



中华人民共和国国家标准

GB/TXXXXX.10—202X

烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第10部分： 硝化纤维素中氮含量测定 硫酸亚铁滴定法

Fireworks — Test methods for determination of specific chemical substances —
Part 10: Nitrogen content in nitrocellulose by iron(II) sulphate titration

(ISO 22863-10:2021)

(征求意见稿)

本稿完成时间：2024-03-20

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。

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂	1
6 仪器及设备	1
7 样品制备	2
8 硫酸铁溶液的制备和校准	3
9 氮含量的测定	5
10 检测报告	6

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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国烟花爆竹标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：湖南省烟花爆竹产品安全质量检验中心。

本文件主要起草人：方钊。

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第1部分：总则

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第2部分：六氯代苯含量的测定 气相色谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第3部分：铅和铅化合物含量的测定 火焰原子吸收光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第4部分：铅和铅化合物含量的测定 X-射线荧光光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第5部分：铅和铅化合物含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第6部分：粒度小于40 μm 铅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第7部分：氯酸盐含量的测定 化学滴定分析法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第8部分：砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第9部分：汞含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第10部分：硝化纤维素中氮含量的测定 硫酸亚铁滴定法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第11部分：磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第12部分：苦味酸含量的测定 高效液相色谱法

烟花爆竹 特定化学物质检测方法 第 10 部分：硝化纤维素中氮含量测定 硫酸亚铁滴定法

1 范围

本文件规定了用硫酸铁(II)滴定法测定烟火药中硝化纤维素中氮含量的方法。
本文件适用于烟花爆竹烟火药中硝化纤维素中氮含量的测定。

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。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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/T XXXXX-1 烟花-特定化学物质的检测方法-第1部分：总则

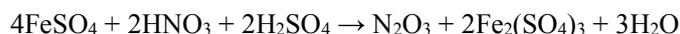
3 术语和定义

GB/T XXXXX. 1中界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

先将含有硝化纤维素的烟火药样品进行预处理，去除除硝化纤维素外其他可能含有氮元素的分子，如硝酸盐，使其适合于硝化纤维素中含氮量的测定，减小误差。

用浓硫酸氧化样品中剩余的硝化纤维素形成硝酸后，用硫酸铁(II) (FeSO_4) 滴定，反应如下：



采用电位测定，滴定曲线应显示出与样品中氮自由基定量中和相对应的拐点。

5 试剂

除非另有说明，应使用分析纯试剂。

- 5.1 硫酸(H_2SO_4) 化学纯度：94-97%
- 5.2 硝酸钾(纯)
- 5.3 硫酸铁(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 晶体(纯)
- 5.4 蒸馏水
- 5.5 丙酮(无水)

6 仪器及设备

- 6.1 pH计(手动或自动), 精度0.1。
- 6.2 铂电极。
- 6.3 参比电极: 玻璃、石墨或钨制电极。
- 6.4 磁力搅拌器
- 6.5 搅拌机
- 6.6 冷却浴(如冰浴)和/或其他机械冷却系统
- 6.7 不透明容器
- 6.8 玛瑙研钵
- 6.9 烧杯: 150 mL 和 200 mL
- 6.10 培养皿
- 6.11 锥形瓶: 250 mL
- 6.12 防静电塑料袋
- 6.13 天平: 精度0.0001 g
- 6.14 干燥杵
- 6.15 回流装置
- 6.16 烘箱: 100 °C
- 6.17 烘箱: 40 °C
- 6.18 烘箱: 50 °C
- 6.19 计时器(秒表)
- 6.20 滤纸

7 样品制备

7.1 样品预处理

- 7.1.1 样品制备之前, 制造商应提供有关待测烟火药样品的化学成分含量(至少化学名称和比例)的所有信息。
- 7.1.2 硝化纤维素中含氮量的测定需要在滴定之前去除样品中所有其他含氮原子的分子。在大多数情况下为硝酸盐, 可通过热蒸馏水溶解去除: 根据硝酸盐在水中的溶解度及其在样品中的百分比, 可按7.3重复操作。
- 7.1.3 当含其他不溶于水的含氮分子时, 应使用特定的不溶解硝化纤维素的溶剂。
- 7.1.4 在去除所有硝酸盐和含氮分子(如有)后, 通过丙酮溶解从样品中提取硝化纤维素。若丙酮是待测烟火药中其他剩余成分的溶剂, 应用另一种只溶解硝化纤维素的溶剂取代丙酮。
- 7.1.5 在步骤三(7.4)结束时, 最后的固体残渣应只有硝化纤维素。

7.2 步骤一

- 7.2.1 称取10g含有硝化纤维素的样品, 精确到万分之一(6.13)。将其等量分成三等分, 分别放入三个防静电塑料袋(6.12)中, 系紧袋子。
- 7.2.2 将第一袋放入培养皿(6.10)置于40°C烘箱(6.17)中12小时。
- 7.2.3 将干燥后的样品在玛瑙研钵(6.8)中研磨, 得到粒度小于500 μm的粉状物。警告: 已知含有撞击和摩擦敏感的成分应使用适当的个人防护设备或使用特定的研磨设备小心研磨。
- 7.2.4 将研磨好的样品(粉状物)在干燥器中保存至少3h。如样品在烘箱外超过3h, 则应将样品放入100°C烘箱(6.16)干燥1h。

- 7.2.5 称取 3g 干燥且研磨后的样品, 精确至 0.0001g(6.13)。
- 7.2.6 如果烟火药中除了硝化纤维素不含硝酸盐, 则进行步骤三。

7.3 步骤二

- 7.3.1 称取 3g 化合物至 250mL 的锥形瓶(6.11)中, 加入 100mL 蒸馏水(5.4), 100℃回流 3 小时(6.15)。注意水在回流过程中不应快速或者完全蒸发。
- 7.3.2 用滤纸过滤, 分离出固体残留物(6.20)。
- 7.3.3 用 30 mL 温蒸馏水(80℃)反复冲洗 3 次。
- 7.3.4 用红外光谱法检测硝酸盐残留: 烟火药中最初的硝酸盐的特征峰(表征硝化纤维素的特征峰除外)不应出现在固体残留物的红外光谱中。
- 7.3.5 若仍观察到硝酸盐特征峰, 再加入 100 mL 蒸馏水(5.4)到固体残留物中, 继续 100℃回流 3 小时(6.15)。再用滤纸过滤, 并分离出固体残留物(6.20)。
- 7.3.6 用 30mL 热蒸馏水(大于摄氏 80 度)重复冲洗 3 次。
- 7.3.7 用红外光谱法再次检测硝酸盐残留情况。若仍观察到硝酸盐特征峰, 重复回流过程, 直到没有硝酸盐的痕迹(硝化纤维素除外)。

7.4 步骤三

- 7.4.1 将步骤二的样品或固体残留物放入 200mL 的烧杯(6.9), 加入 100mL 丙酮(5.5)。使用磁力搅拌器(6.4)在室温下搅拌 2 小时。
- 7.4.2 从烧杯中分离出液相(烧杯底部可能存在固体残留物), 在 50° C(6.18)的烘箱中蒸发 48 小时, 获得含有用于测定其氮含量的硝化纤维素的固体残渣。
- 7.4.3 用红外光谱法检测固体残渣中是否存在除硝化纤维素外的其他含氮分子。
- 7.4.4 若最后的固体残渣质量小于滴定所用样品的质量, 用初始样品三等分的另一份重复整个过程。

8 硫酸铁溶液的制备和校准

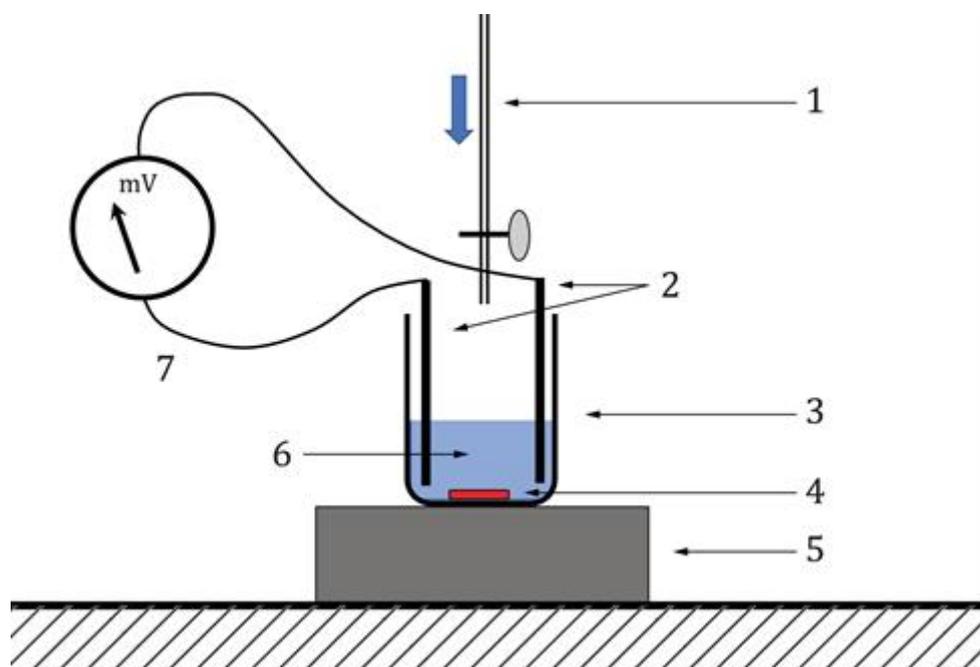
8.1 制备

- 8.1.1 称取 90g 硫酸铁(5.3)溶解在 160ml (cm³)的热蒸馏水(5.4)中, 用搅拌器(6.5)或同等设备粉碎硫酸铁(II)晶体, 使其完全均匀溶解。
- 8.1.2 使用冷却浴或其他机械冷却系统(6.6)将硫酸铁溶液冷却至室温。
- 8.1.3 在硫酸铁溶液中加入 800ml (cm³)的 60%浓硫酸(5.1)蒸馏水(5.4)溶液, 同时在此过程中冷却整个溶液。
- 8.1.4 加入蒸馏水(5.4)至 1 升。
- 8.1.5 将配置好的硫酸铁溶液保存在不透明的容器(6.7)中。

8.2 校准

- 8.2.1 称取 (0.275±0.025)g 干硝酸钾(5.2)精确至 0.0001g(6.13), 放入 150ml 烧杯(6.9)中。
- 8.2.2 加 100 ml (cm³)硫酸(5.1), 用磁力搅拌器(6.4)搅拌, 不加热, 直到硝酸钾完全溶解。
- 8.2.3 将烧杯放入冰浴(6.6)中冷却溶液。
- 8.2.4 将 pH 计(6.1)的电极放入溶液中。
- 8.2.5 电极使用前应在清洁硫酸中至少有 4 小时的调节时间。
- 8.2.6 8 min(6.19)后, 开始滴定, 依次加入少量校准的硫酸铁溶液(见图 1)。滴定不要太快, 以免样

品中热量积聚，导致样品局部氧化，总滴定时间应约为 6 min-8 min (6.19)。



- 1——含FeSO₄的移液管
 2——pH计的电极
 3——150mL烧杯
 4——搅拌棒
 5——电磁搅拌器
 6——酸碱计（6-7的标识位置是否相反）
 7——待滴定的溶液

图1. 硫酸铁滴定装置

8.2.7 随着电压曲线拐点的接近(见图 2)，减慢滴定速度至尽可能小的体积增量，允许每一滴完全分散后，再滴加下一滴。

8.2.8 拐点后继续滴加硫酸铁(II)溶液。当电压曲线允许精确测定拐点对应的硫酸铁(II)溶液的体积时，停止滴定。

8.2.9 抬高电极。

8.2.10 用装有干净硫酸的烧杯冲洗电极，在准备下一个样品时，让过量的硫酸排到烧杯中。

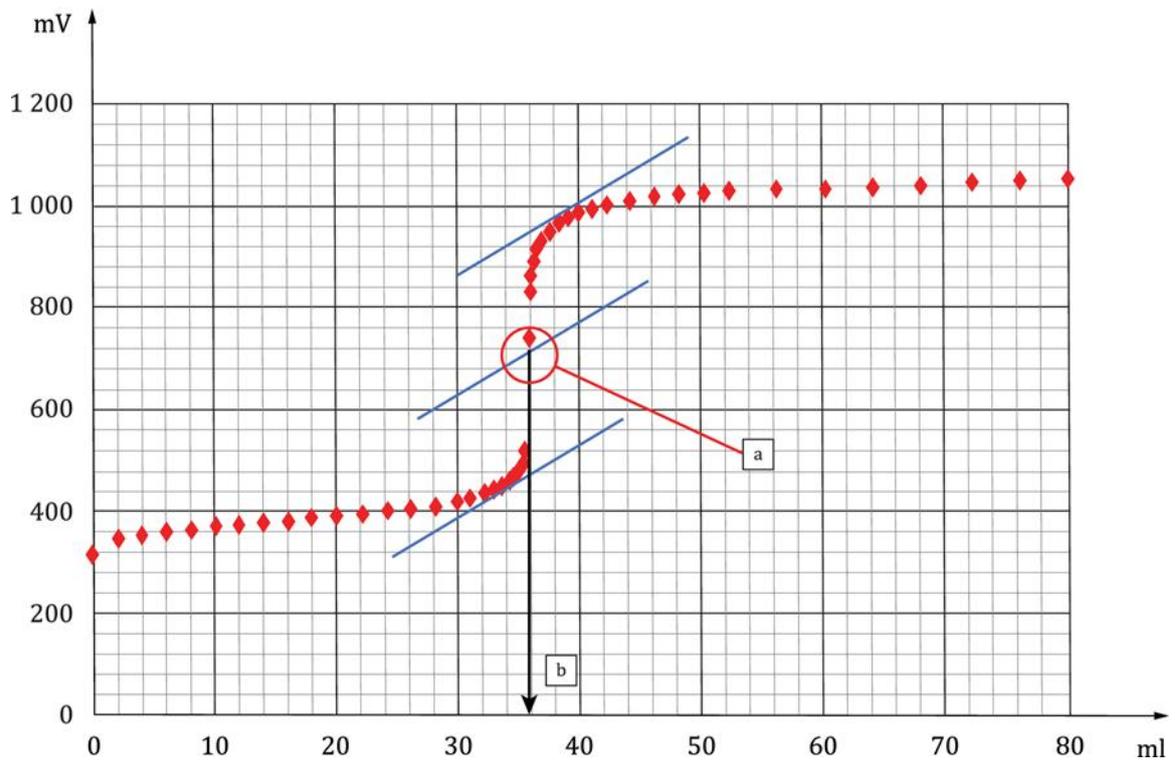
8.2.11 用式(1)计算硝酸钾溶液的含氮量：

$$T=0,1386 \cdot \frac{m}{V_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m ——硝酸钾样品的质量(g)，如8.2中所述的重量；

V_i ——电压曲线拐点对应的硫酸铁溶液体积(mL)。



a——拐点

b——拐点对应体积

图2. 滴定电压曲线图

9 氮含量的测定

9.1.1 称取一定量步骤三(7.4)获得的固体残留物, 精确到 0.0001g(6.13), 并放入 150mL 烧杯(6.9)中。

9.1.2 样品质量最好控制在 $0.5000 \pm 0.0500\text{g}$ 。

9.1.3 加入 100ml(cm^3) 硫酸(5.1), 用磁力搅拌器(6.4)搅拌, 不加热, 直到固体残渣完全溶解。

9.1.4 将烧杯放入冰浴(6.6)中冷却。

9.1.5 将 pH 计(6.1)的电极放入溶液中, 并按照校准硫酸铁(II)溶液的相同方法进行。当电压曲线允许精确测定拐点对应的硫酸铁溶液的体积时, 停止滴定。

9.1.6 抬高电极。

9.1.7 用装有干净硫酸的烧杯冲洗电极, 在准备下一个样品时, 让过量的硫酸排到烧杯中。

9.1.8 计算溶液含氮量如式(2):

$$N\% = \frac{T \cdot V_{i1} \cdot 100}{m_1} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

T ——硝酸钾溶液的含氮量(7.2);

m_1 ——最后固体残渣样品的质量(单位:g);

V_{i1} ——电压曲线拐点对应的硫酸铁溶液体积(单位:mL)。

注意:当电极不使用时,将其浸泡在盛有干净硫酸的烧杯中,而不是用于添加硫酸铁(II)溶液的移液管中。移液管的末端要盖上盖子,以防止溶液蒸发。这种蒸发会导致硫酸铁(II)的再结晶,并堵塞移液管尖端。

10 检测报告

检测报告应至少包括以下信息:

- a) 检测实验室名称和地址;
 - b) 报告日期;
 - c) 参考本文件,即 GB/T XXXX. 10-XXXX;
 - d) 根据 GB/T XXXX. 1 对样品信息及其样本准备方式的必要描述;
 - e) 定性分析和定量分析的识别;
 - f) 分析结果;
 - g) 执行测试时发生的任何异常。
-