

叠氮含能化合物生产废水 关键组分含量测定研究

贾林 王景荣 高福磊 兰英 刘卫孝

(西安近代化学研究所 陕西 西安 710065)

摘 要:叠氮含能化合物废水用碱中和后,采用高效液相色谱法和分光光度法分别测定其中叠氮含能化合物 DIANP、二甲亚砜(DMSO)、 NaN_3 的含量。HPLC 测定条件: YWG C18 柱(150 mm×4.6 mm,10 μm) ,以甲醇和水作为流动相 梯度洗脱 流速 1 mL/min 检测波长 230 nm。分光光度法测定条件: 显色剂为 FeCl_3 pH 2~3 时显色 检测波长 460 nm。结果表明 DIANP 回收率为 97.8%~100.9% $RSD=1.2\%$ ($n=5$) 检出限为 1.5 mg/L 标准曲线的线性回归系数 $r=0.9977$ 线性范围为 17~859 mg/L; DMSO 回收率 98.2%~101.9% $RSD=1.5\%$ ($n=5$) ; NaN_3 回收率 98.9%~100.5% $RSD=0.6\%$ ($n=5$) 检出限为 1.5 mg/L 标准曲线的线性回归系数 $r=0.9991$ 线性范围为 5.7~57.0 mg/L 表观摩尔吸光系数 901 L/(mol·cm) 。该方法已经应用于实际生产废水的检测和治理 效果良好。

关键词: 叠氮化合物; 废水; 高效液相色谱; 分光光度计

中图分类号: O 657 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2011)07-1282-04

Determination of the components in energetic azid wastewater

JIA Lin ,WANG Jing-rong ,GAO Fu-lei ,LAN Ying ,LIU Wei-xiao

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute ,Xi'an 710065 ,China)

Abstract: The method for determining the components in a energetic azid wastewater was established. DIANP was determined by HPLC with UV detection. The HPLC separation was performed on a YWG C18 column(150 mm×4.6 mm,10 μm) with methanol and water as the mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min. The detection wavelength were 230 nm. The spectrophotometer conditions were as follows: FeCl_3 solution pH 2~3 ,the detection wavelength were 460 nm. The recovery of DIANP was 97.8%~100.9% with a RSD of 1.2% ($n=5$) , the limits of detection was 1.5 mg/L ,the linear range was 17~859 mg/L. The recovery of DMSO was 98.2%~101.9% with a RSD of 1.5% ($n=5$) . The recovery of NaN_3 was 98.9%~100.5% with a RSD of 0.6% ($n=5$) , the limits of detection was 1.5 mg/L ,the linear range was 5.7~57.0 mg/L ,the apparent absorptivity was 901 L/(mol·cm) at 460 nm. The method was applied to actual samples.

Key words: azid; wastewater; HPLC; spectrophotometer

随着火炸药技术的发展,火炸药材料制造过程废弃物对环境和人类的危害性评价也作为评价产品的重要指标之一。叠氮含能化合物由于合成的共同点,所以它们的生产废水中通常都有 NaN_3 、溶剂 DMSO 或 $\text{DMF}^{[1-9]}$ 以及叠氮含能化合物。

NaN_3 有剧毒,和氰化物相似,如吸入、口服或经皮肤吸收,可引起中毒死亡。2003 年 7 月 1 日起建设的生产企业及项目 NaN_3 最高允许日均排放浓度

(以 N_3^- 计)为 3.0 mg/L^[10]。有机叠氮化物在室温较稳定,但见光、受热和震撞可分解释出叠氮氢(HN_3)^[11],虽排放标准未作说明,可类推最高允许日均排放浓度也为(以 N_3^- 计)3.0 mg/L。 NaN_3 、有机叠氮化物感度极高,致使该类废水都存在安全隐患。基于以上两点,需要准确测定 NaN_3 、有机叠氮化物含量。本文以叠氮含能化合物中应用最广泛的 DIANP 的生产废水为主要对象进行废水中组分含

收稿日期:2011-06-02 修改稿日期:2011-06-11

基金项目:“国防科技工业基础产品创新计划”项目

作者简介:贾林(1970-),女,河北献县人,西安近代化学研究所高级工程师,从事化学法和色谱法定值研究。电话:029-88291776,E-mail: jialin517.my265@yahoo.com.cn

量的测定研究。

DIANP 是我国高能低烧蚀发射药和高能叠氮固体推进剂的主要原料之一,其生产废水中含有少量 DIANP、大量 DMSO、少量 NaN_3 等物质,且酸度很大。DIANP 对热不稳定,含有 $-\text{N}_3$ 和 $-\text{NO}_2$ 官能团,有强紫外吸收,可用 HPLC 定量^[12-13]。DMSO 对人体无毒,在生产线上循环使用,累积到一定浓度后回收,DMSO 因紫外吸收较弱,可用 HPLC 测定高浓度 DMSO。 N_3^- 的含量测定方法有限量比色法^[10]、分光光度法^[14-15]、离子色谱法^[16-18]。结合仪器的普及现状,我们选择用分光光度法测定 NaN_3 的含量。

废水成分复杂,对测定目标物干扰大,如何屏蔽干扰,进行样品前处理是准确检测的关键。本文通过调节酸碱、过滤、优化 HPLC 条件、选择合适空白分光光度法条件,准确测定废水中叠氮含能化合物、 NaN_3 、DMSO 含量,达到叠氮化合物生产废水排放对测定方法的要求,对叠氮含能化合物的废水测定具有通用性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DIANP 生产废水由西安近代化学研究所的 DIANP 生产线上获取;DIANP 参照品,由西安近代化学研究所研究所合成并精制 5 次,用甲醇稀释,用 HPLC 检测,检测波长 240 nm,流动相为甲醇/水 (V/V) = 60/40,面积百分比法计算含量为 99.80%;卡尔·费休法检测水分为 0.05%;甲醇为色谱纯;水为二次蒸馏水,用 0.22 μm 滤膜过滤;硝酸、氢氧化钠、DMSO、氯化铁为分析纯; NaN_3 纯度 $\geq 98\%$ 。

VARIAN ProStar 高效液相色谱仪,配 330 二极管阵列检测器(DAD);722s 分光光度计。

1.2 HPLC 和分光光度计实验条件

1.2.1 HPLC 条件 检测波长 230 nm,YWG C18 柱(150 mm $\times$ 4.6 mm,10 μm) 流速为 1 mL/min 进样量 5 μL 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序

Table 1 HPLC gradient program

时间/min	甲醇:水/体积比
0.0	5:95
2.5	5:95
5.0	70:30
10.0	70:30

1.2.2 分光光度计条件 配 1 cm 吸收池,检测波长 460 nm。

1.3 DIANP、DMSO 含量测定

废水样品呈强酸性,用固体 NaOH 和 10% HNO_3

水溶液小心调节至中性,即得试样溶液。称取 DIANP 参照品 0.070 33 g 至 100 mL 容量瓶中,加数滴甲醇稀释,加水至刻度,摇匀(注意不能析出 DIANP),即得 DIANP 标准溶液。称取 DMSO 1.658 7 g 至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,即得 DMSO 标准溶液。待高效液相色谱仪器稳定后测定,用外标法计算试样中 DIANP、DMSO 含量,色谱图见图 1。

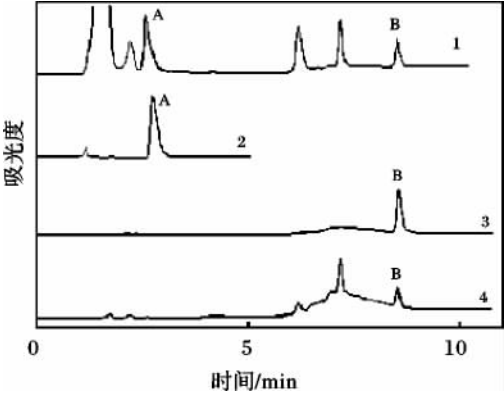


图 1 某叠氮含能增塑剂生产线废水色谱图

Fig. 1 Chromatograms of wastewater

1. 样品溶液 230 nm; 2. DMSO 标准溶液 230 nm;
3. DIANP 标准溶液 240 nm; 4. 样品溶液 240 nm;
A. DMSO; B. DIANP

1.4 NaN_3 含量测定

1.4.1 制作工作曲线 称取 NaN_3 30.00 mg 至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,即得 NaN_3 标准溶液。称取 FeCl_3 约 0.2 g,加 150 mL 水,摇匀,此时溶液呈浅黄红色,边往里滴加 25% HNO_3 溶液,边摇动 FeCl_3 溶液直至溶液变得清亮,此时溶液的 pH 值为 1 ~ 2,即得 FeCl_3 显色剂溶液。准备 5 只 25 mL 比色管,各加入 2 mL FeCl_3 显色剂溶液,分别加入 0.5 1 2 3 5 mL NaN_3 标准溶液,分别加水至 25 mL 刻度线,混匀,放置 5 min,用 23 mL 蒸馏水加 2 mL FeCl_3 显色剂溶液作空白溶液,在分光光度计 460 nm 处分别测定吸光度。以吸光度为 Y (AU),比色管中 NaN_3 浓度 (mg/L) 为 X 作 NaN_3 工作曲线。

1.4.2 制备试样溶液 废水样品用固体 NaOH 和 10% HNO_3 水溶液小心调节至中性,即为 NaN_3 试样溶液。在 25 mL 比色管中加入 2 mL FeCl_3 溶液,再准确加入 NaN_3 试样溶液数毫升(NaN_3 浓度大时加入体积量要小,必要时可以适当稀释减少 NaN_3 浓度后再取样; NaN_3 浓度小时可直接加试样溶液 23 mL),加水至 25 mL 刻度线,混匀,此时溶液 pH 值为 2 ~ 3,放置 5 min 即得试样溶液。

1.4.3 制备空白溶液 在 1 只 25 mL 比色管中加入 2 mL pH 值为 2 ~ 3 的 HNO_3 水溶液代替 FeCl_3 溶

液 其余操作步骤同 1.4.2 节 混匀 放置 5 min 即得空白溶液。

1.4.4 检测 NaN_3 含量 在分光光度计 460 nm 处检测 用空白溶液调零测定试样溶液的吸光度 由 NaN_3 工作曲线查得试样溶液中 NaN_3 含量 再根据稀释倍数计算出废水中 NaN_3 含量。

2 结果与讨论

由于废水组分较多 工作重点为如何避免干扰 建立专属性强的方法 同时操作步骤要尽量简单。

从图 1 可知 废水中至少含有 6 种成分 其中需定量的是 DIANP、 NaN_3 、DMSO。DIANP、 NaN_3 有严格的排放标准 故检测方法应进行线性、回收率和检测限的验证 而 DMSO 检测的目的是确定回收的时机 所以该方法仅需进行较高浓度时回收率的验证即可满足需求。用二极管阵列检测器对 DIANP、DMSO 分别进行扫描 最大吸收分别为 240 nm 和 230 nm 故选择这两个波长分别测定含量。

2.1 DIANP 线性范围、回收率和检出限实验

2.1.1 线性范围 分别准确称取 DIANP 参照品 用流动相配制不同浓度 DIANP 标准溶液 用 HPLC 检测 以峰面积 Y ($\mu\text{AU} \times \text{msec}$) 对 DIANP 标准溶液浓度 X (mg/L) 作线性回归 得到方程 $Y = 9.29 \times 10^{10} \times X + 2.12 \times 10^9$ ($n = 5$, $r = 0.9977$) 线性范围是 17 ~ 859 mg/L 线性良好。

2.1.2 回收率 准确称取 5 个 DIANP 标样 用少许甲醇稀释后 用生产线上不含 DIANP 的废水定容 配制成 5 个不同浓度的 DIANP 溶液分别测定 回收率分别为 100.0% , 97.8% , 98.7% , 100.9% , 99.0% 结果令人满意。

2.1.3 检出限 在选定的色谱条件下 当信噪比为 3 时进行测定 DIANP 的检出限为 1.5 mg/L 满足排放标准对检测方法的要求。

2.2 DMSO 回收率

准确称取 DMSO 加入不含 DMSO 的生产线废水 定容 配制 5 个 DMSO 水溶液分别测定 回收率分别为 101.2% , 101.9% , 100.7% , 98.2% , 99.2% 结果令人满意。

2.3 NaN_3 显色条件

N_3^- 和 Fe^{3+} 生成红色物质 废水中其它组分不干扰该反应 显色反应在 pH 2 ~ 3 范围效果好 pH < 2 不发生显色反应 pH > 3 会生成氧化铁沉淀而无法显色。本实验中由于加入了 2 mL pH 为 1 ~ 2 的 FeCl_3 显色剂(用 HNO_3 调节)而控制了显色时溶液 pH 为 2 ~ 3。用 NaN_3 浓度为 19.6 mg/L 显色反应溶液在 440 ~ 510 nm 每隔 10 nm 分别检测 最大

吸收波长为 460 nm。废水中由于含有 DMSO 等物质 本身颜色较深干扰吸光度的检测 故检测废水样品时需用未加显色剂的样品作为空白溶液以减少误差。

2.4 NaN_3 线性范围、回收率和检出限

2.4.1 线性范围 配制系列浓度的 NaN_3 显色溶液 检测吸光度 以吸光度为 Y (AU) 25 mL 比色管中 NaN_3 浓度 (mg/L) 为 X 进行线性回归 得到线性方程为 $Y = 0.0133X + 0.0095$ ($r = 0.9991$, $n = 5$) 利用线性方程可计算求得表观摩尔吸光系数为 901 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 线性范围是 5.7 ~ 57.0 mg/L 。

2.4.2 回收率 分别准确称取 NaN_3 用生产线上不含 NaN_3 的废水定容 配制成 5 个不同浓度的 NaN_3 溶液分别测定 回收率分别为 98.9% , 99.8% , 100.5% , 99.4% , 100.2% 结果令人满意。

2.4.3 检出限 称取 15.03 mg NaN_3 加不含 NaN_3 的生产线废水配制成浓度为 1.503 mg/L 的溶液 吸取 23 mL 在 25 mL 比色管中 再加入 2 mL FeCl_3 显色剂溶液为待测溶液 此时比色管中 NaN_3 的浓度为 1.4 mg/L 。按方法测定 待测溶液的吸光度为 0.019 说明样品中 NaN_3 检测限小于 1.5 mg/L 即达到排放标准对检测方法的要求。

3 结论

使用 HPLC 法和分光光度法对 DIANP 生产废水中的 DIANP、DMSO、 NaN_3 含量进行测定。该方法前处理简单、操作步骤少、过程快速、结果准确 按本方法分别检测废水中 DIANP、 NaN_3 的含量 能达到排放指标对检测方法的要求 用 HPLC 检测 DMSO 的含量能满足回收的需求。该方法已经应用于实际生产线废水的检测和治理 效果良好。

参考文献:

- [1] 王静刚 李俊贤 张玉清. 叠氮增塑剂研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料 2008 6(1): 10-19.
- [2] 姬月萍 李普瑞 汪伟 等. 含能增塑剂的研究现状及发展 [J]. 火炸药学报 2005 28(4): 45-51.
- [3] 孙亚斌 周集义. 含能增塑剂研究进展(续) [J]. 化学推进剂与高分子材料 2003(1): 5-8.
- [4] 李生华 庞思平 李小童 等. 多叠氮基三唑类高氮化合物的合成与晶体结构 [J]. 有机化学 2008 28(4): 727-731.
- [5] 姬月萍 兰英 李普瑞 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征 [J]. 火炸药学报 2008 31(3): 44-46.
- [6] 姬月萍 汪伟 丁峰 等. 双(1,3-二叠氮基-2-丙基)缩甲醛的合成与表征 [J]. 火炸药学报 2008 31(2): 86-88.

- [7] 韩涛,甘孝贤,邢颖,等. 3-叠氮甲基-3-乙氧杂环丁烷及其均聚物的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 72-75.
- [8] Hashemi Javad, Alizadeh Naader, Meghdadi Soraia, et al. 甲醇-水二元混合物中 Co(bpb) 与叠氮离子反应的动力学研究[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1239-1243.
- [9] 扈艳红,刘世领,全钦宇,等. 1,3-偶极环加成反应合成 1-(取代苄基)-1,2,3-三唑类化合物[J]. 有机化学, 2004, 24(10): 1228-1232.
- [10] 西安北方庆华电器(集团)有限责任. GB14470. 2—2002 兵器工业水污染物排放标准 火工药剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [11] 邵菊香,程新路,杨向东,等. 对一些叠氮化合物的叠氮自由基键离解能的计算[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2007, 35(1): 78-82.
- [12] 贾林,张皋,胡玲,等. ASE-HPLC 检测某型号球形发射药中的叠氮硝胺、硝化甘油、II 号中定剂的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(4): 222-225.
- [13] 赵建宏,李磊,武红旗,等. 高效液相色谱法测定叠氮磷酸二苯酯(DPPA)的含量[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(1): 21-23.
- [14] 周武超,王亚兵,曹国平. 分光光度法测定叠氮根含量的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(1): 62-65.
- [15] 张肇平,程玉华,梁禄,等. GBZ/T 160. 29—2004 工作场所空气有毒物质测定无机含氮化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [16] 姚超英. 离子色谱法测定沙坦类药物中的叠氮酸根[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2008, 35(3): 305-307.
- [17] 马桂兰,谈树苹. 后处理工艺中叠氮酸测定的离子色谱法[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(2): 218-221.
- [18] 胡晓敏,宋周虎,陈梅兰,等. 免试剂离子色谱法测定缙沙坦中叠氮化物和无机阴离子[J]. 中国药师, 2007, 10(7): 623-625.

(上接第 1276 页)

析。结果表明,该方法分离效率高、分析速度快、精密度和回收率高,为氰戊菊酯、马拉硫磷复配农药的检测提供了一种实用的方法,具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 许志辉,贺福生. 21% 增效氰马乳油气相色谱分析法[J]. 农药, 1992, 31(4): 26-27.
- [2] 朱国念,沈朵朵. 20% 菊·马乳油气相色谱快速分析[J]. 农药, 1992, 31(1): 24-25.
- [3] 吴蕊宁,王燕,李言,等. 复配农药制剂丙溴磷·毒死蜱的气相色谱同时分析方法研究[J]. 应用化工, 2010, 39(1): 122-123.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. HG 3284—2000 45% 马拉硫磷乳油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. GB 6695—1998 20% 氰戊菊酯乳油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [6] 钱坤,谭辉华,伍华英,等. 20% 烯啶醇·高效氯氰菊酯水乳剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2008, 47(7): 511-512.
- [7] 任汾香,蔡杵杵. 1.8% 辛菌胺醋酸盐水剂气相色谱分析[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 1098-1099.
- [3] Urszuka D, Warren C M. Solubility of sulfolane in selected organic solvents[J]. J Chem Eng Data, 1996, 41(2): 261-265.
- [4] M L Broide, T M Tominc, M D Saxowsky. Using phase transitions to investigate the effect of salts on protein interactions[J]. Phys Rev, 1996, E53: 6325-6335.
- [5] A McPherson. Current approaches to macromolecular crystallization[J]. Eur J Biochem, 1990, 189: 1-23.
- [6] 王静康. 化学工程手册 结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [7] 谈遵,丁绪淮. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [8] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria[M]. 2nd. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1986: 142-150.
- [9] Walas S M. 化工相平衡[M]. 韩世钧,译. 北京: 石油工业出版社, 1991.
- [10] Apelblat E, A Manzurola E. Solubilities of *o*-acetylsalicylic 3,5-dinitrosalicylic and *p*-toluicacid and magaesium-DL-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. Chem Thermodyn, 1999, 31: 85-91.