

Chemiluminescence Detection Technology  
of the Trace Amount Propellants  
in Water Environment.

# 水环境中微量推进剂 化学发光检测技术

吴婉娥 刘祥萱 著



化学工业出版社

Chemiluminescence Detection  
of the Trace Amount Propellants  
in Water Environment

# 水环境中微量推进剂 化学发光检测技术

吴婉娥 刘祥萱 著



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了推进剂的种类,水环境中推进剂污染的危害、来源及检测方法,化学发光基本原理、基本类型,常见的化学发光体系以及化学发光检测技术发展趋势;重点介绍作者多年来在水环境中微量推进剂分析检测的研究成果。本书既有基本理论,又有实际应用,可供与推进剂相关的环境监测、化学发光研究的高等学校学生和从事化学发光分析的科技人员和分析工作者使用,也可作为高等学校教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

水环境中微量推进剂化学发光检测技术/吴婉娥,刘祥  
萱著. —北京:化学工业出版社,2013.5

ISBN 978-7-122-16939-6

I. ①水… II. ①吴…②刘… III. ①化学发光-应用-环  
境监测-研究 IV. ①X832

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第067931号

---

责任编辑:左晨燕

文字编辑:汲永臻

责任校对:宋玮

装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张9 字数168千字 2013年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

近年随着航空航天和军事应用领域的迅猛发展,推进剂的质量分析、安全检测与评估、风险评价等问题日益受到重视。分析化学在现代科学技术的发展和推动下,正在发生深刻变革,不断涌现新的仪器分析法,液体推进剂质量的仪器分析法正逐步取代传统的化学分析法,色谱分析法、电化学分析法、光学分析法、核磁共振波谱法、质谱分析法等已部分进入液体推进剂质量分析领域。液体推进剂的大量使用,对环境的潜在危害不能小觑,特别是水环境中的推进剂,其污染特点是:范围广、浓度低、成分复杂,因此亟待发展水环境中微量推进剂的仪器检测方法。

化学发光分析法是近 30 年来发展起来的一种高灵敏度的微量及痕量分析法,具有系统性好、灵敏度高、选择性强、线性范围宽、仪器设备简单、易于实现在线、自动、连续检测、检测时间短等诸多技术优势,成为当今分析科学检测技术研究的热点技术之一。近年来,在改进和完善原有发光试剂和体系的同时,新发光试剂的合成、新体系的开发,与其他技术的联用,尤其是与高效分离技术(高效液相色谱、薄层色谱、液液萃取、毛细管电泳等)、流动注射技术进样技术的联用,更显示出化学发光分析快速、灵敏、简便等优点,也进一步拓宽了化学发光的应用范围,现在已广泛应用于矿物岩石分析、材料分析、环境监测、药物分析和临床分析等方面。

本书作者采用化学发光分析技术实现了水环境中微量偏二甲肼、无水肼、单推-3、亚硝酸盐和铝离子的快速测定,建立了化学发光检测新方法和新体系,解决了其他方法灵敏度低、线性范围窄的技术难题。本书以环境中微量推进剂污染检测为主线,以化学发光法为基础,突出化学发光技术的优势,突显军事应用特色。从化学发光法基础知识,到体系建立、技术应用、机理研究,结构简单明了,内容由浅入深。

全书分六章。第一章绪论,介绍了火箭推进剂的种类、推进剂废水来源及危害、水环境中微量推进剂的检测意义及检测技术;第二章介绍了化学发光检测基本

理论，包括基本概念、分类，化学发光机理、化学发光分析的基本原理以及动力学曲线，常见的化学发光体系，化学发光检测仪的基本结构、流动注射分析装置以及化学发光技术发展趋势；第三章至第六章是本书的重点，分别系统介绍了微量亚硝酸根（第三章）、偏二甲肼（第四章）、无水肼（第五章）、单推-3（第五章）、铝（第六章）的化学发光检测技术，着重介绍化学发光检测的基本原理，各种不同化学发光体系的动力学曲线、影响因素及条件优化研究，化学发光法的检测线性范围、检出限、可靠性以及化学发光机理。本书较系统地研究了化学发光检测技术在水环境中微量推进剂快速检测中的应用，特别在第三章中阐述了建立化学发光检测方法的基本思路、方法原理、机理研究采用的一般技术手段等，本书首次建立了亚硝酸盐、偏二甲肼、无水肼、单推-3、铝等推进剂的主要组分在水环境中的化学发光检测方法和检测体系，研究成果解决了国标法中线性范围窄、高浓度需稀释、低浓度需富集的难题。本书的出版旨在深入研究化学发光技术理论，推广化学发光-微量推进剂的检测技术，为使用推进剂的相关人员提供防护依据，为推进剂贮存、运输、转注、发射等场所的废水检测和排放、饮水质量安全及环境保护提供参考。本书的出版对于拓宽化学发光法的应用、建立快速的微量推进剂检测方法和技术，具有重要的学术价值，对军事阵地的推进剂污染检测具有重要的实用价值和参考意义。

本书材料主要来源于作者多年科研成果以及公开、尚未公开的研究成果。

本书的出版得到了第二炮兵工程大学“2110工程”经费支持和科技部的大力支持，在此表示衷心的感谢。

在本书的写作过程中得到了第二炮兵推进剂分析及油料化验中心主任王焯军教授的大力支持和帮助，从全书目录、结构系统设计、内容撰写等多处细节提出了宝贵意见和建议，在此表示诚挚的感谢！

参与本书撰写工作的还有王天生、张会坛、宋晓娜、任雷涛等同志，张泽洋、王天生、张会坛、刘欢、龚兴等同志参与了本书的部分实验工作，朱左明、宋晓娜参与了本书的校对工作，在此对他们的辛勤工作和劳动表示衷心的感谢！还要感谢贾瑛教授、张淑娟教授、杨梅枝教授、许国根教授等同仁的帮助和支持，感谢化学工业出版社在本书出版过程中的帮助和支持。

本书的写作过程中借鉴了部分书籍和论文的观点和结论，已在参考文献中标出，在此表示感谢！由于时间较为仓促，书中难免有疏漏和不妥之处，望各位同仁、专家教授多提宝贵意见！

作者于第二炮兵工程大学

2013年1月

# 目 录

<b>第一章</b>	<b>绪论</b> .....	<b>1</b>
第一节	火箭推进剂概述 .....	1
一、	硝基氧化剂 .....	1
二、	偏二甲胍 .....	2
三、	单推-3 .....	2
四、	无水肼 .....	2
五、	铝 .....	3
第二节	推进剂的毒性危害及废水来源 .....	3
一、	推进剂的毒性及危害 .....	3
二、	推进剂废水来源 .....	5
第三节	水环境中微量推进剂检测的意义 .....	5
第四节	水环境中微量推进剂的检测技术概况 .....	6
一、	亚硝酸盐检测技术 .....	6
二、	偏二甲胍及胍检测技术 .....	10
三、	铝检测技术 .....	12
	参考文献 .....	13
<b>第二章</b>	<b>化学发光检测基本理论</b> .....	<b>17</b>
第一节	化学发光基本原理 .....	18
一、	化学发光基本概念、分类及特点 .....	18
二、	化学发光分析基本理论 .....	19
第二节	常见化学发光体系 .....	22
一、	鲁米诺化学发光体系 .....	22

二、过氧草酸酯类化学发光体系	23
三、高锰酸钾化学发光体系	25
四、吡啶酯类化学发光体系	26
第三节 化学发光检测仪	28
一、化学发光仪的基本结构	28
二、流动注射分析装置	31
三、化学发光检测的灵敏度、检出限与选择性	36
第四节 化学发光检测技术的发展概况	37
参考文献	37

### **第三章 微量亚硝酸盐化学发光检测技术** 40

第一节 亚硝酸盐化学发光检测原理	40
第二节 溴酸钾-酸性铬蓝 K 化学发光体系	40
一、溴酸钾-酸性铬蓝 K 化学发光动力学	41
二、溴酸钾-酸性铬蓝 K 化学发光体系条件优化	42
三、化学发光反应机理	45
第三节 溴酸钾-酸性铬蓝 K 化学发光检测体系	49
一、溴酸钾-酸性铬蓝 K 化学发光动力学曲线	50
二、检测亚硝酸盐影响因素及条件优化	50
第四节 碘化钾-鲁米诺化学发光体系检测体系	52
第五节 化学发光体系检测亚硝酸盐方法及可靠性	53
一、溴酸钾-酸性铬蓝 K 检测亚硝酸盐的方法及可靠性	53
二、碘化钾-鲁米诺检测亚硝酸盐的方法及可靠性	54
参考文献	55

### **第四章 微量偏二甲胍化学发光检测技术** 56

第一节 偏二甲胍化学发光检测原理	56
第二节 溴酸钾-鲁米诺化学发光检测体系	57
一、溴酸钾-鲁米诺化学发光反应的动力学	58
二、检测偏二甲胍的影响因素及条件优化	59
第三节 高碘酸钾-鲁米诺化学发光检测体系	63
一、高碘酸钾-鲁米诺化学发光反应动力学	64
二、检测偏二甲胍的影响因素及条件优化	64
第四节 次氯酸钠-鲁米诺化学发光检测体系	68
一、次氯酸钠-鲁米诺化学发光反应动力学	68

二、检测偏二甲胂影响因素及条件优化·····	69
第五节 化学发光检测偏二甲胂方法及可靠性·····	73
一、溴酸钾-鲁米诺检测偏二甲胂的方法及可靠性·····	73
二、高碘酸钾-鲁米诺检测偏二甲胂方法及可靠性·····	74
三、次氯酸钠-鲁米诺检测偏二甲胂的方法及可靠性·····	76
第六节 化学发光检测偏二甲胂机理研究·····	77
一、溴酸钾-鲁米诺化学发光机理研究·····	77
二、高碘酸钾-鲁米诺化学发光机理研究·····	82
三、抑制化学发光反应的机理研究·····	86
第七节 三种不同检测体系比较·····	88
参考文献·····	89

## 第五章 微量胂或单推-3 化学发光检测技术 ····· 91

第一节 微量胂或单推-3 化学发光检测原理·····	91
第二节 溴酸钾-鲁米诺化学发光检测体系·····	91
一、溴酸钾-鲁米诺化学发光反应的动力学·····	92
二、检测单推-3 影响因素及条件优化·····	93
第三节 高碘酸钾-鲁米诺化学发光检测体系·····	97
一、高碘酸钾-鲁米诺-胂化学发光反应动力学·····	97
二、检测单推-3 影响因素及条件优化·····	98
第四节 高锰酸钾-鲁米诺化学发光检测体系·····	101
一、高锰酸钾-鲁米诺化学发光动力学·····	101
二、检测胂影响因素及条件优化·····	102
第五节 化学发光检测胂或单推-3 方法及可靠性·····	105
一、溴酸钾-鲁米诺检测单推-3 的方法及可靠性·····	105
二、高碘酸钾-鲁米诺检测单推-3 的方法及可靠性·····	106
三、高锰酸钾-鲁米诺检测胂的方法及可靠性·····	107
第六节 高锰酸钾-鲁米诺化学发光机理研究·····	108
一、荧光光谱·····	108
二、紫外光谱·····	108
三、高锰酸钾-鲁米诺体系反应机理·····	109
第七节 化学发光法检测微量胂类的比较·····	110
一、溴酸钾-鲁米诺体系检测不同胂类废水比较·····	110
二、高碘酸钾-鲁米诺体系检测不同胂类废水比较·····	111
三、高锰酸钾-鲁米诺检测不同胂类废水比较·····	112



参考文献 .....	113
<b>第六章 痕量铝化学发光检测技术 .....</b>	<b>115</b>
第一节 铝化学发光检测原理 .....	115
第二节 高碘酸钾-鲁米诺化学发光检测体系 .....	116
一、高碘酸钾-鲁米诺化学发光动力学曲线 .....	116
二、检测铝影响因素及条件优化 .....	117
第三节 过氧化氢-鲁米诺化学发光检测体系 .....	119
一、过氧化氢-鲁米诺-铝化学发光动力学曲线 .....	120
二、铝检测影响因素及条件优化 .....	120
第四节 高锰酸钾-钙黄绿素化学发光检测体系 .....	123
一、高锰酸钾-钙黄绿素化学发光动力学曲线 .....	123
二、铝检测影响因素及条件优化 .....	123
第五节 化学发光检测铝的方法及可靠性 .....	126
一、高碘酸钾-鲁米诺检测方法及其可靠性 .....	126
二、过氧化氢-鲁米诺检测方法及其可靠性 .....	127
三、高锰酸钾-钙黄绿素检测方法及其可靠性 .....	128
第六节 高锰酸钾-钙黄绿素化学发光机理 .....	128
第七节 三种化学发光法比较 .....	129
参考文献 .....	130
<b>结束语 .....</b>	<b>131</b>
<b>附录 主要实验仪器及试剂 .....</b>	<b>132</b>

# 第一章 绪 论

## 第一节 火箭推进剂概述

将导弹或航天器送至设定目标的高能物质称为推进剂，利用化学反应产生工质的推进称为化学推进。化学推进按照组分物理形态不同分为液体推进剂、固体推进剂、固液推进剂和液固推进剂。实际中主要使用的为液体推进剂和固体推进剂。

液体推进剂按照化学组分为单组元液体推进剂、双组元液体推进剂和三组元液体推进剂。常用的单组元液体推进剂如过氧化氢、肼、硝基甲烷等。双组元液体推进剂是由燃烧剂和氧化剂两个组元组成，常用的燃烧剂如肼、偏二甲肼、甲基肼、混肼等；常用的氧化剂如发烟硝酸、四氧化二氮、过氧化氢等；常用的双组元液体推进剂如四氧化二氮/偏二甲肼、四氧化二氮/混肼-50、发烟硝酸/偏二甲肼等。三组元液体推进剂即在双组元液体推进剂中加入第三种组分构成，如肼/铝/四氧化二氮、肼/铍/四氧化二氮等。

固体推进剂分为均质固体推进剂和复合固体推进剂。各组分间无相界面，兼有可燃和氧化元素的固体推进剂为均质固体推进剂，如硝化纤维（单基）、硝化甘油/硝化纤维（双基）、硝化甘油/硝化纤维/高氯酸铵/铝（改性双基）等。复合固体推进剂是以高聚物黏合剂为弹性基体，掺入高氯酸铵、金属燃料，如CTPB、HT-PB、NEPE固体推进剂等。下面分别介绍几种常用推进剂组分的物理、化学性质和安全性概况。

### 一、硝基氧化剂

液体推进剂中的硝基氧化剂包括红烟硝酸、四氧化二氮以及绿色四氧化二氮。

红烟硝酸是在硝酸中溶解一定质量的四氧化二氮，因其在空气中冒有强烈刺激性臭味的红棕色烟雾而得名。其热稳定性较好；红烟硝酸可以与碱性物质反应，放出大量热量并逸出大量四氧化二氮，四氧化二氮可以与碱性物质反应，产生有毒的亚硝酸盐；红烟硝酸具有强烈的氧化作用，一般物质与它接触均遭破坏；红烟硝酸

在常温下是很安全的，对冲击、压缩、摩擦、震动、枪击、雷管引爆等均不敏感。

四氧化二氮在一般环境温度下热稳定性较好，有良好的贮存性能。它是一种在空气中冒红棕色烟有强烈刺激臭味的红棕色腐蚀性液体，是四氧化二氮与二氧化氮的平衡混合物，与胺类、胍类、糠醇等接触能自燃；在空气中易吸收水分形成硝酸并放热；对金属的腐蚀性很小，可溶解在硝酸中形成红烟硝酸。

绿色四氧化二氮是在液体四氧化二氮中加入一定量的一氧化氮构成的混合氧化氮。它是强氧化剂，与偏二甲胍、无水胍、单推-3 燃料相遇即着火燃烧；可与氢氧化钠、碳酸钠作用生成硝酸盐、亚硝酸盐等；其中的一氧化氮能与空气中的氧起反应生成二氧化氮；与各种可燃物接触，均可着火；对机械撞击不敏感。

## 二、偏二甲胍

偏二甲胍 (unsymmetrical dimethyl hydrazine, 简称 UDMH)，是一种易燃、有毒、具有类似鱼腥臭味的无色液体；易挥发，具有吸湿性；能与水、酒精、汽油等完全互溶。偏二甲胍是弱碱性物质，其碱性比氨弱，比胍强；偏二甲胍可以和稀酸溶液、酸性气体发生中和反应生成盐；偏二甲胍蒸汽能被空气缓慢氧化；可与许多氧化剂如高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢等及其水溶液反应；许多化学反应中表现出的性质与氨和相应的胺相近。

## 三、单推-3

单推-3 (简称为 DT-3) 是我国研制的一种新型低冰点单组元推进剂，它是由胍、硝酸胍、水和氨四种组分按规定的配比所组成。其最大特点是冰点低，可在  $-30^{\circ}\text{C}$  下正常工作。它是一种具有类似氨臭味的有毒无色透明液体，吸湿性强，可溶于水、低级醇、氨等，但不溶于烃类、多元醇、卤代烃和其他有机溶剂。DT-3 是一种还原剂，能与许多氧化性物质如高锰酸钾、重铬酸钾、次氯酸钙 (漂白粉) 等溶液发生猛烈反应；与液氧、过氧化氢、硝基氧化剂、液氟、三氟化氯等强氧化剂接触能瞬间自燃；与某些金属如铬、铁、铜等及其合金或氧化物接触时发生分解甚至引起着火爆炸；暴露于空气会发生氧化；具有较氨稍弱的碱性，与各种无机酸反应生成盐。

## 四、无水胍

无水胍 ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )，是一种能量较高的可贮存燃料，可作为单组元推进剂使用，在航天领域主要应用于火箭的末修系统，在军事领域有着长期的使用历史。

无水胍是无色发烟液体，有氨的臭味；冰点偏高， $1.5^{\circ}\text{C}$  冬季易结冰；具有强腐蚀性，能溶于水、氨、脂肪胺等极性溶剂。它是一种强还原剂，能与许多氧化剂 (如高锰酸钾、次氯酸钙等) 的水溶液发生激烈反应；与液氧、过氧化氢、硝基氧

化剂、卤素等强氧化剂接触，瞬间自燃；与金属（如铁、铜等）及其合金与氧化物接触时，发生催化反应，放出大量热，并可能着火或爆炸；暴露于空气易发生氧化；胍具有比氨稍弱的碱性，与各种无机酸和有机酸作用生成盐。胍蒸气能与空气形成范围广阔的爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸。受热分解放出有毒的氧化氮烟气。燃烧时放出高热，可能发生爆炸。在空气中遇尘土、石棉、木材等疏松性物质以及过氧化氢或硝酸等氧化剂能自燃。与各种金属氧化物接触会自行分解燃烧。能腐蚀玻璃、橡胶、皮革、软木等。有碱性，能与无机酸化合生成盐。此外，胍对冲击、压缩、震动、摩擦、枪击和雷管引爆均不敏感。

## 五、铝

铝长期以来被看成是一种相对无害的元素被广泛使用，特别是各种类型的固体推进剂中均添加铝作为提高能量的基础组分，如丁羟推进剂、丁羧推进剂、镁铝富燃料推进剂、含硼富燃料推进剂等均含有毫米、微米级甚至超细铝粉。铝呈银白色，质软，有延展性。细铝粉易燃，有爆炸危险。铝易溶于强碱、强酸。高温下，可与氮、磷、硫等非金属元素化合，与卤素反应强烈。超细铝粉（ $<40\mu\text{m}$ ）用在固体推进剂中作燃烧剂。

## 第二节 推进剂的毒性危害及废水来源

目前部队使用的主要推进剂（组分）有：硝酸（红烟硝酸）、四氧化二氮、绿色四氧化二氮、偏二甲胍、无水胍、单推-3 以及固体推进剂中常用的铝等。下面分别介绍推进剂的毒性危害及废水来源。

### 一、推进剂的毒性及危害

#### （一）硝基氧化剂

硝基氧化剂属Ⅲ级中等毒性物质，主要通过呼吸道吸入导致中毒，对眼、鼻、咽喉有刺激作用，出现流泪、阵咳、黄痰、呕吐、呼吸困难、肺水肿等症状，严重时出现呼吸衰竭、神志不清、甚至昏迷、死亡等症。二氧化氮的嗅阈值为  $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ，地面水中二氧化氮最高允许浓度为  $1\text{mg}/\text{L}$ 。

硝基氧化剂废水的主要成分是硝酸盐、亚硝酸盐、硝酸等，特别是亚硝酸盐的危害更甚。硝酸盐在人体内可被还原为亚硝酸盐，亚硝酸盐与人体血液作用，形成高铁血红蛋白，从而使血液失去携氧功能，使人缺氧中毒，轻者头昏、心悸、呕吐、口唇青紫，重者神志不清、抽搐、呼吸急促，抢救不及时可危及生命。不仅如此，亚硝酸盐在人体内与仲胺类物质作用形成亚硝胺类物质，它在人体内达到一定剂量时是致癌、致畸、致突变的物质，可严重危害人体健康。

## (二) 偏二甲胍、无水胍和单推-3

偏二甲胍属Ⅲ级中等毒性物质，可以通过呼吸道、皮肤、消化道或伤口进入体内而引起全身中毒，对人体的中枢神经系统、肝脏、肾脏等造成不同程度的伤害。高浓度偏二甲胍蒸气对眼结合膜有刺激作用，出现流泪、灼烧感和结膜充血等。吸入高浓度偏二甲胍蒸气，出现鼻咽部烧灼感，呛咳、胸部紧迫、呼吸困难等症状，重者可出现肺水肿。偏二甲胍的蓄积毒性不大，但长期接触较高浓度偏二甲胍，会造成头昏、头痛、无力、倦怠、记忆力减退、多梦失眠、食欲减退、恶心呕吐、腹胀、轻度溶血性贫血、血色素降低等症状。脱离接触后，症状可以消失。偏二甲胍的致病机理是由于胍类物质的侵入而引起人体内维生素 B<sub>6</sub> 的单独缺乏而造成的。而在维生素 B<sub>6</sub> 缺乏时便可引起神经系统疾病，如出现铁粒红细胞贫血；其次还会引起消化系统疾病以及肝功能障碍。污水中偏二甲胍的量与污染源有直接关系。一般情况下，污水中偏二甲胍的含量为 50~200mg/L，而发射时所产生的污水中偏二甲胍的浓度波动较大，最低时为几毫克/升，最高时可达 2000~3000mg/L。地面水中最高允许浓度为 0.1mg/L，饮用水中最高允许浓度为 0.01mg/L，渔业水源中最高允许浓度为 0.06mg/L。

无水胍属Ⅲ级中等毒性物质，略高于偏二甲胍。吸入胍蒸气会出现头痛、头晕、恶心、呕吐、腹泻、眼及上呼吸道刺激等症状。吸入高浓度无水胍蒸气会迅速发生中枢神经系统症状，先兴奋，如躁动不安、强直性抽搐，然后很快进入抑制状态。口服中毒引起频繁恶心、呕吐、腹泻，后出现暂时性中枢性呼吸抑制、心律紊乱及中枢神经系统症状，可出现肝功能异常。液体可致眼及皮肤灼伤。长期接触可引起神经衰弱综合征、肝损害、皮肤损害。胍在空气中最大允许浓度为 0.5ppm (0.65mg/m<sup>3</sup>)，急性中毒浓度为 50~100ppm (65~130mg/m<sup>3</sup>)，应急暴露值 10min 为 30ppm (39mg/m<sup>3</sup>)，胍在地面水中的最高允许浓度为 0.02mg/L。

DT-3 属Ⅲ级中等毒性物质，DT-3 的毒性主要来源于胍。DT-3 可以通过呼吸道、皮肤、消化道或伤口进入人体内而引起中毒，由于 DT-3 不容易挥发且渗透力较强，因此通过皮肤吸收中毒的危险比经过呼吸道吸入中毒的危险要大些。长期接触 DT-3 的人员若不注意防护，会造成慢性中毒，其中主要症状是头昏、头痛、记忆力衰减、多梦、食欲减退、有时恶心。这些症状一般脱离接触经过几天休息即可消失。DT-3 对人体的危害主要是损伤肝功能、中枢神经和红细胞色素轻度下降。DT-3 液滴若溅入眼内会引起眼睛局部损伤，有发痒、灼烧感、流泪、结膜充血等症状，若冲洗及时，可引起结膜炎、角膜炎和角膜水肿等。DT-3 刺激皮肤，可引起皮炎或产生皮肤过敏反应，并能穿透皮肤引起中毒。

## (三) 铝

铝粉为 V 级毒性物质。铝及其化合物可经消化道和呼吸道进入人体，吸收率较低。

进入人体的铝可分布于体内各个器官，其中肝、肾、脾、脑和甲状腺蓄积较多。铝只能通过肾脏和肠道由尿和粪便排出。铝的急性中毒性很低。金属铝和不溶性铝化合物，经任何途径进入体内，一般不产生急性损害。溶于水中的铝可能随饮用水进入人体中，如果摄入过多（GB/T 5750.6—2006 标准中规定饮用水铝离子应 $<0.2\text{mg/L}$ ）容易造成慢性中毒，例如，会导致不同程度神经紊乱，老年性痴呆、唐氏综合征，扰乱磷的新陈代谢，导致骨内的病变等。铝的毒性涉及神经系统、骨骼和造血系统，尤其对神经中枢毒性很明显。目前，铝的生物中毒受到越来越多的关注。

## 二、推进剂废水来源

环境中微量推进剂污染主要是推进剂制造、贮存、运输、发射及燃烧、爆炸事故造成的。在固体推进剂制造、使用、贮存等过程中，铝以颗粒状粉尘或者溶解于水体中等方式进入人体，粉尘主要以三氧化二铝、金属铝、羟基铝等多种形态存在；而铝与水接触时，由于水中溶解氧、二氧化碳以及各种金属盐的综合作用，铝则慢慢以  $\text{Al}^{3+}$  或者羟基铝的形态溶解于水中。溶解于水中的铝离子易发生水解，其水解形态大致分为三类，单体羟基形态、聚合羟基形态和无定形氢氧化铝溶胶，其存在形态与水体的 pH 有关。当 pH 分别为 4.0、5.5 时，铝主要以  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  形态存在；pH=7 时，主要是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀物；而 pH $\geq 9$  时，主要以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子形式存在。

环境中微量液体推进剂来源于推进剂的生产、运输、加注、转注、试车、发射、管道洗消、泄漏事故、库房的跑冒滴漏等诸多过程，特别是在加注、转注过程中发生泄漏产生废水和废气；试车、发射、清洗贮罐、加转注设备时产生大量废水。硝基氧化剂由于腐蚀性强，造成贮箱、管道腐蚀，常伴有跑、冒、滴、漏发生；肼类燃料则对非金属材料有溶胀作用，造成法兰连接的密封、阀和泵的填函部位的密封不严出现泄漏，发动机试车、发射时，也会造成泄漏等，特别是液体推进剂都是易挥发性物质，泄漏将会对环境造成严重污染。

## 第三节 水环境中微量推进剂检测的意义

推进剂废水含有多种有毒物质，对大气、水及土壤等环境造成污染并对生态系统产生危害。特别是水环境中微量推进剂的污染，对操作人员的身体健康产生不同程度的毒性和危害，须引起各级相关部门足够的重视。

推进剂废水对周围环境和农作物及地下水源会产生不同程度的影响。

例如废水中的偏二甲肼，由于沸点低，蒸气压高，再加上分子扩散等作用，造成长期储存偏二甲肼废水的池子上部空间及环境中的空气中偏二甲肼富集，若长期活动于该环境中，空气中富集的偏二甲肼对人的中枢神经系统、消化系统、血液系

统造成不良影响。近年来,虽有偏二甲肼使实验动物致癌的报道,但尚没有得到流行病学调查结果确认。大量调查研究试验得知,偏二甲肼废水对农作物种子发芽无不良影响。用低浓度的偏二甲肼浇灌农作物可起到施肥的作用,对水稻生长有利。但若浓度偏高或偏二甲肼在空气中的浓度富集,会出现明显的不良影响。例如,大型火箭试车台周围的果树,由于偏二甲肼的散逸,产量明显减少,并出现群蜂死亡现象。使用偏二甲肼废水浇灌农作物时,水中的偏二甲肼除了被植物的根部部分吸收外,土壤颗粒的吸附和颗粒空隙间的空气氧化作用也是存在的。吸附作用较强的是有机质土和黏土。对于砂质土壤其渗透性较强。当地下水位较高时存在对地表层地下水的污染。一般地下井水的取水点比较深,土壤的吸附能力比较强,因此偏二甲肼对地下水源的影响较小。

推进剂废水具有量大,浓度变化范围宽的特点。大量统计数据表明,一般大型试车台每次试车产生的废水量为1000~2000t,废水中偏二甲肼含量为50~200mg/L;小型试车台每次试车产生废水10t左右,废水中偏二甲肼浓度为1500~2000mg/L;每次发射产生的废水量为300~600t,偏二甲肼浓度波动较大,几毫克/升至2000mg/L范围。

由此可见,寻找一种浓度范围宽、灵敏度高、快速的检测技术是当前十分紧迫的任务,也是当前推进剂废水检测的重要研究方向。

## 第四节 水环境中微量推进剂的检测技术概况

水环境中微量推进剂分析检测方法有:光度法、色谱法、电化学法、化学发光检测法、快速检测法等。在这些方法中有些已经建立了国标,如水中肼(GB 18062—2000)、偏二甲肼(GB 18063—2000)的测定,空气中肼(GB 18060—2000)、偏二甲肼(GB 18059—2000)、生活饮用水中铝(GB/T 5750.6—2006)、工业循环冷却水中铝(HG/T 3525—2011)的监测检验方法,环境空气中氮氧化物的测定(GB 15436—1995)等。这些方法各有优缺点,在环境中微量推进剂检测中发挥了重要作用。特别是化学发光检测技术,由于线性范围宽、灵敏度高、快速、易于实现自动检测,与流动注射联用时,具有实验重现性好、误差小等特点,成为微量推进剂检测中的非常重要的研究方向和方法之一。本节分别介绍亚硝酸盐、偏二甲肼和肼以及铝的检测技术概况。

### 一、亚硝酸盐检测技术

水中微量的亚硝酸盐的检测方法有光度法、色谱法、电化学法、快速检测法以及化学发光分析法等。光度法又有分光光度法、催化光度法、荧光光度法、流动注射分光光度法等。色谱法有液相色谱法、离子色谱法等。电化学法有伏安法、极谱

法等。

## (一) 光度法

### 1. 分光光度法

分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法，其投资小，操作简便，得到广泛应用。亚硝酸盐经典的化学分析方法是 Griess 分光光度法。其原理是：在一定酸度条件下，亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺反应生成重氮化合物，再与 *N*-(1-萘基)-乙二胺偶合，形成紫红色偶氮化合物，对 540nm 波长处的光具有最大吸收量。该方法成熟、重现性好、准确度高，但耗时，易受其他杂质干扰，所用试剂毒性较大、致癌性强，对环境和分析人员易造成危害，形成二次污染。

为了克服上述方法的局限性，许多分析工作者开发出了新的分光光度检测方法。李富兰等选择毒性小的 8-羟基喹啉作为偶氮试剂，在碱性条件下与重氮化合物偶合成橙红色染料，最大吸收波长为 500nm，亚硝酸盐含量在 0~0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内呈线性关系。Nagaraja 等采用 4-氨基-5-萘酚-2,7-二磺酸钠为偶合剂与重氮化合物反应，生成紫色染料，最大波长 560nm，亚硝酸盐线性范围为 0.1~1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，最低检测限为 0.0075 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，方法可用于环境和生物制品的微量亚硝酸盐测定。Cherian 等研究了在酸性条件下，亚硝酸根与对硝基苯胺反应生成重氮盐，再分别与乙氧基乙烯基马来酸酯和乙腈乙酸乙酯在碱性条件下反应生成有色染料，其最大吸收波长分别为 439nm 和 465nm，线性范围分别为 0.5~16mg/mL 和 0.2~18mg/mL，可用于水和土壤中亚硝酸根的测定。

### 2. 催化光度法

催化光度法是在常规的分光光度法的基础上发展起来的高灵敏度光度法。其原理是在酸性介质和氧化剂存在的条件下，亚硝酸根离子对氧化还原反应的催化作用，使反应体系中有有机染料或指示剂的吸光度降低，而吸光度的降低程度与亚硝酸根浓度之间存在定量关系，由此测得亚硝酸根的含量。常用的酸性介质为稀盐酸、稀硫酸和稀磷酸，氧化剂为溴酸钾、氯酸钾、高锰酸钾和过氧化氢等，其中溴酸钾应用范围最广。所用的有机染料主要是三苯甲烷类染料、偶氮染料、对氮染料和蒽醌类染料等。这类反应大多需要在加热条件下进行，且须对反应条件的控制较严格，稳定性有待提高。

Ardakani 等根据亚硝酸盐在酸性介质中能催化溴酸钾氧化亚甲基蓝褪色的反应，建立了在室温条件下测定痕量的亚硝酸盐的新方法。在最大吸收波长为 664nm 处，线性范围为 5.0~1000mg/mL，检出限为 3.6mg/mL，适用于水样、食品中亚硝酸根的测定。崔英等研究了盐酸介质中亚硝酸根对溴酸钾催化甲基红的氧化反应具有催化作用，建立了测定水中痕量亚硝酸根的催化动力学光度法。该法检出限为  $1.0 \times 10^{-7} \text{g}/\text{L}$ ，线性范围为  $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{g}/\text{L}$ ，用于废水中亚硝酸根的测定。刘秀萍等基于磷酸介质中的亚硝酸催化溴酸钾氧化甲苯胺蓝的褪色



反应，建立了在室温下光度法测定水中痕量亚硝酸根的方法。实验表明在 622nm 有最大吸收波长，线性范围为 0.01~0.12mg/L，检出限为  $4.8 \times 10^{-7}$  g/L。该方法应用于水样中亚硝酸根的测定。

### 3. 荧光光度法

荧光光度法测定亚硝酸盐是基于亚硝酸盐对于氧化还原反应的催化作用，使指示物质的荧光强度减弱或猝灭，且这种强度的减弱或猝灭在一定范围内与亚硝酸盐的浓度成线性关系，通过测定荧光强度的变化来测定亚硝酸根含量，具有取样量少、灵敏度高、线性范围宽等优点，但缺点是条件不易控制，干扰因素多。荧光光度法测定体系中指示物质通常为三苯甲烷碱性染料和醌亚胺类染料。周运友等运用在盐酸介质中 *N*-(1-萘基)-乙二胺 (NED) 可以与亚硝酸根反应，使荧光猝灭的现象，建立了一种荧光测定水中的亚硝酸根的新方法。在优化实验条件下，亚硝酸根在 1.07~214.0 $\mu$ g/L 范围内与 NED 的荧光猝灭强度呈线性关系，方法的检出限为 0.069 $\mu$ g/L。

### 4. 流动注射分光光度法

流动注射分光光度法是一种自动分析技术，具有分析速度快、准确度和精密度高、设备和操作简单等特点，在环境检测、食品检验、化学化工分析等方面有着广泛的应用。Burakham 等应用流动注射分析技术，以间苯三酚为显色剂，在波长为 312nm 处测定，建立流动注射分光光度法同时测定水体中亚硝酸盐和硝酸盐含量的方法。亚硝酸根和硝酸根线性范围分别为 0.03~0.30 $\mu$ g/mL 和 0.10~1.00 $\mu$ g/mL，检测限分别为 2.9ng/mL 和 2.3ng/mL，测定频率为 20 次/h，克服了手工操作繁琐、精密密度差等不足。龚正君等基于亚硝酸盐对氯酸钠与亚甲基蓝发生的褪色反应有催化作用，将流动注射技术与催化分光光度法有机结合建立了测定亚硝酸盐的方法，亚硝酸盐在 5~150 $\mu$ g/L 和 150~1000 $\mu$ g/L 范围内与吸光强度呈良好的线性关系，方法的检出限为 1 $\mu$ g/L。

## (二) 色谱法

### 1. 高效液相色谱法

高效液相色谱法具有高效、高速、高灵敏度、操作方便等优点。Zuo 等建立 RP-HPLC 和紫外检测器同时测定亚硝酸盐和硝酸盐含量。采用 C18 柱 (150mm $\times$ 2.00mm i. d.)，以 3.0mmol/L 氢氧化四丁基铵、2.0mmol/L 磷酸钠溶液和乙腈混合液为流动相，亚硝酸盐和硝酸盐的浓度线性范围分别为 5~100mg/mL 和 10~100mg/mL，检测限分别为 5mg/mL 和 10mg/mL。

### 2. 离子色谱法

离子色谱法是 20 世纪 70 年代中期发展起来的一项液相色谱技术，目前离子色谱已成为分析化学中发展较快的分析方法之一。Ito 等报道用离子色谱-紫外检测器联用技术来检测硝酸盐和亚硝酸盐含量，采用单片 ODS 柱，以 0.5mol/L NaCl 溶液作为流动相。该法检测迅速，共存离子对测定无干扰，具有良好的线性关系，相