



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 407 003** (13) **C1**

(51) МПК
G01N 31/22 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009127976/04, 20.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.07.2009

(45) Опубликовано: 20.12.2010 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2265210 C2, 27.11.2005. RU 2156458 C1,
20.09.2000. SU 1832906 A1, 27.05.1996. KR
20040018583 A, 04.03.2004. JP 2005181161 A,
07.05.2005. JP 2003344381 A, 03.12.2003.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Базарнова Наталья Григорьевна (RU),
Геньш Константин Викторович (RU),
Колосов Петр Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В НИТРАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

(57) Реферат:

Изобретение относится к определению содержания азота в нитратах целлюлоз (НЦ). Способ включает измельчение нитратов целлюлоз, определение оптической плотности и вычисление содержания азота по заранее построенному калибровочному графику, причем нитраты целлюлоз в количестве, равном 1-3 мг, смешивают с бромистым калием, затем смесь прессуют, полученные таблетки фотометрируют, проводят математическую обработку спектров, заключающуюся в подборе кривых

спектрального профиля, представленных набором отдельных полос Гауссианов, определяют интенсивность полосы поглощения при частоте $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ или $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$ и рассчитывают содержание азота. Достигается упрощение процесса определения содержания азота в нитратах целлюлоз за счет простоты исполнения. Способ определения азота обладает высокой степенью экспрессности, нет необходимости использовать токсичные реактивы, такие как тетрагидрофуран, ацетон и ртуть. 2 табл.

RU 2 4 0 7 0 0 3 C 1

RU 2 4 0 7 0 0 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2009127976/04, 20.07.2009**(24) Effective date for property rights:
20.07.2009(45) Date of publication: **20.12.2010 Bull. 35**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU),
Gen'sh Konstantin Viktorovich (RU),
Kolosov Petr Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) METHOD OF DETERMINING CONTENT OF NITROGEN IN CELLULOSE NITRATE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves grinding cellulose nitrate, determination of optical density and calculation of nitrogen content from a pre-plotted calibration curve, where 1-3 mg cellulose nitrate is mixed with potassium bromide and the mixture is pressed. The obtained tablets undergo photometering. Mathematical processing of the spectra is carried out, involving selection of

spectral profile curves represented by a set of separate Gaussian strips. Absorption band intensity is determined at frequency $\nu=1280\text{ cm}^{-1}$ or $\nu=1660\text{ cm}^{-1}$, and nitrogen content is calculated.

EFFECT: simple process of determining content of nitrogen in cellulose nitrate owing to easy implementation, rapidness, avoiding the need to use toxic reagents.

1 ex, 2 tbl

Изобретение относится к способам определения содержания азота в нитратах целлюлоз (НЦ).

Известен способ определения содержания азота в нитратах целлюлоз по теплоте взрывчатого превращения (калорийности) [В.И.Гиндич, Л.В.Забелин, Г.Н.Марченко. Производство нитратов целлюлоз. ЦНИИНТИ, 1984, с.332]. Метод основан на определении теплоты превращения с последующим расчетом содержания азота (в процентах или миллилитрах NO/г).

По повышению температуры воды и навески вычисляют калорийность нитратов целлюлоз в килокалориях на килограмм. Калорийность $Q_v(\text{ж})$ химических нитратов целлюлоз достаточно точно увязывается с содержанием азота следующими уравнениями:

$$N=(0,0077Q_v(\text{ж})+5,15)\%;$$

$$N'=(0,123Q_v(\text{ж})+82,3) \text{ мл NO/г.}$$

Способ отличается многоступенчатостью и длительностью, необходимостью взятия точной навески НЦ, высушенной до постоянной массы и взвешенной с погрешностью 0,0002 г, проведением многократного отсчета температур с точностью до 0,001°C и применяется для определения содержания азота в основном для низкоазотных нитратов целлюлоз, как коллоксилины. В практике аналитического контроля пороходелия используется нитрометрический метод определения азота - метод Лунге [В.И.Гиндич, Л.В.Забелин, Г.Н.Марченко. Производство нитратов целлюлоз. ЦНИИНТИ, 1984, стр.327], основанный на стехиометрическом выделении азотной кислоты при разложении НЦ серной кислотой. Образующаяся азотная кислота, взаимодействуя с металлической ртутью, восстанавливается до окиси азота, выделившийся объем которой пропорционален содержанию азота в НЦ [ГОСТ В 9197-75. НЦ. Методы определения содержания азота]. Метод длителен и трудоемок, при анализе используется большое количество ртути (5 кг), что экологически не безопасно.

Известен способ определения азота в нитратах целлюлозы ферросульфатным методом, который основан на омылении нитратов целлюлозы концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты раствором сульфата железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$, окрашивающее раствор в желто-розовый цвет [Simeček I. Stanovení organických Siranem Zelezhatum. Chem. Prumyst. 1957. Sv.7. №6. S.285-289].

Известен способ определения содержания азота в НЦ методом инфракрасной спектроскопии, при котором образец НЦ измельчают, сушат при температуре 65°C в течение 4 часов, затем образец НЦ растворяют в тетрагидрофуране, дают отстояться ночь в помещении, определяют оптическую плотность раствора НЦ в тетрагидрофуране при частоте 1660 см^{-1} и вычисляют содержание азота в нитрате целлюлоз по заранее построенному калибровочному графику по формуле $\% \text{ N в НЦ} = [(\text{мг N/г раствора}) \cdot (\text{граммы растворителя})] / [(\text{граммы НЦ}) \cdot 10]$ [Analytical Chemistry, 1962, V.34, N 9, pp.1167-1169].

Метод достаточно точен, однако он требует большого времени на пробоподготовку образца, измельчение, сушку НЦ до постоянного веса. Последнее крайне важно, так как в области $1600\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$ имеется поглощение колебания гидроксильной группы воды, что в свою очередь может вызвать завышение результатов анализа. Кроме того, длительное воздействие нитратов целлюлоз на тетрагидрофуран ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), в котором имеется кислород со свободной парой электронов, приводит к разрыву цикла и к образованию нежелательных

этоксисоединений, которые влияют на результаты анализа. К тому же тетрагидрофуран является экологически небезопасным растворителем, обладающим канцерогенными свойствами (аналоги).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению - прототипом является способ определения содержания азота в нитратах целлюлоз [Патент РФ №2265210 от 27.11.2005].

Способ включает измельчение нитратов целлюлоз, определение оптической плотности и вычисление содержания азота по заранее построенному калибровочному графику, причем нитраты целлюлоз смешивают с бромистым калием в соотношении 1:3, затем смесь прессуют в присутствии ацетона с одновременным вакуумированием пресс-формы, полученные таблетки фотометрируют с определением оптической плотности D двух полос поглощения при частотах $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=1060 \text{ см}^{-1}$ и рассчитывают величину отношения $K=(D_{\nu=1280})/(D_{\nu=1060})$. Недостатки: в исследуемой смеси нитраты целлюлоз:бромистый калий в соотношении 1:3, высокое содержание образца НЦ, использование вакуумирования и токсичного органического растворителя ацетона.

Предлагаемое изобретение - способ определения содержания азота в нитратах целлюлоз (НЦ) - позволяет снизить влияние гидроксильной группы ОН воды за счет математической обработки спектров, заключающейся в подборе кривых спектрального профиля; предотвращения возможности образования побочных продуктов за счет исключения использования токсичных органических растворителей, упрощения за счет отсутствия вакуумирования пресс-формы.

Отличительными признаками способа являются: прессование нитратов целлюлоз в среде бромистого калия в малом соотношении (1-3 мг нитрата целлюлозы и 300 мг бромида калия), что позволяет сэкономить количество исследуемого образца; математическая обработка спектров (позволяющая снизить влияние гидроксильной группы воды на результат определения содержания азота), заключающаяся в подборе кривых спектрального профиля с определением интенсивности полосы поглощения при частоте $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ или $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$ и расчета содержания азота по предварительно построенному калибровочному графику.

Для достижения технического результата предлагаемым способом, включающим измельчение нитратов целлюлоз и смешивание с бромистым калием, определение интенсивности и вычисление содержания азота по заранее построенному калибровочному графику, отличающийся тем, что нитраты целлюлоз в количестве, равном 1-3 мг, смешивают с 300 мг бромида калия, затем смесь прессуют, полученные таблетки фотометрируют, проводят математическую обработку спектров, заключающуюся в подборе кривых спектрального профиля с помощью программы fityk 0.8.6 [<http://www.unipress.waw.pl/fltyk/>] (сложный спектральный профиль представляется набором отдельных полос (Гауссианов). Fityk - это программа для нелинейной аппроксимации и анализа функций, которая позволяет проводить визуализацию данных, а основное ее назначение - разделение перекрывающихся пиков и подбор параметров методом наименьших квадратов с использованием стандартного алгоритма Левенберга-Марквардта. Затем определяют интенсивность полосы поглощения при частоте $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ или $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$ и рассчитывают содержание азота.

Пример 1.

Навеску нитрата целлюлозы 1-3 мг НЦ (с содержанием азота 3,0-13,0%) перемешивают с бромистым калием в количестве 300 мг [масса таблетки определяется

размерами пресс-формы (диаметр 16 мм), навеска НЦ берется в количестве 0,3-1% от массы таблетки)], помещают смесь в пресс-форму и прессуют. Полученные таблетки фотометрируют на ИК-спектрофотометре, математически подбирают кривую спектрального профиля с помощью программы fityk 0.8.6 [http:

5 //www.unipress.waw.pl/fityk/] (таким образом, сложный спектральный профиль представляется набором отдельных полос (Гауссианов). За счет этого снижают влияние гидроксильной группы воды и других мешающих полос. Определяют интенсивность полосы поглощения при частоте $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ или $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$, затем
10 рассчитывают по заранее построенному графику содержание азота в НЦ. Проводят три параллельных определения и рассчитывают среднее арифметическое значение. Построение калибровочного графика проводят по пяти эталонным образцам НЦ с известным содержанием азота.

15 Определение азота в эталонных образцах проводят ферросульфатным методом. Результаты определения азота по стандартному ферросульфатному методу и по предлагаемому нами способу приведены в таблице 1.

20 Результаты определения азота предлагаемым нами методом относительно стандартного вещества приведены в таблице 2. Как видно из таблиц 1 и 2, значения определения содержания азота хорошо согласуются с данными химического анализа и с выбранным нами стандартом, отклонение составляет не более 6%.

25 Изобретением решается задача снижения влияния гидроксильной группы ОН воды на результат определения содержания азота в нитратах целлюлоз за счет математической обработки спектров, заключающейся в подборе кривых спектрального профиля; предотвращения возможности образования побочных
30 продуктов за счет исключения использования токсичных органических растворителей, упрощения за счет отсутствия вакуумирования пресс-формы. Предлагаемый способ определения содержания азота достаточно прост в исполнении, обладает высокой экологичностью, нет необходимости использовать токсичные реактивы, в том числе тетрагидрофуран, ацетон, ртуть.

Таблица 1

№	Содержание азота, %				
	ферросульфатный метод	предлагаемый метод			
		1660 см^{-1}	относительная ошибка, %	1280 см^{-1}	относительная ошибка, %
1	10,4	10,9±0,8	4,8	10,7±0,9	2,9
2	10,8	11,2±0,6	3,7	10,4±0,8	3,7
3	11,4	11,3±0,6	0,9	10,7±0,7	6,1
4	12,5	12,9±0,5	3,2	13,0±0,4	4,0

Таблица 2

№	Содержание азота, %				
	стандарт	предлагаемый метод			
		1660 см^{-1}	относительная ошибка, %	1280 см^{-1}	относительная ошибка, %
1	10,6	11,2	5,6%	10,4	1,8%
2	10,9	11,3	3,7%	10,7	1,8%
3	10,7	10,9	1,9%	10,7	0%

Формула изобретения

Способ определения содержания азота в нитратах целлюлоз, включающий измельчение образца нитратов целлюлоз и смешивание с бромистым калием,

определение оптической плотности и вычисление содержания азота по заранее построенному калибровочному графику, отличающийся тем, что нитраты целлюлоз в количестве, равном 1-3 мг, смешивают с 300 мг бромистого калия, затем смесь прессуют, полученные таблетки фотометрируют, проводят математическую
5 обработку спектров, заключающуюся в подборе кривых спектрального профиля, представляемых набором отдельных полос Гауссианов, затем определяют интенсивность полосы поглощения при частоте $\nu=1280 \text{ см}^{-1}$ или $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$ и рассчитывают содержание азота.

10

15

20

25

30

35

40

45

50