

·测试、试验与仿真·

硝化纤维紫外激发荧光光谱分析研究

陈明华¹, 孙翠乐², 阎建平³

(1. 军械工程学院军械技术研究所, 河北 石家庄 050000; 2. 66294部队, 河北 宣化 075146; 3. 北京军事代表局, 北京 100042)

摘要: 为了研究硝化纤维的荧光光谱和定量方法, 利用紫外激发荧光技术, 首先对硝化纤维丙酮溶液进行了荧光分析, 通过三维扫描得到了硝化纤维的紫外激发荧光光谱, 确定了最大荧光相对强度时激发波长为 355.0 nm、发射波长为 354.5 nm; 然后在发射波长 354.5 nm 条件下, 测定了不同浓度的硝化纤维丙酮溶液荧光相对强度, 对试验结果进行了线性回归, 确定了硝化纤维的定量方法。

关键词: 硝化纤维; 荧光光谱; 发射; 激发; 相对强度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-1255(2012)05-0073-04

Research on Fluorescence Spectrum of Nitrocellulose Excited by Ultraviolet

CHEN Ming-hua¹, SUN Cui-le², YAN Jian-ping³

(1. Ordnance Research Institute of Technology, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050000, China;
2. 66294 Army Unit, Xuanhua 075146, China; 3. Beijing Military Representative Bureau, Beijing 100042, China)

Abstract: The technology of fluorescence excited by ultraviolet is used for the study of fluorescence spectrum and quantitative methods of nitrocellulose. Firstly, fluorescence analysis process is implemented on the nitrocellulose in the solution of acetone. The fluorescence spectrum of nitrocellulose excited by ultraviolet is obtained through three-dimensional scanning technology. So the wavelength of excitation and emission are 355.0 nm and 354.5 nm respectively at the maximum fluorescence relative intensity. Then the fluorescence relative intensities of nitrocellulose in acetone with different concentrations are measured under the condition of 354.5 nm emission wavelength. So the quantitative method of nitrocellulose is determined through the linear regress of the experiment result.

Key words: nitrocellulose; fluorescence spectrum; emission; excitation; relative intensity

荧光属于分子发光,其发光原理是在室温下,大多数分子处于基态的最低振动能层,处于基态的分子吸收能量后被激发为激发态;激发态不稳定,很快衰变到基态;若返回到基态时伴有光子的辐射,这种现象被称为发光。每个分子具有一系列严格分立的能级,称为电子能级,而每个电子能级中又包含了一系列的振动能层和转动能层。当分子处于单重激发态的最低振动能级时,去活化过程的一种形式是以 $10^{-9}\sim 10^{-6}$ s左右的短时间内发射一个光子返回基态,这个过程称为荧光发射^[1-3]。

在军用方面,由于硝化纤维的高能和快速燃烧性质,被用于制造单基、双基、三基发射药,以及各种推进剂^[4,5];在民用方面,由于硝化纤维在有机溶剂中的特有溶解性质,被广泛应用于制漆和塑料工业^[6]。发射药(推进剂)中硝化纤维含量分析主要是利用溶解干燥方法,用乙醚将发射药中的可溶成分提取出来,再将剩余部分干燥,即为硝化纤维^[7];此外,还有利用凝胶色谱方法测定发射药中硝化纤维含量等方法^[8-11]。研究中利用紫外激发荧光技术,测定硝化纤维丙酮溶液的荧光光谱,在最大荧光相对强度

的波长条件下,测定系列浓度的硝化纤维丙酮溶液荧光相对强度,对试验结果进行线性回归,得到硝化纤维的定量方法。

1 试验

1.1 仪器设备及试验样品

试验所用设备及样品有:a) LS55 荧光/磷光/发光分光光度计;b) 石英样品池;c) 1%滤光片;d) 硝化纤维;e) 丙酮。

1.2 测试过程

将适量的硝化纤维置于丙酮中,待全部溶解均匀后,加入到石英样品池,首先利用荧光分光光度计进行预扫描,再对样品进行三维扫描,确定最大荧光相对强度时的激发波长和发射波长,并得到三维荧

光光谱;然后配置定量浓度的一系列硝化纤维丙酮溶液,在最大荧光相对强度时的发射波长条件下,测定各种浓度时硝化纤维丙酮溶液的荧光相对强度,对结果进行线性回归,确定硝化纤维的定量方法。

1.3 试验参数

LS55 荧光/磷光/发光分光光度计,扫描波长范围为激发波长范围 200~800 nm,发射波长范围为 200~650 nm;激发和发射狭缝宽度均为 10 nm,扫描速率为 600 nm·min⁻¹;仪器设置衰减为%,滤光片衰减为 1%。

2 硝化纤维的荧光光谱

2.1 硝化纤维紫外激发荧光的产生

硝化纤维是硝酸和棉纤维作用后,硝基取代纤维分子羟基上的氢生成的化合物,结构图如图 1 所示。

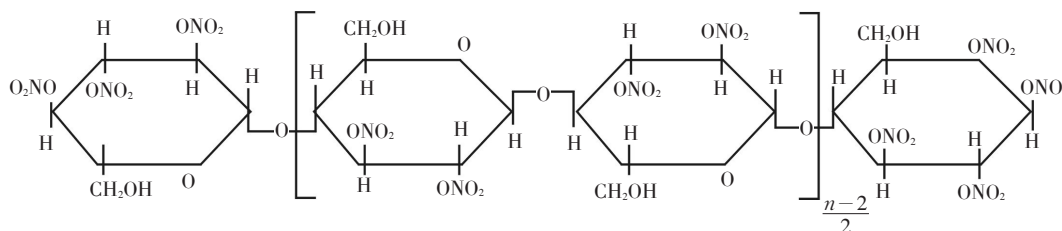


图 1 硝化纤维结构图

当被测化合物具有以下 4 个特征时,该化合物就具备可被激发出强荧光性质^[5]。具有大的共轭 π 键结构;具有刚性的平面结构;具有最低的单重电子激发态为 S_1 为 $\pi^* \rightarrow \pi$ 型;取代基团为给电子取代基。硝化纤维是硝基取代纤维分子羟基上的氢生成的化合物,取代基团基具为给电子取代基,因此具有强荧光性质。

2.2 硝化纤维的荧光光谱分析

用丙酮溶解硝化纤维,将配置的溶液置于样品

池中,在激发波长为 200~800 nm、发射波长为 200~650 nm 条件下进行扫描,将得到的数据利用 Matlab 进行处理,得到硝化纤维丙酮溶液三维荧光光谱以及等高线分布,见图 2 和图 3。

从图 2 和图 3 以及处理结果中可知,在测量范围内,硝化纤维丙酮溶液出现了 8 个荧光峰,当激发波长在 354.5 nm 时,发射荧光强度最强,荧光峰的位置在 355 nm,随着激发波长的增加或者减少,最大荧光强度时发射波长也随之增大或减低;由此可对硝化纤维进行定性和定量分析。

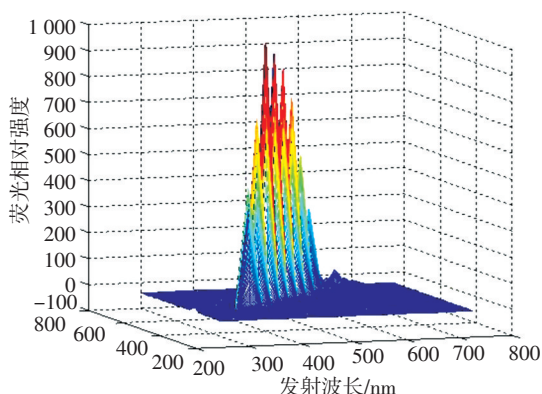


图 2 硝化纤维丙酮溶液三维荧光光谱

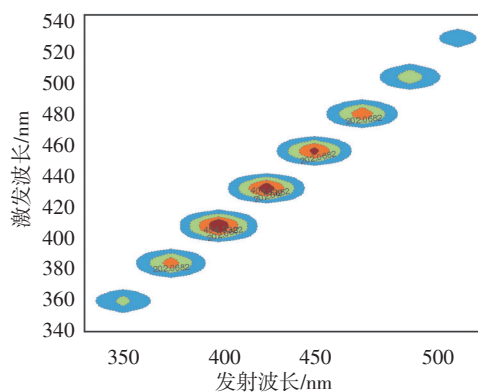


图 3 硝化纤维丙酮溶液三维荧光光谱等高线

3 硝化纤维含量的定量方法

3.1 荧光光谱定量分析的原理

紫外激发荧光光谱定量分析是待测物质在紫外激发条件下产生荧光,通过荧光强度来测定待测物质的浓度。待测物质的浓度与被激发产生的荧光强度成正比,基于该原理对被测物质进行定量分析^[12]

$$I_F = 2.30k\varphi_F I_0 \epsilon b C \quad (1)$$

式中: I_F 为荧光强度; k 为与仪器灵敏度有关的参数; φ_F 为荧光量子产率; I_0 为入射光强度; ϵ 为摩尔吸光系数; b 为吸收光程; C 为荧光物质浓度。

在实际检测过程中,仪器的参数和测定条件固定不变时,荧光强度与被测物质浓度成正比,表示为

$$I_F = K C \quad (2)$$

3.2 试验结果与分析

试验中,配置从 $0.8358 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $5.0150 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的硝化纤维丙酮溶液,在发射波长为355 nm条件下,首先测定单质丙酮的激发荧光相对强度,然后分别测定不同浓度的硝化纤维丙酮溶液荧光相对强度,并扣除丙酮的激发荧光相对强度,每个样品测定3次,结果取平均值,结果见表1和图4,硝化纤维浓度与荧光相对强度的关系见图5。

表1 硝化纤维浓度与荧光相对强度

序号	1	2	3	4	5
硝化纤维浓度/ $(\times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$	5.0150	3.3433	2.5075	1.6717	0.8358
荧光相对强度	605.09	479.13	425.44	350.59	255.41

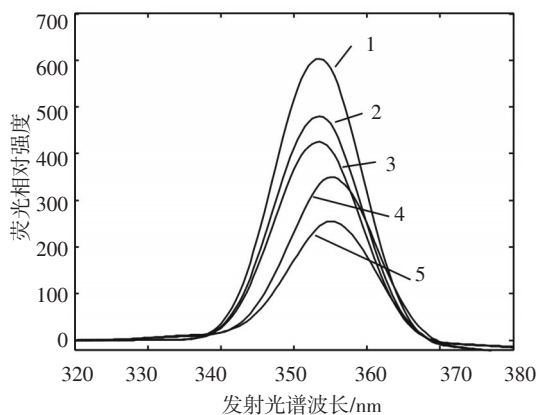


图4 不同浓度硝化纤维丙酮溶液的荧光扫描光谱

注:图中曲线序号与表1中序号对应

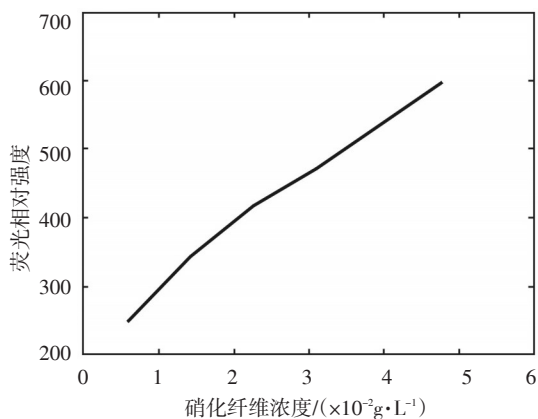


图5 硝化纤维浓度与荧光相对强度的关系

利用线性回归对表1中的数据进行处理,荧光相对强度 I_F 和硝化纤维丙酮溶液浓度 C 之间的关系可表示为

$$I_F = 81.64C + 204.78 \quad (3)$$

相关系数 r 为

$$r = 0.9947 \quad (4)$$

根据测试与计算结果,在所测试的浓度范围内,硝化纤维丙酮溶液的荧光相对强度与硝化纤维呈线性关系,可对硝化纤维进行精确的定量分析。

4 结论

对硝化纤维的结构进行了分析,确定了可被激发产生荧光的基团,利用紫外激发荧光技术对硝化纤维丙酮溶液的荧光光谱进行了分析,得到了三维荧光光谱,发现了硝化纤维在激发波长为355.0 nm、发射波长为354.5 nm时的荧光相对强度最大。

在发射波长为354.5 nm条件下,测定了一系列浓度硝化纤维丙酮溶液的荧光光谱,并根据最小二乘法原理对试验结果进行了处理,得到了荧光相对强度和硝化纤维丙酮溶液浓度的关系。

参考文献

- [1] 尚丽平,杨仁杰. 现场荧光光谱技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

- [2] 王彦吉, 宋增福. 光谱分析与色谱分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.
- [3] 陈瀑, 楮小立, 田松柏. 分子荧光光谱在原油分析中的应用概述[J]. 现代科学仪器, 2012, 1(1): 129-133.
- [4] 汪渊, 刘蓉, 宁斌科, 等. 硝化棉的热分解机理[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 157-167.
- [5] 王文俊, 左洋, 李永红, 等. 精制棉与硝化工艺对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响[J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1363-1371.
- [6] 刘吉平. 火炸药及其化学基础[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988.
- [7] 《发射药理化分析》编写组. 发射药理化分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [8] 吴晓军. GPC法测定双基火药中硝化棉含量的研究[J]. 华北工学院学报, 1999, 20(1): 76-78.
- [9] Cunningham A F, Heathcote C, Hillman D E. Gel permeation chromatography of nitrocellulose[J]. Chromatogr Sci., 1980, 13: 173-96.
- [10] Maarten R van Bommela, Alexander M Wallert, et al. High-performance liquid chromatography and non-destructive three-dimensional analysis of early synthetic dyes[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157: 260-272.
- [11] 童国忠, 陈奇毅, 熊国刚. 凝胶色谱法分析涂料树脂[J]. 上海涂料, 2003, 41(6): 28-233.
- [12] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科技出版社, 2006.

(上接第63页)

参考文献

- [1] CHAN R H, CHUNG W H, NIKOLOVA M. An interactive procedure for removing random-valued impulse noise [J]. IEEE Signal Processing Letters, 2004, 11(12): 921-924.
- [2] CHAN R H, CHUNG W H, NIKOLOVA M. Salt and pepper noise removed by median type noise detectors and detail preserving regularization [J]. IEEE transaction on Image Processing, 2005, 14(10): 1479-1485.
- [3] 王秀芳. 数字图像的噪声及其去噪的几种方法研究[J]. 黑龙江科技信息报, 2010, 28(6): 53-55.
- [4] 李杰. 基于边缘光流法向分量的运动区域划分[J]. 北京理工大学学报, 2011, 21(4): 452-455.
- [5] 黄福珍, 苏剑波. 人脸检测[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006: 137-146.
- [6] 徐世伟, 张威. 基于FPGA实时红外图像自适应线性增强算法的实现[J]. 光电技术应用, 2009, 24(6): 67-68.
- [7] 岑峰, 戚飞虎, 陈茂林. 长期视频监控系统的分布模型差方法[J]. 红外与毫米波学报, 2002, 21(1): 59-63.
- [8] 侯志张, 韩崇昭. 基于像素灰度归类的背景重构算法 [J]. 软件学报, 2005, 16(9): 1568-1576.
- [9] 胡敏, 石美, 汪荣贵. 一种具有抗噪性的图像分割方法[J]. 计算机工程, 2011, 37(8): 231-232.
- [10] 官国仕, 陈劲松. 数字图像的小波去噪方法研究[J]. 绵阳师范学院学报, 2010, 29(8): 93-95.
- [11] 于雪莲, 宋洋, 刘晓红. 运动目标检测和目标区域的估算[J]. 计算机学报, 2011, 44(5): 119-120.
- [12] 陶文兵, 金海. 一种新的基于图谱理论的图像阈值分割方法[J]. 计算机学报, 2007, 30(1): 110-119.

(上接第72页)

所设计电路产生频率增益不平坦、相位失真等导致电路发生振荡、下冲问题。通过对电路中电参量波形的测量, 可为电路优化设计提供可靠的数据基础及理论依据。

参考文献

- [1] 唐益文, 史琳. 基于OrCAD/PSpice的波形发生电路设计仿真[J]. 山西电子技术, 2011(1): 27-29.
- [2] 占建明, 汶德胜, 王宏, 等. 瞬变光探测系统前置放大电路的设计[J]. 红外, 2011, 32(3): 14-18.
- [3] 何初冬, 邱琪. 短脉冲激光信号接收灵敏度的研究[J]. 光电技术应用, 2009, 24(2): 37-39.
- [4] Jerald Graeme . Photodiode amplifiers op AMP solutions[M], 1995: 31-49.
- [5] 刘日龙, 殷德奎. 激光干涉仪光电检测电路的设计[J]. 半导体光电, 2010, 31(2): 284-287.
- [6] 张正茂, 陈峰. 光电探测放大器的噪声分析[J]. 光电技术应用, 2012, 27(3): 37-40.
- [7] 张奕雄, 吴浚浩, 洪正滨. 通信电子线路PSpice仿真的研究与实现[J]. 通讯设备, 2010(11): 94-96.