统的应用与发展具有重要意义。

含氮量是NC的八大度之一,会影响NC的黏度、溶解度及能量性能等,影响NC的应用[3]。目前NC含氮量测量的方法主要包括狄瓦尔德合金还原法、元素分析法、偏光显微镜法、毛细管电泳法等。狄瓦尔德合金还原法是经典的容量分析法,该法是在H_2O_2中,通过碱液皂化NC,再用合金还原反应将生成的硝酸盐转化为氨,利用酸吸收后,再以标准溶液滴定测量NC的含氮量,该法准确度高,但测量时间长,操作过程复杂,对实验人员的要求高[4-5]。随着元素分析仪在有机物元素含量测定中的应用,研究者开始通过此法测定NC的含氮量[6-8],该法所需样品量少,操作相对简单,但测量误差较大。偏光显微镜法是利用NC的双折射现象进行测量,当线偏振光进入NC的纤维状试样时会因为双折射而产生光程差,光程差与NC的含氮量之间呈线性关系,据此测量样品中含氮量,该法不仅能测量NC的平均含氮量,还能测量样品中各根NC纤维的含氮量[9-11]。偏光显微镜法检测装置简单、环境友好、结果准确,但仅能测量纤维状NC的含氮量,无法测量已加工成型的NC样品,测量时间长,人为误差影响大。这些方法都存在一定的缺点,因此需要发展新的绿色无毒、操作简单且结果准确的NC含氮量测量方法。为此,Elodie Alinat等[12-14]发现在一定条件下用氢氧化钠水解NC后,水解液中NO_2^-与NO_3^-的摩尔比与NC氮含量之间存在线性关系,借此可测量NC含氮量,但这个方法溶液中NO_2^-和NO_3^-的浓度均通过毛细管电泳仪测量,毛细管电泳法具有高效、快速、准

收稿日期: 2023-09-19; **修回日期:** 2023-10-29

网络出版日期: 2024-02-02

作者简介: 薛会会(1998-),女,博士研究生,主要从事调控发射药能量释放渐增性的研究。e-mail: xuehuihui@njust.edu.cn

通信联系人: 丁亚军(1990-),男,副研究员,主要从事发射药装药的研究。e-mail: dyj@nujst.edu.cn

引用本文: 薛会会,黄娟,张阿磊,等. 紫外分光光度计法测定硝化纤维素含氮量[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2023203.

XUE Hui-hui, HUANG Juan, ZHANG A-lei, et al. Determination of Nitrogen Content of Nitrocellulose by Ultraviolet Spectrophotometer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2023203.

确等优点，但存在操作复杂、对样品的要求高、仪器价格高昂等问题，在一般实验室难以推广[15]。对于清洁水中NO_2^-和NO_3^-含量的测定，目前常用紫外分光光度计法，该法操作简单且结果准确，对NC水解液中NO_2^-和NO_3^-含量的测定具有一定的参考意义。

为此，在前人的研究基础上，本研究提出利用紫外分光光度计代替毛细管电泳仪同时测定NC碱解液中的NO_2^-和NO_3^-含量，通过NO_2^-与NO_3^-的摩尔比和NC含氮量之间的线性关系进而得到NC的含氮量。研究首先对NC水解液的紫外光谱进行扫描以验证该法的可行性，然后采用5种NC标品建立NC标品含氮量与碱解液中NO_2^-和NO_3^-的摩尔比之间的线性关系，最后用3种验证用NC样品通过此法测定其含氮量，证明该法的有效性。紫外分光光度计法具有操作简单、准确度高、测量速度快、仪器易于维护等优点，本研究为NC含氮量的测定开辟了新途径。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂：不同含氮量的NC标品和验证用NC样品（表1），北方化学工业股份有限公司；亚硝酸钠、硝酸钾、氢氧化钠、氨基磺酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

仪器：DZ-1BCⅡ型真空干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；FA2004型电子分析天平，上海舜宇恒平科技仪器有限公司；DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器，金坛市恒丰仪器制造有限公司；752S型分光光度计，上海美普达仪器有限公司；UV-3600i Plus紫外可见分光光度计，日本岛津公司。

表1 NC样品的硝化度及含氮量

Table 1 Nitrification degree and nitrogen content of NC samples

NC sample		degree of nitration / mL·g^{-1}	nitrogen content / %
standard NC	NC_1	189.6	11.887
	NC_2	192.0	12.038
	NC_3	195.6	12.263
	NC_4	203.1	12.734
	NC_5	213.1	13.361
verified NC	NC_A	/	12.50–12.70
	NC_B	/	≥13.15
	NC_C	/	11.88–12.40

1.2 样品处理

NC样品：分别称取0.025 g表1中8种不同含氮量的NC样品置于10 mL离心管中，将5 mL浓度为1 M的氢氧化钠溶液小心加入每个NC标品的离心管中，盖上盖，在60 ℃水浴锅搅拌反应2 h后，将离心管转移到冰浴中15 min，快速冷却反应混合物，停止脱硝，同时将反应液用0.22 μm有机尼龙膜进行过滤，滤液转移到干净的离心管中。将50 μL水解产物转移到10 mL容量瓶中，用纯水定容，最后通过752S型分光光度计测定水解液中NO_3^-与NO_2^-的浓度。

测量体系：在219 nm波长处NO_2^-与NO_3^-的摩尔吸光系数相等，且溶液的吸光度具有加和性[16-17]，因此通过NO_2^-与NO_3^-的总吸光度减去NO_3^-的吸光度可计算得到NO_2^-的吸光度，其中氨基磺酸溶液能够破坏水解液中的NO_2^-，既可作为测定NO_2^-吸光度的空白参比，也可作为测定NO_3^-吸光度的测量样品。因此按表2组成将每种NC水解液制备3组测量体系样品。

表2 紫外分光光度法的测量体系

Table 2 Determination system of ultraviolet spectrophotometry

system	determination system
Ⅰ	2 mL pure water
Ⅱ	2 mL dilute hydrolysate+0.1 mL sulfamic acid solution
Ⅲ	2 mL dilute hydrolysate+0.1 mL pure water

1.3 实验过程

1.3.1 紫外分光光度计法可行性验证

通过对比水解液与NO_3^-标准溶液的紫外吸收分布曲线，确定水解液的“受污染”程度，以验证紫外分光光度计法的可行性。将0.05 g干燥的NC（N含量≥13.15%）水解2 h后产生的水解液稀释400和800倍，使用UV-3600i Plus紫外可见分光光度计测量其紫外吸收光谱分布；同时为了比较水解液与近似浓度的标准溶液的紫外吸收分布，测量了浓度为20 mg·L^{-1}和100 mg·L^{-1}的KNO_3标准溶液的紫外吸收光谱分布。

1.3.2 NO_3^-与NO_2^-标准曲线建立

为分析溶液中的NO_3^-与NO_2^-浓度，需建立紫外分光光度计吸光度值与溶液浓度之间的线性关系。

由于所溶解的有机物在219 nm和275 nm处均有吸收，而NO_3^-在275 nm处没有吸收。因此，通过在219 nm处的吸光度（A219）减去2倍在275 nm处的吸光度（A275），即A219-2A275，校正NO_3^-的吸光度[18-19]。

KNO_3和$NaNO_2$标准母液配制：分别称量烘干的KNO_3 81.452 mg和$NaNO_2$ 75 mg于100 mL烧杯中，用纯水溶解后，在500 mL容量瓶中定容，其中NO_3^-与NO_2^-的浓度均为0.1 g·L^{-1}。

KNO_3和$NaNO_2$标准系列溶液配制：用移液枪吸取0.4，0.6，0.8，1.0，1.2，1.4 mL标准母液分别于10 mL容量瓶中，用纯水定容，所得溶液浓度分别为4，6，8，10，12，14 mg·L^{-1}。

NO_3^-标准曲线：分别取2 mL标准系列溶液，加0.1 mL纯水，用石英比色皿在219 nm和275 nm波长处，以纯水为参比，测定吸光度（A219、A275），以标准系列浓度为横坐标、吸光度A219-2A275为纵坐标绘制标准曲线如图1所示，通过最小二乘法拟合得到NO_3^-浓度与吸光度的函数关系为y=49.257x+0.0484，R^2=0.9991。

NO_2^-的标准曲线：分别取2 mL标准溶液，加0.1 mL纯水，用石英比色皿在219 nm波长处，以纯水为参比，测定吸光度（A219），以标准系列浓度为横坐标、吸光度A219为纵坐标绘制标准曲线如图2所示，通过最小二乘法拟合得到NO_2^-浓度与吸光度的函数关系为y=75.286x+0.0397，R^2=0.9998。

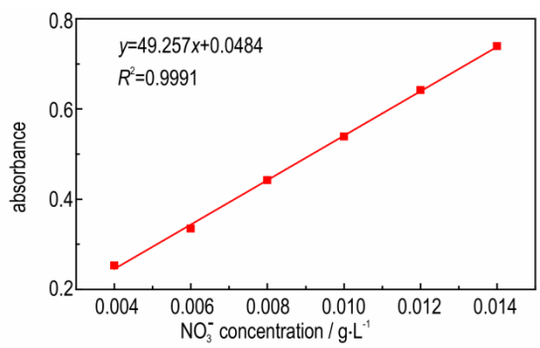


图1 NO_3^-的标准曲线

Fig.1 Standard curve of nitrate

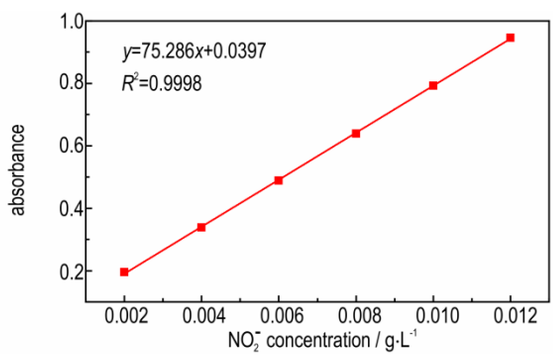


图2 NO_2^-的标准曲线

Fig.2 Standard curve of nitrite

1.3.3 测量体系反应条件的优化

研究参考了SL 84-1994《硝酸盐氮的测定（紫外分光光度法）》[19]和《工业水处理水质分析及药剂质量性能评价实用手册》[16]中工业循环冷却水和锅炉用水中亚硝酸盐的测定（紫外分光光度法），测量了碱解液中NO_3^-和NO_2^-的含量，并对样品的预处理步骤以及测量体系的反应条件（如水解时间、氨基磺酸浓度、氨基磺酸反应时间）进行了改进和优化。

紫外分光光度计法的测量体系见表2，其关键点在于氨基磺酸溶液的浓度以及测量体系的反应时间。通过测试NC（N含量≥13.15%）水解2 h和4 h后稀释800倍水解液的吸光度曲线，确定最佳水解时间。同时参照工业循环冷却水和锅炉用水中NO_2^-含量的测定方法[16]，氨基磺酸溶液的浓度应为10 g·L^{-1}，但稀释后的水解液中不仅存在NO_2^-还有未反应完全的氢氧化钠，虽然溶液中的氢氧化钠在219 nm处的吸光度可以忽略不计[20]，但是残存的氢氧化钠会消耗掉一部分氨基磺酸，而剩余氨基磺酸可能不足以除去溶液中的NO_2^-，从而导致测量误差。通过计算可知，0.1 mL 20 g·L^{-1}的氨基磺酸溶液对于测量体系来说是过量的，因此氨基磺酸溶液的浓度设定为10，20 g·L^{-1}。而测量体系的反应时间在上述方法中均未提及，且在测量体系2的反应过程中发现，反应30 min后溶液的吸光度（A219）不发生明显变化，说明此时已经反应完全，因此反应时间设定为10，30 min。测量体系的不同反应条件组合见表3，通过比较在不同组合下测得的NO_2^-与NO_3^-含量，即较少的NO_3^-含量以及较多的NO_2^-含量为最优结果，寻找紫外分光光度计法的最佳反应条件。

表3 测量体系的不同反应条件组合

Table 3 Different combinations of reaction conditions for the determination system

system	sulfamic acid concentration / g·L^{-1}	reaction time / min
combination 1	10	10
combination 2	10	30
combination 3	20	30

1.3.4 水解液中NO_2^-与NO_3^-含量测定

NO_3^-吸光度的测定：取稀释后的水解液2 mL，加入0.1 mL氨基磺酸溶液破坏水解液中的NO_2^-，用石英比色皿在219 nm和275 nm波长处，以纯水为参比，测NO_3^-的吸光度（A219-2A275）。

NO_2^-吸光度的测定：取2份2 mL稀释后的水解液，其中一份加入0.1 mL氨基磺酸溶液破坏水解液中的NO_2^-作为空白参比，在219 nm波长处，测另一份加入0.1 mL纯水的水解液的吸光度（A219）。

在219 nm波长处以纯水为参比测得2 mL纯水+0.1 mL氨基磺酸溶液的吸光度为0和−0.004，故氨基磺酸溶液在219 nm波长处的吸光度可以忽略不计。

将测得的NO_3^-和NO_2^-的吸光度内插到各自的标准曲线中即可得到水解液中NO_3^-与NO_2^-的浓度，根据得到的浓度直接计算NO_2^-与NO_3^-的摩尔比，计算公式见式（1）：

$$\frac{n(NO_2^-)}{n(NO_3^-)} = \frac{\rho(NO_2^-)}{\rho(NO_3^-)} \times \frac{62}{46} \quad (1)$$

式中，$n(NO_2^-)$为NO_2^-的物质的量，mol；$n(NO_3^-)$为NO_3^-浓度，mol；$\rho(NO_2^-)$为NO_2^-浓度，g·L^{-1}；$\rho(NO_3^-)$为NO_3^-浓度，g·L^{-1}；62为NO_3^-的摩尔质量，g·mol^{-1}；46为NO_2^-的摩尔质量，g·mol^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 紫外分光光度计法的确定

紫外分光光度法测定硝酸盐氮的行业标准适用于清洁地面水和未受明显污染的地下水中硝酸盐的测定[19]，然而氢氧化钠水解NC的水解产物中不仅包括NO_3^-和NO_2^-，还存在有机物以及未反应完全的氢氧化钠，如果稀释后的水解液中存在的干扰物质较多，在测试前需要对其进行预处理。为分析稀释后水解液的“受污染”程度和变化情况，需测试水样的紫外吸收光谱分布，如果同时满足2个条件，一是在210~280 nm之间水样与近似浓度标准溶液的紫外吸收光谱分布曲线类似且在219 nm及275 nm附近没有肩状或折线出现，二是参考吸光度比值A275/A219小于20%，且越小越好，那么稀释后的水解液可以不经过预处理直接测定[21]。NC的水解产物较为复杂，但如若满足上述2个条件，则说明此时溶液中的有机物含量不高，且在参考标准中可以通过扣除275 nm处的吸光度来排除多种少量存在的有机物干扰，而对于稀释后的NC水解产物中涉及到的、该标准之外的有机物来说，因含量较少在这里将其忽略，即仍以2倍的A275值扣除有机物干扰。

图3为稀释400倍和800倍的NC水解液及不同浓度的KNO_3溶液的紫外吸收光谱分布曲线。由于无法得到此时水解液中NO_3^-的含量，假设0.05 g含氮量为13.15%的NC在5 mL氢氧化钠溶液中完全水解，并且全部生成NO_3^-，水解液稀释400倍后，NO_3^-的浓度约为15 mg·L^{-1}，换算成KNO_3即为24 mg·L^{-1}，于是配制20 mg·L^{-1}的KNO_3作为近似浓度的标准溶液。从图3中可以看出稀释400倍和800倍的水解液，其紫外吸收光谱分布曲线形状类似，仅吸光度大小不同，不同浓度的KNO_3溶液也是如此，说明溶液浓度的变化对紫外吸收光谱分布曲线形状的影响不大。此外，稀释400倍的水解液与20 mg·L^{-1}的KNO_3标准溶液的分布曲线在210~280 nm之间基本类似，并且在219 nm及275 nm附近不存在肩状峰。计算A275/A219的值发现均小于20%，说明稀释后的水解液受污染程度不高，可以不经过复杂的预处理，使用紫外分光光度计法测试NO_2^-和NO_3^-的吸光度。

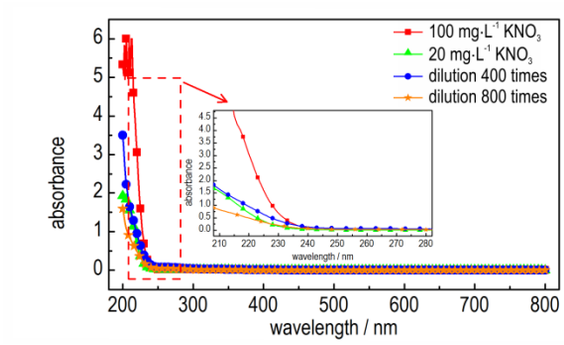


图3 不同稀释倍数下的水解液及不同浓度的KNO_3溶液的紫外吸收光谱分布曲线

Fig.3 Ultraviolet absorption spectrum distribution curves of hydrolysates with different dilution ratios and KNO_3 solutions in different concentrations

2.2 反应条件优化

图4为NC水解不同时间后水解液在稀释800倍下的波长-吸光度曲线，从图4中可以看出反应2 h与4 h的水解液其吸光度分布基本重合，说明水解反应只需要2 h就能进行完全，故后续实验中NC的水解时间设定为2 h。

根据2.1节验证的方法，理论上可以测出NC标品水解后溶液中NO_2^-与NO_3^-的浓度，但是对于测量体系中氨基磺酸浓度与反应时间，需要进一步探究。

图5是不同氨基磺酸溶液浓度和反应时间组合条件下的NO_3^-与NO_2^-浓度。从图5可以看出，对于相同的NC标品而言，组合1（10 g·L^{-1}、10 min）测得的NO_3^-含量最多，组合2（10 g·L^{-1}、30 min）次之，组合3（20 g·L^{-1}、30 min）最少；而NO_2^-的测量结果则是组

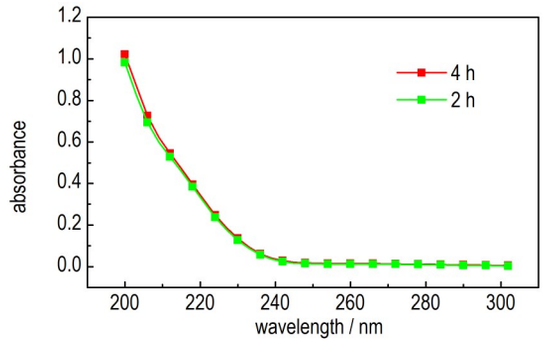
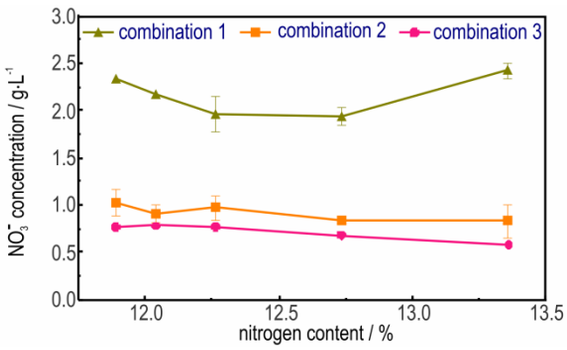
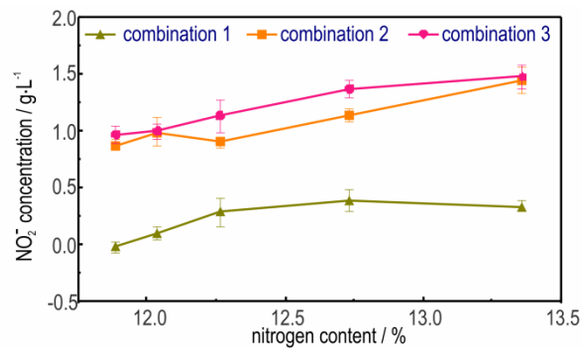


图4 水解不同时间后稀释800倍的水解液的吸光度分布

Fig. 4 Absorbance distribution of hydrolysate diluted 800 times after hydrolysis for different time



a. NO_3^-



b. NO_2^-

图5 在不同反应条件下测得的NO_3^-与NO_2^-含量(n=4)

Fig.5 Nitrate and nitrite content measured with different reaction conditions (n=4)

合1测得的含量最少,组合2次之,组合3最多。显然NO_2^-和NO_3^-含量与测量体系中氨基磺酸溶液的浓度和反应时间密切相关。当氨基磺酸溶液的浓度偏低或体系的反应时间不足时,NO_2^-反应不完全,NO_3^-的测量值较大,因为NO_2^-的测量值为溶液中NO_2^-与NO_3^-的总吸光度减去NO_3^-的吸光度,当NO_3^-的测量值较大时,NO_2^-的测量值则较小。在测定过程中发现,当测量体系2反应30 min后,组合2、3中的氨基磺酸与NO_2^-都能完全反应,因此将反应时间确定为30 min;但当氨基磺酸溶液的浓度较低时,无法完全除去溶液中的NO_2^-,同时发现组合3测得的NO_3^-浓度相较于组合2更小一些,说明组合2中的氨基磺酸不足,有少量的NO_2^-未完全反应,因此将氨基磺酸溶液的浓度确定为20 g·L^{-1}。综上分析,氨基磺酸溶液浓度为20 g·L^{-1}、反应时间为30 min是测量体系的最佳条件。

2.3 NC含氮量标准曲线的建立

以组合3为反应条件测量得到5种NC标品的NO_3^-与NO_2^-浓度,结果见表4。从表4可以看出,随着NC标品含氮量的增加,水解液中NO_3^-的含量逐渐减少而NO_2^-的含量逐渐增加,说明碱解反应中,NC的含氮量越高越有利于NO_2^-的生成。通过式(1)得到NO_2^-与NO_3^-的摩尔比,绘制NO_2^-与NO_3^-的摩尔比与NC标品含氮量的散点图如图6所示,从图6中可以看出,随着NC标品含氮量的增加,其摩尔比整体呈现出上升的趋势,将其进行线性拟合后得到曲线:y=1.242x−13.15,相关系数为0.9893。虽然该曲线的相关系数未达到确证方法的0.99,但相较于Elodie Alinat等得到的0.94~0.95的拟合结果[12],紫外分光光度计法得到的NC含氮量与NO_2^-和NO_3^-摩尔比之

表4 组合3条件下测得5种NC标品的NO_3^-与NO_2^-浓度(n=4)

Table 4 Nitrate and nitrite concentrations of five NC standard samples measured with combination 3 (n=4)

sample	nitrogen content / %	$\rho(NO_3^-)$ / g·L^{-1}	$\rho(NO_2^-)$ / g·L^{-1}
NC_1	11.887	0.766±0.005	0.972±0.062
NC_2	12.038	0.778±0.033	1.004±0.059
NC_3	12.263	0.774±0.036	1.136±0.129
NC_4	12.734	0.685±0.033	1.376±0.067
NC_5	13.361	0.580±0.020	1.481±0.087

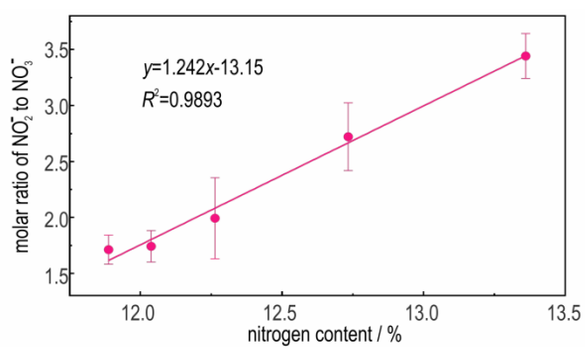


图6 NC标品水解液中NO_2^-与NO_3^-的摩尔比与NC标品含氮量的关系图(n=4)

Fig.6 Plot of the molar ratio of nitrite to nitrate ions in the hydrolyzed solution of NC standard samples versus the nitrogen content of NC standard samples (n=4)

间的线性关系更好。

2.4 碱性水解机理

NC碱水解过程中，N元素的变化形式如下所示：

$(C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x)_n \rightarrow a\ NO_2^- + b\ NO_3^-$ + other nitrogen compounds

式中，x为NC的平均酯化度，n为NC大分子的聚合度，a和b为1 mol的NC碱性水解后产生的NO_2^-与NO_3^-的摩尔量。假设NC大分子中所有葡萄糖单元的酯化度均为平均酯化度，那么当NC的聚合度n或者水解所用NC质量变化时，a与b的值也是成比例变化，即a/b值与NC聚合度及NC所用含量无关，当反应条件相同时（且均为完全水解），a/b值的变化仅与含氮量有关，Elodie Alinat等[12]通过水解数十种NC标品证实，当NC含氮量相同而摩尔质量不同时（n值不同），不会影响a/b值。

NC碱水解产生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^-。文献[22]通过图7说明了NC中硝酸酯基水解的方向，如图7中NC分子结构式所示，首先是C(3)—ONO_2的断裂，推动碱性水解，随后的反应将遵循C(2)→C(6)的脱硝方向，但是不能完全排除从C(6)位点开始的碱性水解反应。从Elodie Alinat等[12]的假设以及高氮量NC热分解的反应途径[23]两方面考虑，当C(2)和C(3)位置上同时存在硝酸酯基时较易产生羰基和NO_2^-，此时NO_2^-与NO_3^-的摩尔比较高，由于在纤维素的酯化反应中伯羟基的反应性最强，所以在上述情况下NC的含氮量也较高，随着NC含氮量的降低，NC中相邻硝酸酯基的占比逐渐减小，此时碱解液中NO_2^-与NO_3^-的摩尔比也随之减小。这一分析与图6的变化趋势一致。

2.5 测试方法验证

NC标品的含氮量与碱解后NO_2^-与NO_3^-的摩尔比之间相关性较好，但是对于普通NC而言，其氮含量均一性较NC标品差，关于这种方法是否适合测定普通NC的含氮量，需要进一步验证。

在相同的实验条件下，测试3种验证用NC样品碱解后NO_2^-与NO_3^-的摩尔比，以图6中的拟合曲线作为标准曲线，将NC样品的摩尔比内插到标准曲线中，确定其含氮量，结果见表5。由表5可以发现测量值与样品的实际含氮量非常吻合，与偏光显微镜法测得的含氮量也很接近，3种NC样品的最大相对误差绝对值为0.761%，且相对标准偏差RSD均小于0.150%，说明测量结果准确度高且重复性好，同时还说明通过NC标品建立的标准曲线对一般的NC样品同样适用。

与毛细管电泳法对碱解液中NO_2^-与NO_3^-的定量相比，紫外分光光度计法具有操作简单，分析时间短，仪器维护成本低等优点，其对NC样品含氮量的测定具有较高的准确度，但目前该法只可用于单一NC成分材料的含氮量测定，而对于NC基复合样品的含氮

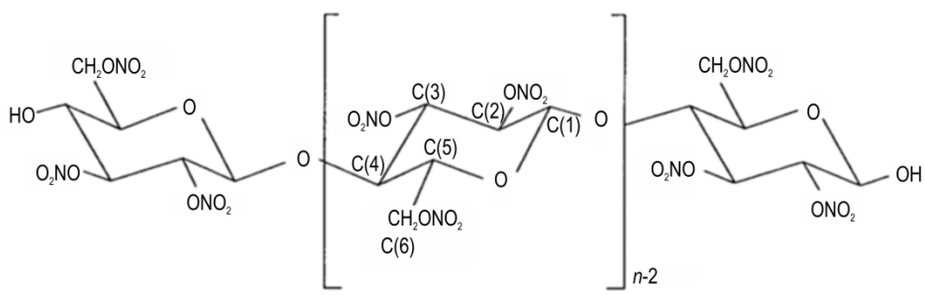


图7 NC分子结构式[22]

Fig.7 Structure formula of NC molecular[22]

表5 普通NC样品的含氮量测定

Table 5 Determination of nitrogen content in common NC samples

sample	experimental measurement		c_2 / %	c_3 / %	relative error / %
	c_1 / %	RSD / % (n=4)			
NC_A	12.514±0.018	0.145	12.50−12.70	12.61	−0.761
NC_B	13.486±0.013	0.099	≥13.15	13.40	0.642
NC_C	11.951±0.006	0.050	11.88−12.40	11.92	0.260

Note: RSD is the relative standard deviation of c_1 (n=4). c_1 is the nitrogen content measured by this study. c_2 is the actual nitrogen content. c_3 is the nitrogen content measured by polarized light microscopy.

量测定，则需要将NC提取出来，这将是下一步研究的重点方向之一。

3 结 论

本研究基于NC的含氮量与碱水解后释放NO_2^-与NO_3^-的摩尔比之间的线性关系，通过紫外分光光度计法测量NC的含氮量，得出主要结论如下：

(1)根据NC碱水解后稀释水解液的紫外吸收光谱可知，稀释后的水解液可以不经过复杂的预处理，直接通过紫外分光光度计测量其NO_2^-与NO_3^-含量。

(2)优化的反应条件为：氨基磺酸浓度为20 $g\cdot L^{-1}$，反应时间为30 min。在该条件下，得到水解液中NO_2^-与NO_3^-的摩尔比与NC标品含氮量之间的线性关系式为：$y=1.242x-13.15$，$R^2=0.9893$。

(3)采用3种验证用NC样品对此方法进行验证，结果表明测得的含氮量与实际含氮量之间的相对误差绝对值最大为0.761%，且RSD均小于0.150%，说明结果准确度高且重复性好。

参考文献：

[1] 邵自强. 硝化纤维素生产工艺及设备[M]. 北京：北京理工大学出版社，2002：4-5.
SHAO Zi-qiang. Nitrocellulose production process and equipment [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002: 4-5.

[2] 张辰. 硝化纤维素的酯化反应和安定处理研究[D]. 南京：南京理工大学，2007.
ZHANG Chen. The study of esterification reaction and stability treatment of NC[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.

[3] 王江宁，李亮亮，刘子如. DNTF-CMDB推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报，2010，33(4)：23-27.
WANG Jiang-ning, LI Liang-liang, LIU Zi-ru. Mechanical properties of composite modified double-base propellant with DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(4): 23-27.

[4] 李泽瀚，赵鹏程，何海洋，等. 发射药氮含量检测方法研究[J]. 山东化工，2021，50(9)：90-91+93.
LI Ze-han, ZHAO Peng-cheng, HE Hai-yang, et al. Study on the determination of nitrogen content of propellant[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(9): 90-91+93.

[5] 丁炜. 制式发射药定性分析中硝化纤维素含氮量测定方法综述[J]. 山东化工，2021，50(14)：67-69.
DING Wei. Review on methods for determining nitrogen content of nitrocellulose in qualitative analysis of standard propellant[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(14): 67-69.

[6] 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.
XIONG Ying. Study on complete analysis method of nitrocellulose propellant components[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[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.
LIU Hong-ni, GAO Lang-hua, HU Lan, et al. Determination of nitrogen content in nitrocellulose by Vario MACRO cube element analyzer[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2013, 11(6): 87-89.

[8] 魏晗，刘庆安，霍小伟. 氮元素分析仪测定火药中硝化棉的含氮量[J]. 当代化工，2015，44(6)：1423-1424.
WEI Han, LIU Qing-an, HUO Xiao-wei. Determination of nitrogen content in nitrocotton of powder by nitrogen analyzer [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44(6): 1423-1424.

[9] 张云华，王飞俊，王文俊，等. 硝化体系及温度对硝化棉含氮量均匀性的影响[J]. 兵工学报，2014，35(11)：1750-1755.
ZHANG Yun-hua, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, et al. Effect of nitration system and temperature on nitration uniformity of nitrocellulose fibers[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(11): 1750-1755.

[10] 张云华，邵自强，王文俊，等. 硝化体系及精制棉干燥处理对硝化棉含氮量均匀性的影响[J]. 火炸药学报，2013，36(1)：68-72.
ZHANG Yun-hua, SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun, et al. Effect of nitrification system and refined cotton drying process on the nitrogen distribution uniformity of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(1): 68-72.

[11] 郝红英，王飞俊，张云华，等. 硝化剂及预处理条件对软木NC氮量及其分布影响[J]. 含能材料，2014，22(6)：752-757.
HAO Hong-ying, WANG Fei-jun, ZHANG Yun-hua, et al. Effect of nitration agents and soft wood treatment on nitrogen content and uniformity of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2014, 22(6): 752-757.

[12] ALINAT E, DELAUNAY N, ARCHER X, et al. A new method for the determination of the nitrogen content of nitrocellulose based on the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions released after alkaline hydrolysis[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 286: 92-99.

[13] ALINAT E, DELAUNAY N, COSTANZA C, et al. Determination of the nitrogen content of nitrocellulose by capillary electrophoresis after alkaline denitration[J]. *Talanta*, 2014, 125: 174-180.

[14] ALINAT E, DELAUNAY N, ARCHER X, et al. Multivariate optimization of the denitration reaction of nitrocelluloses for safer determination of their nitrogen content[J]. *Forensic Sci Int*, 2015, 250: 68-76.

[15] 杨艳. 分子印迹聚合物的制备及其在硝化纤维素检测中的应用研究[D]. 南京：南京理工大学，2018.
YANG Yan. Preparation of molecular imprinting polymer and its application in detection of nitrocellulose [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.

[16] 郑书忠，朱传俊，魏静，等. 工业水处理水质分析及药剂质量性能评价实用手册[M]. 北京：中国标准出版社，2015：100-107.
ZHENG Shu-zhong, ZHU Chuan-jun, WEI Jing, et al. Manual for water quality analysis and agents quality performance evaluation of industrial water treatment [M]. Beijing: Standards Press of China, 2015: 100-107.

[17] 许晓文，杨万龙，李一峻，等. 定量化学分析 第3版[M]. 天津：南开大学出版社，2016：242.

XU Xiao-wen, YANG Wan-long, LI Yi-jun, et al. Quantitative Chemical Analysis 3rd edition[M]. Tianjin: Nankai University Press, 2016: 242.

[18] 曹秀云，谢茜. 如何利用紫外分光光度法测定水中硝酸根离子[J]. 硅谷，2014(5)：72-73.
CAO Xiu-yun, XIE Qian. How to determine nitrate ion in water by ultraviolet spectrophotometry[J]. *Silicon Valley*, 2014(5): 72-73.

[19] 行业标准-水利. 硝酸盐氮的测定(紫外分光光度法)：SL 84-1994[S]. 北京：中国标准出版社，1995.
Industry Standard-Water Conservancy. Determination of nitrogen nitrate (ultraviolet spectrophtometric method): SL 84-1994[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.

[20] 张利，田浏，郑海腾，等. 水体中总氮测定方法的改进[J]. 湖北农业科学，2013，52(19)：4779-4781.
ZHANG Li, TIAN Liu, ZHENG Hai-teng, et al. Improvement of determination method of total nitrogen in water[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2013, 52(19): 4779-4781.

[21] 刘存功，时文博，丁丹丹，等. 紫外分光光度法测定水体中硝酸盐氮的研究[C]//邓坚. 中国水文科技新发展——2012中国水文学术讨论会论文集. 南京：河海大学出版社，2012：514-517.
LIU Cun-gong, SHI Wen-bo, DING Dan-dan, et al. Study on determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry[C]//DENG Jian. New Development of China's Hydrology Science and Technology——Proceedings of the 2012 China Hydrology Symposium. Nanjing: Hehai University Press, 2012: 514-517.

[22] SHUKLA M K, HILL F. Theoretical investigation of reaction mechanisms of alkaline hydrolysis of 2, 3, 6-trinitro-β-d-glucopyranose as a monomer of nitrocellulose [J]. *Structural Chemistry*, 2012, 23(6): 1905-1920.

[23] 邵自强，王文俊. 硝化纤维素结构与性能[M]. 北京：国防工业出版社，2011：122-132.
SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun. Structure and properties of cellulose nitrate [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 122-132.

Determination of Nitrogen Content of Nitrocellulose by Ultraviolet Spectrophotometer

XUE Hui-hui[1,2], HUANG Juan[1,2], ZHANG A-lei[3], CHEN Ke-quan[3], ZHOU Jie[1,2], DING Ya-jun[1,2], XIAO Zhong-liang[1,2]

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*; 2. *Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*; 3. *College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing* 211816, *China*)

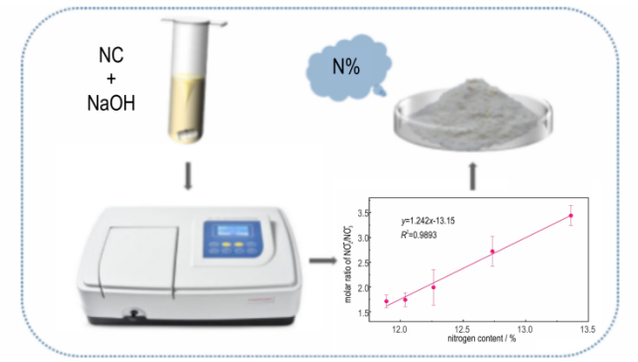
Abstract: A green non-toxic, easy and accuracy analysis method of the nitrogen content in nitrocellulose (NC) was investigated by using ultraviolet spectrophotometer, which was based on a linear relationship between the nitrogen content of NC and the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions released after alkaline hydrolysis. Under the same reaction condition, five NC standard samlpes with known nitrogen contents were hydrolyzed. The concentrations of NO_2^- and NO_3^- in the hydrolysate were measured by the ultraviolet spectrophotometer, and the reaction condition of measuring system was optimized. The linear relationship between the nitrogen content of NC standards (x) and the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions (y) was determined by the least squares method. Finally, three NC samples were used to evaluate the proposed method. Results show that the concentration of NO_2^- and NO_3^- in alkaline hydrolysate can be measured simultaneously by ultraviolet spectrophotometer, and the most suitable reaction condition is as follows: the concentration of sulfamic acid of 20 $g\cdot L^{-1}$, and the process time of 30 min. Under the optimal reaction condition, the slope of the linear relationship between x and y is obtained, and the R^2 is 0.9893. The verification results of NC_A, NC_B and NC_C reveal that the nitrogen content determined by ultraviolet spectrophotometer and actual nitrogen contents are in good agreement. The relative standard deviation (n=4) values are all less than 0.150%.

Key words: nitrocellulose(NC); nitrogen content; ultraviolet spectrophotometer; determination of NO_2^- and NO_3^-

CLC number: TJ55; O657.32 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2023203

(责编：卢学敏)

图文摘要：



The concentration of nitrite and nitrite in NC alkaline solution was measured by ultraviolet spectrophotometer. The linear relationship between the nitrogen content of the NC standard samples and the molar ratio of nitrite-to-nitrate ions in the hydrolysate was used to determine the nitrogen content of NC samples.