

紫外分光光度计法测定硝化纤维素含氮量

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 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，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

实验部分

试剂及仪器

试剂： 不同含氮量的 NC 标品和验证用 NC 样品

亚硝酸钠、硝酸钾、氢氧化钠、氨基磺酸，

仪器： DZ-1BCII型真空干燥箱

FA2004 型电子分析天平

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器

UV-1500C 紫外可见分光光度计

样品处理

NC 样品：分别称取 0.025 g 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 °C 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，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。因此将每种 NC 水解液制备 3 组测量体系样品。

实验过程

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 $\geq 13.15\%$) 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 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 标准溶液的紫外吸收光谱分布。

NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 标准曲线建立

为分析溶液中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 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 NO₃⁻ 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 处吸光度 (A₂₇₅)，即 A₂₁₉-2A₂₇₅，校正 NO₃⁻ 的吸光度。

KNO₃ 和 NaNO₂ 标准母液配制：分别称量烘干的 KNO₃ 81.452 mg 和 NaNO₂ 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 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的浓度均为 0.1 g·L⁻¹。

KNO₃ 和 NaNO₂ 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。

NO₃⁻ 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 NO₃⁻ 浓度与吸光度的函数关系 $y=49.257x+0.0484$ ， $R^2=0.9991$ 。

NO₂⁻ 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 NO₂⁻ 浓度与吸光度的函数关系为 $y=75.286x+0.0397$ ， $R^2=0.9998$ 。

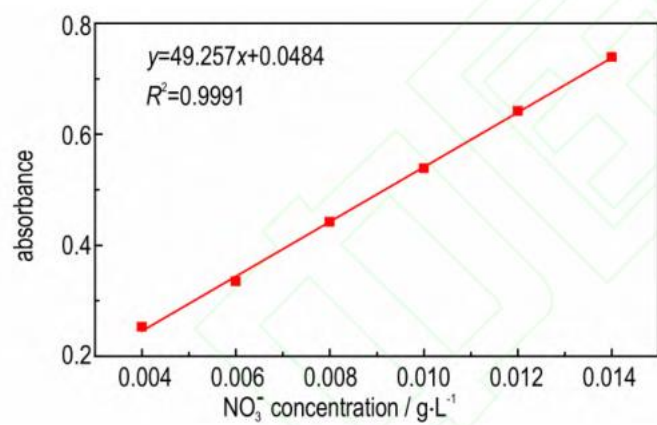


图 1 NO_3^- 的标准曲线

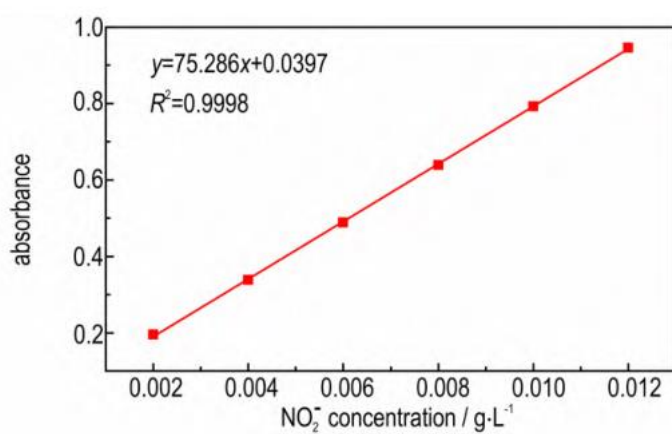


图 2 NO_2^- 的标准曲线