

文章编号: 1006-9941(2017)09-0773-07

臭氧氧化对废水中 RDX 分光光度测试的影响因素

李 洁¹, 罗明亮², 唐绍明¹, 赵明莉¹, 徐瑞娟¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 四川大学化学学院, 四川 成都 610000)

摘 要: 为研究臭氧(O₃)氧化后废水中环三亚甲基三硝胺(RDX)分光光度测试的干扰因素,进行了一系列的探索性实验。借助秩和检验和 F 检验,估计了分光光度法和高效液相色谱法(HPLC)测定的 RDX 数据间的系统误差。对比了分光光度法和 HPLC 得到的 O₃氧化前后的废水及标准溶液中的 RDX 数据。用液相色谱-质谱联用(LC/MS)、气相色谱-质谱联用(GC/MS)检测了可能的干扰物质。分析引起 RDX 分光光度测试结果误判的原因。结果表明,在给定的显著性水平 $\alpha=0.05$ 下,两种方法测得的 RDX 数据间不存在系统误差。RDX 废水中的有机物质经 O₃氧化可产生甲醛,对分析结果产生干扰,但这部分甲醛可通过样品预处理进行有效去除。同时,O₃氧化不能将 RDX 彻底矿化,产生了低分子量的中间体,亚甲基二硝胺、二羟甲基硝胺以及 6-硝基-2,4,6-三氮杂-3,5-二氧-己醛等。其中,亚甲基二硝胺和二羟甲基硝胺等胺类中间产物可与浓硫酸发生类似 RDX 的分解反应生成甲醛,成为干扰 RDX 分光光度测量的直接影响因素。

关键词: O₃氧化; 环三亚甲基三硝胺(RDX); 分光光度法; 干扰

中图分类号: TJ55; O65

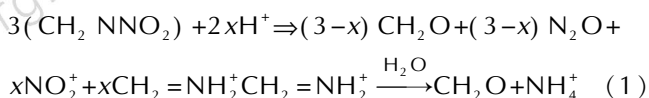
文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.013

1 引言

环三亚甲基三硝胺(RDX)具有爆轰性能优异、感度适中、安定性好等优点,在军事和民用方面得到广泛应用。随着其规模化生产及应用,会产生大量含 RDX 的有害废水,存在环境污染风险。RDX 具有致癌致畸性,世界各国对 RDX 的排放要求日趋严格,我国弹药装药行业对 RDX 废水的排放标准^[1]规定,RDX 排放浓度需小于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。目前,RDX 废水的治理方法主要包括物理吸附法^[2]、化学氧化法(如 O₃、Fenton等)^[3]及微生物法^[4]等。在废水处理中,准确的定量分析是考核处理效果、评判达标与否的重要依据。水质 RDX 测定标准包括分光光度法^[5]、气相色谱法^[6]和液相色谱法^[7]三种,其中分光光度法稳定性好、操作简便、所用试剂及仪器简单,并且测定下限($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)小于 RDX 排放指标,是 RDX 定量分析的主要手段。然而,工业生产中,采用分光光度法测量经 O₃氧化的 RDX 废水,所得的 RDX 数据与经气相

和液相色谱法得到的数据存在较大正偏差。定量分析结果不准造成的误判,会严重干扰正常的工艺运行。分光光度法测定 RDX 的基本原理是,在浓硫酸加热体系下,RDX 分解生成甲醛^[8](式(1)),而后甲醛与显色试剂乙酰丙酮氨发生 Hantzsch A 反应生成显色物质吡啶^[9]。测定过程中干扰可能来自废水样品中存在的甲醛或可发生类似甲醛 Hantzsch A 显色反应的共存物质;或废水样品中存在可与浓硫酸发生类似分解反应生成甲醛的干扰物质。



对于废水样品中共存物质的干扰,标准^[10]指出乙醛、丙醛、丁醛、丙烯醛等醛类物质在一定浓度范围内,均不干扰测定。王德宏等^[11]研究了废水样品中 36 种共存物质的可能干扰情况,结果表明在实验浓度范围内,典型离子、单质炸药、炸药原材料等均不干扰 RDX 的测定。从上述研究可看出,采用分光光度法测定 RDX,可有效避免大部分共存物质的干扰。对于可发生类似 RDX 酸解物质的干扰,研究表明毒鼠强(四亚甲基二砷四胺)可在硫酸作用下水解^[12],发生与 RDX 类似的反应而产生甲醛。肖鹤鸣^[13]的研究表明,伯硝胺化合物可在酸性条件下分解而生成甲醛。以上研究说明,部分胺类化合物可在硫酸加热体系下发生类似

收稿日期: 2017-03-24; 修回日期: 2017-05-09

作者简介: 李洁(1990-),女,研究实习员,主要从事特种水污染防治与监测研究。e-mail: li_jie@caep.cn

通信联系人: 徐瑞娟(1973-),女,研究员,主要从事有机质谱分析检测技术研究。e-mail: xuruijuan@caep.cn

RDX 的分解反应,生成甲醛。但是目前,还没有针对 O_3 氧化体系下 RDX 分光光度测试影响因素的研究报道,本研究采用液相色谱法和分光光度法对 RDX 废水及其标准溶液进行 O_3 氧化前后的对比测试,并通过 LC/MS 和 GC/MS 检测技术探索干扰成因,重点就废水样品中自身存在的甲醛及可在浓硫酸条件下分解产生甲醛的干扰物质进行研究。

2 试验部分

2.1 试剂与仪器

乙酸铵、硫酸亚铁铵、浓硫酸、冰乙酸、二硝基苯胂、无水硫酸钠均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;重铬酸钾、RDX、环四亚甲基四硝胺(HMX)均为标准物质,中国计量科学研究院;乙腈、甲酸、甲基叔丁基醚均为色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

LAMBDA35 型紫外可见光分光光度计,Perkin Elmer 公司;DR4000/U 型紫外可见光分光光度计,HACH 公司;Millipore Elix3 型纯水机;GCM2010 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;LMMS-IT-TOF 型液相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;LC-20AT 高效液相色谱,日本岛津公司;XS204 型分析天平,METTLER TOLEDO 公司;QHWZY-600 型臭氧发生器,泰兴高新环保设备有限公司。

2.2 实验用水

生产废水:30 L;RDX $2.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,化学需氧量(COD_{Cr}) $2450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,HMX $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

RDX 模拟废水:取 3 L 生产废水与 1 LRDX 标准贮备液($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)混合,待用。

RDX 标准溶液:以 3 L 超纯水稀释 1 LRDX 标准贮备液($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),待用。

2.3 样品分析测试方法

RDX 浓度采用分光光度法^[5]及液相色谱法^[7]测定; COD_{Cr} 采用重铬酸钾回流法^[14]测定;甲醛浓度采用二硝基苯胂衍生-高效液相色谱法^[15]测定。中间产物采用 GC/MS 和 LC/MS 检测,其中 GC/MS:(1)色谱条件:进样口温度:250 °C;色谱柱:DB-5(30 m ×

0.25 mm × 0.5 μm);程序升温:色谱柱初始温度 50 °C(保持 2 min),以 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升到 200 °C(保持 1 min),然后以 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升到 280 °C 保持 6 min;载气:高纯氦气(>99.999%),流量 $1.86 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测器温度:160 °C;传输线温度 250 °C;(2)质谱条件:离子源:EI,70 eV,200 °C;扫描范围:全扫描,50 ~ 450 amu。LC/MS:(1)色谱条件:色谱柱:Inertsil ODS C18 柱(250 mm × 4.6 μm);流动相:甲醇(0.2%甲酸铵):水(0.2%甲酸铵)=60:40,流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 40 °C,进样量 10 μL 。(2)质谱条件:离子源:ESI,放电电压 1600 V,负离子扫描;扫描范围:全扫描,50 ~ 400 amu,扫描速度 250 amu/s。

2.4 分析方法的系统误差研究

将 RDX 标准贮备液稀释不同倍数后,分别采用分光光度法和高效液相色谱法对样品进行测量,重复三次取平均值。采用化学计量统计学 F 检验和秩和检验,判断分析方法是否会对测得的数据引入系统误差。

2.5 废水样品中甲醛的干扰研究

取 3 ~ 4 L RDX 废水,用 10% 的 NaOH 调节 pH 值到 11.00,而后加入反应装置,开通 O_3 (O_3 浓度 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,流量 $8.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,下同)。在不同的氧化接触时间下,采用分光光度法及高效液相色谱法测试水样中的 RDX 浓度,并进行除甲醛预处理后的对比测试。同时,采用等量 RDX 标准溶液进行对比实验,实验条件及分析方法同上。

2.6 中间产物的干扰研究

取 3 ~ 4 L RDX 标准溶液,用 10% 的 NaOH 调节 pH 到 11.00,而后加入反应装置,开通 O_3 ,不同的氧化接触时间下,取样分析 COD 及 RDX。另对氧化接触时间为 0 min,40 min,120 min 的水样进行预处理后采用 GC/MS 和 LC/MS 定性检测 RDX 的氧化中间产物,解释中间产物可能的干扰途径。

3 结果与讨论

3.1 分析方法的系统误差

分别采用分光光度法和高效液相色谱法测定不同稀释倍数标准贮备液中的 RDX 浓度,实验结果见表 1。

表 1 分光光度法与高效液相色谱法测量 RDX 结果对比

Table 1 Comparison of RDX results measured by spectrophotometry and HPLC

serial number		1	2	3	4	5	6
dilution multiple of RDX stock solution		200	100	40	20	10	4
concentration of RDX	UV-Vis	0.10	0.21	0.49	0.98	2.13	5.19
/mg · L ⁻¹	HPLC	0.10	0.20	0.51	1.03	2.09	5.05

采用化学计量学统计公式^[16]结合表 1 数据计算可得,分光光度法和高效液相色谱法测得的两组数据的 $F=4.62$, $T=33.5$ 。若给定显著性水平 $\alpha=0.05$,则 $F=4.62 < F_{0.05, (5, 5)} = 5.05$, 可认为这两种测定方法具有相同的精密度;同时 $T=33.5$ 落于 $T_{0.05, 6} = 26 \sim 52$ 界值范围内,可认为分光光度法和液相色谱测得的结果

无系统性误差。从 F 检验和秩和检验结果可以看出,采用分光光度和液相色谱两种方法测量 RDX 时,不存在系统误差。

3.2 废水样品中甲醛的干扰研究

O_3 氧化过程中 RDX 浓度变化情况见表 2 和表 3。

表 2 O_3 氧化过程废水中的 RDX 浓度

Table 2 The concentration of RDX in wastewater during the oxidation of O_3 $mg \cdot L^{-1}$

oxidation time/min		0	10	20	40	80	120	180
with pretreatment	UV-Vis	7.54	7.87	8.48	8.25	8.20	8.00	7.19
	HPLC	7.50	7.44	7.21	7.07	6.90	6.58	5.80
	relative deviation/%	0.53	5.78	17.61	16.65	18.89	21.56	23.97
without pretreatment	UV-Vis	8.13	8.70	9.61	11.99	15.32	12.01	22.89
	HPLC	7.51	7.42	7.21	7.09	6.87	6.59	5.80
	relative deviation/%	8.26	17.25	33.29	69.11	123.00	82.25	294.65

Note: Relative deviation = $(C_{UV-Vis} - C_{HPLC}) / C_{HPLC} \times 100\%$.

表 3 O_3 氧化过程中标准溶液中的 RDX 浓度

Table 3 The concentration of RDX in the standard solution during the oxidation of O_3 $mg \cdot L^{-1}$

oxidation time/min		0	10	20	40	80	120	180
with pretreatment	UV-Vis	5.14	5.19	5.04	4.71	4.37	4.16	4.02
	HPLC	5.05	4.79	4.40	4.04	3.73	3.43	3.23
	relative deviation/%	1.78	8.37	14.56	16.67	17.12	21.33	24.36
without pretreatment	UV-Vis	5.19	5.47	5.29	4.91	4.60	4.34	4.18
	HPLC	5.06	4.79	4.39	4.04	3.72	3.44	3.21
	relative deviation/%	1.66	14.20	20.50	21.53	23.65	26.16	30.22

Note: Relative deviation = $(C_{UV-Vis} - C_{HPLC}) / C_{HPLC} \times 100\%$.

从表 2 可以看出,在 O_3 氧化前,采用分光光度法和液相色谱法测得废水样品中的 RDX 数据没有显著性差异。 O_3 氧化后,未进行除甲醛预处理的废水样品,采用分光光度法测得的数据出现明显的假阳性现象。 O_3 氧化 180 min 时,未进行除甲醛预处理的废水水样,经分光光度法测得的 RDX 数据几乎为液相色谱法的 3 倍。除甲醛后,相对偏差从 294.65% 降到 23.97%,说明 RDX 废水经 O_3 氧化生成甲醛。为探明甲醛来源,采用 RDX 标准溶液进行对比实验,结果见表 3。从表 3 可看出, O_3 氧化 180 min 时,除甲醛预处理前后,采用分光光度法和液相色谱法测得的 RDX 相对偏差分别为 30.22% 和 24.36%,说明 RDX 在 O_3 氧化过程中不产生甲醛。为验证这一结果,采用二硝基苯肼衍生-高效液相色谱法^[14]对 O_3 氧化后的 RDX 标准溶液水样进行分析,结果均未看到甲醛的特征峰。说明 O_3 氧化后废水水样中的甲醛来自于其他有机物的氧化分解,这部分甲醛可通过预处理措施进行

有效去除。但是, RDX 标准溶液经 O_3 氧化后,采用两种方法测得的 RDX 数据,仍存在一定偏差,说明 RDX 在 O_3 氧化过程中产生了干扰分光光度测量的物质。

3.3 中间产物的干扰研究

采用 O_3 氧化浓度为 $5.0 mg \cdot L^{-1}$ 的 RDX 标准溶液,并监测氧化过程中 RDX 和 COD 的浓度变化,结果如图 1 所示。

从图 1 可看出,在 O_3 氧化过程中, RDX 标准溶液中 COD 的去除率低于 RDX,并且随着氧化时间的增长,差异愈加明显。说明 O_3 不能将 RDX 彻底矿化,而产生了某些中间产物,并且这些中间产物的浓度随着氧化时间的增长而不断积累。Szecsoy 等^[17]采用 ^{14}C 同位素原子标记法研究原位 O_3 氧化法对 Pantex 工厂表层底泥中 RDX 的降解机理,也得到相似的结果,反应 12 h 后 RDX 浓度从 $30 mg \cdot L^{-1}$ 降到 $0.14 mg \cdot L^{-1}$,但其中仅有 36% 的 C 以 CO_2 的形式逸出,说明 RDX 未能完全矿化,而产生大量中间产物。

为定性检测中间产物的构成, 采用 GC/MS 和 LC/MS 对不同氧化时间的样品进行分析, 结果如图 2 ~ 图 5 所示。

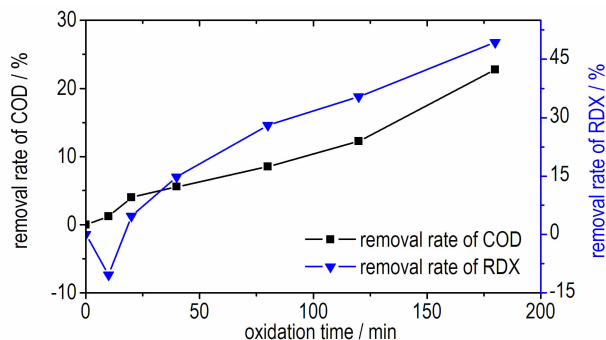


图 1 O_3 对 RDX、COD 的降解情况

Fig. 1 The degradation situation of RDX and COD during the oxidation of O_3

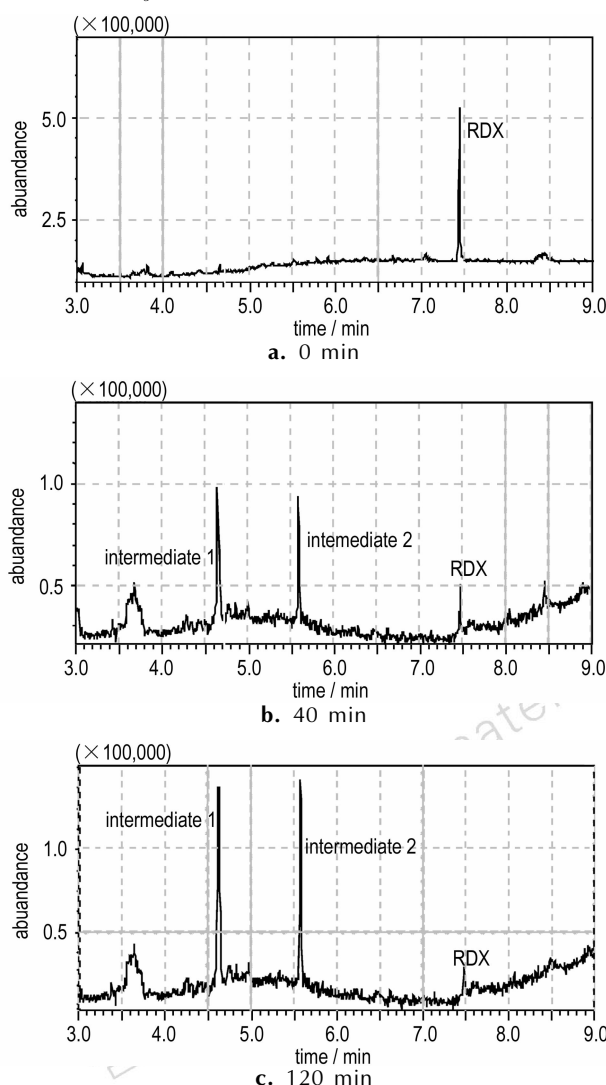
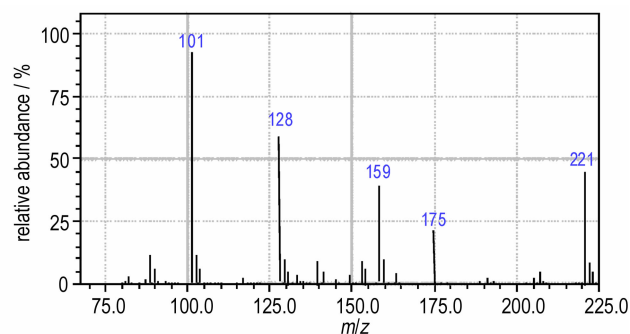
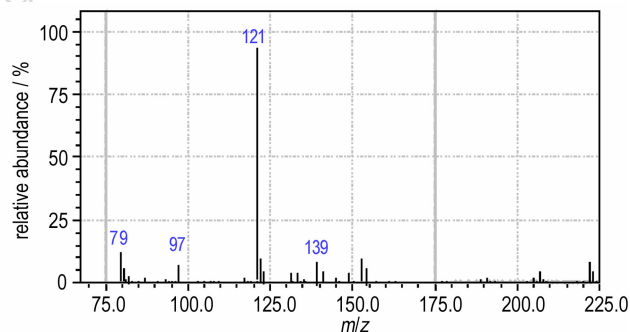


图 2 不同氧化时间下 RDX 标准溶液的 GC/MS 总离子图谱

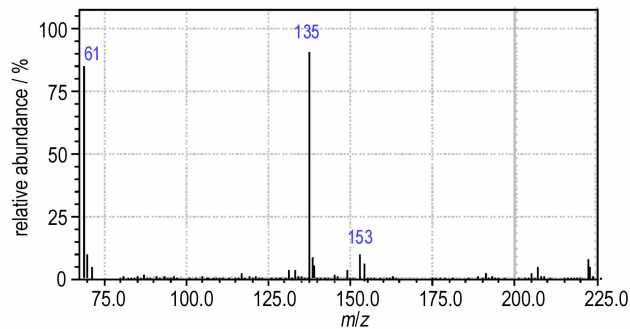
Fig. 2 The total ion spectra of GC/MS for the standard solution of RDX at various oxidation time



a. RDX



b. Intermediate 1



c. Intermediate 2

图 3 RDX 及两种中间产物的 GC/MS 质谱图

Fig. 3 The mass spectra of GC/MS for RDX and two intermediates

从图 2 可看出, RDX 经 O_3 氧化后产生两种较为明显的中间产物 ($t_R = 4.725$ min 和 5.605 min)。对图 2 中 RDX 及两种中间产物对应各峰进行质谱扫描得图 3, 图 3a 为 RDX ($t_R = 7.480$ min) 的质谱图, 谱图中最大质子数峰的 $m/z = 221$, 为 RDX 的分子离子峰, 对应 $[RDX-H]^-$, $m/z = 101, 128, 159, 175$ 为其碎片峰; 图 3b 为中间产物 1 ($t_R = 4.725$ min) 的质谱图, 谱图中最大质子数峰的 $m/z = 121$, 为二羟甲基硝胺 ($(HOCH_2)_2NNO_2$) 的分子离子峰, 对应 $[(HOCH_2)_2NNO_2-H]^-$, $m/z = 79, 97$ 为其碎片峰, Hawari^[18] 等采用厌氧微生物法降解 RDX 时检测到了同样的中间产物。图 3c 为中间产物 2 ($t_R = 5.605$ min)

的质谱图,谱图中最大质子数峰的 $m/z=135$,为亚甲基二硝酸 $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2$ 的分子离子峰,对应 $[\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2-\text{H}]^-$,而 $m/z=61$ 的峰对应其碎片峰— NHNO_2 。该结果与 Bose^[19] 等的结果具有一致性,Bier^[20] 等采用 Fenton 法处理 RDX 废水也获得了同样的中间产物。

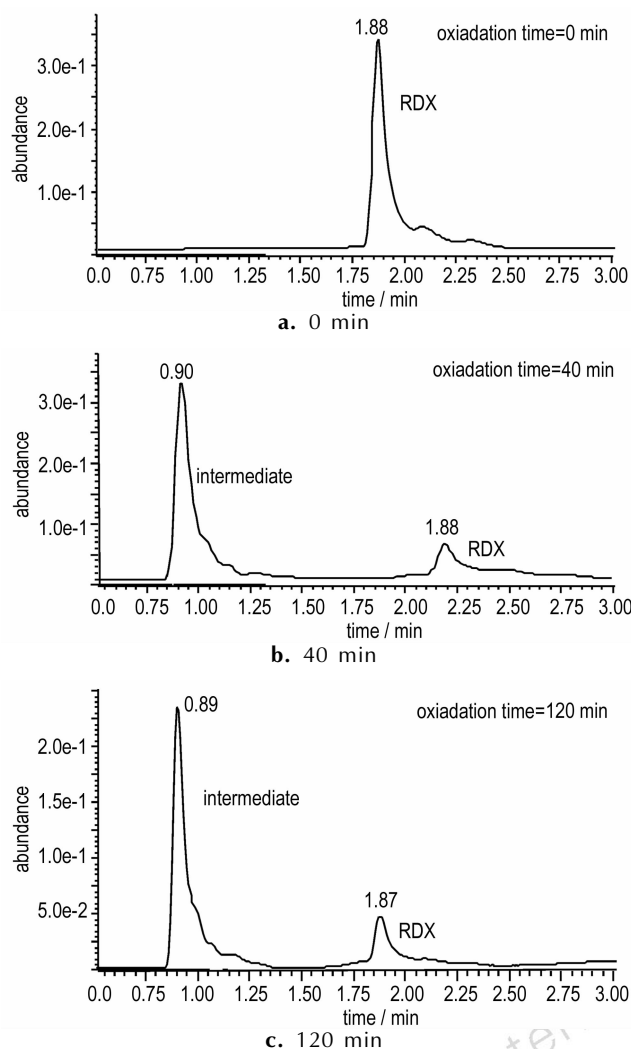


图4 不同氧化时间下 RDX 标准溶液的 LC/MS 色谱图

Fig.4 The chromatograms of LC/MS for the standard solution of RDX at various time

从图 4 LC/MS 色谱图可看出, $t_R=0.90$ min 处出现中间产物。对图 4 中 RDX 和中间产物对应各峰进行质谱扫描得图 5,图 5a 为 RDX ($t_R=1.88$ min) 质谱图,谱图中最大质子数峰的 $m/z=267$,为 RDX 的分子离子峰,对应 $[\text{RDX}+\text{COOH}]^-$, $m/z=92,147,174$ 为其碎片峰, $m/z=238$ 为其一水合分子离子峰,对应 $[\text{RDX}+\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^-$; 图 5b 为中间产物 ($t_R=0.90$ min) 质谱图,谱图中最大质子数的峰的 $m/z=221$,为 6-硝

基-2,4,6-三氮杂-3,5-二氧-己醛 ($\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_5$) 的分子离子峰,对应 $[\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_5+\text{COOH}]^-$,而 $m/z=147$ 的峰为其碎片峰, $m/z=193$ 可能对应 $[\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_5+\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^-$,该结果与 Adam 等^[21] 的结果具有一致性。Chen 等^[22] 的研究也证明 O_3 在氧化降解 RDX 过程中, $\cdot\text{OH}$ 主要攻击氨基氮,从而促进杂环的断开,生成醛类、胺类等有机中间产物。

RDX 在 O_3 氧化过程中产生的中间产物亚甲基二硝酸 ($\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2$) 和二羟甲基硝酸 ($(\text{HOCH}_2)_2\text{NNO}_2$),可在酸溶液中发生式(2)的反应^[10,23],产物在热硫酸体系中脱水生成甲醛,成为 RDX 分光光度测量的干扰因素。

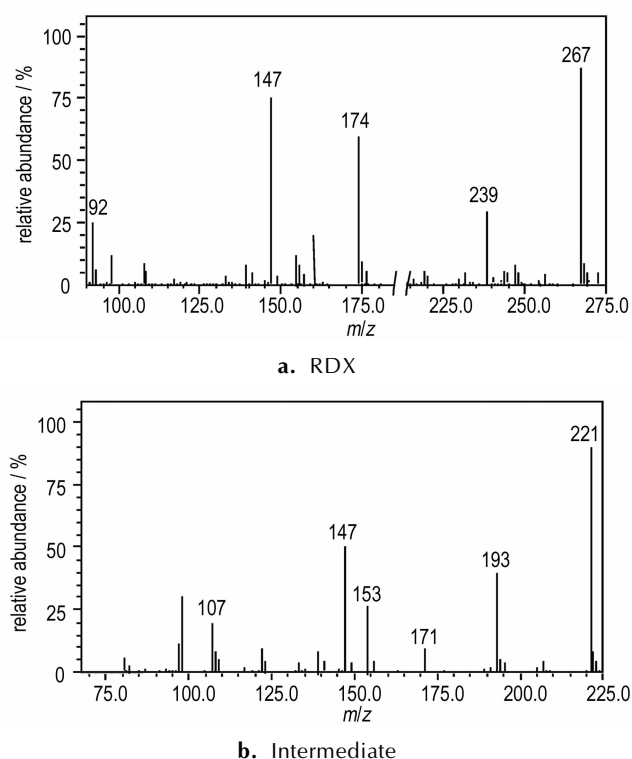
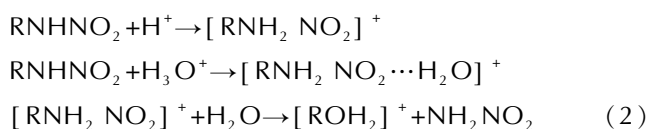


图5 RDX 及中间产物的 LC/MS 质谱图

Fig.5 The mass spectra of LC/MS for RDX and its intermediate



4 结 论

(1) 采用秩和检验和 F 检验,研究了分光光度法和高效液相色谱法测量 RDX 含量的系统误差,结果显示在给定的显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, $F=4.62 < F_{0.05, (5 \cdot 5)}=5.05$, $T=33.5$ 落于 $T_{0.05, 6}=26 \sim 52$ 界值

范围内,表明分光光度和液相色谱法测得的结果无系统性误差。

(2) 采用分光光度法和液相色谱法对 RDX 废水水样和 RDX 标准溶液进行对比测试,结果表明 RDX 废水中的有机物质经 O_3 氧化分解生成甲醛,若不进行预处理,经分光光度法测得的 RDX 数据可达液相色谱法的 3 倍。

(3) 对比测试 RDX 标准溶液在 O_3 氧化中 COD 和 RDX 含量的变化情况,结果表明 O_3 不能将 RDX 彻底矿化,而产生某些中间产物,并且这些产物在 O_3 氧化过程中发生积累。

(4) 借助 GC/MS 和 LC/MS 分析得出中间产物为二羟甲基硝胺、亚甲基二硝胺及 6-硝基-2, 4, 6-三氮杂-3, 5-二氧-己醛等。根据中间产物的化学结构,结合前人的研究成果,分析得出二羟甲基硝胺和亚甲基二硝胺可与浓硫酸发生类似 RDX 的分解反应产生甲醛,从而给分光光度的测量带来假阳性干扰。

参考文献:

- [1] GB 14470.3-2011. 弹药装药行业水污染物排放标准[S]. 中华人民共和国国家标准.
GB 14470.3-2011. Effluent standards of water pollutants for ammunition loading industry[S]. National Standard of the People's Republic of China.
- [2] 黄文凤, 赵君科, 黄明万. TNT-RDX 混合废水处理的实验研究——生物-吸附法[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 49-53.
HUANG Wen-feng, ZHAO Jun-ke, HUANG Ming-wan. Experimental research on TNT-RDX wastage treatment -biodegradation and absorption [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 1998, 6(2): 49-53.
- [3] 吴耀国, 焦剑, 赵大为, 等. 炸药废水处理的高级氧化技术[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 166-169.
WU Yao-guo, JIAO Jian, ZHAO Da-wei, et al. Advanced oxidation process for treatment of wastewater contaminated by explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 166-169.
- [4] CHEN Yong, HONG Lei, HAN Wei-qing, et al. Reduction in the acute toxicity of explosive wastewater containing toxic nitroaromatic compounds by a nanoscale zerovalent iron pretreatment process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1256-1262.
- [5] GB/T 13900-1992. 水质 黑索今的测定 分光光度法[S]. 中华人民共和国国家标准.
GB/T 13900-1992. Water quality-determination of RDX-Spectrophotometry[S]. National Standard of the People's Republic of China.
- [6] HJ 600-2011. 水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法[S]. 中华人民共和国国家环境保护标准.
HJ 600-2011. Water quality-determination of TNT, RDX, DNT-Gas chromatography [S]. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China.
- [7] ZWB 329-2010. 水中梯恩梯和黑索今的测定 高压液相色谱法[S]. 中国工程物理研究院标准.
ZWB 329-2010. Water quality-Determination of TNT and RDX-High pressure liquid chromatography [S]. Standard of China Academy of Engineering Physics.
- [8] Simecek J. Decomposition of nitrosamines and nitramines in protogenic solvents[J]. *Chem Prum*, 1957, 51: 1323-1699.
- [9] 吴鑫德, 刘劭刚, 梁逸曾, 等. 乙酰丙酮法测定甲醛反应的产物[J]. 分析化学研究简报, 2002, 30(12): 1463-1465.
WU Xin-de, LIU Shao-gang, LIANG Yi-chen, et al. Study on the product for the determination of formaldehyde with acetylacetone [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(12): 1463-1465.
- [10] HJ 601-2011. 《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》[S]. 中华人民共和国国家环境保护标准.
HJ 601-2011. Water quality-determination of formaldehyde-acetylacetone spectrophotometric method[S]. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China.
- [11] 王德宏, 李雅卿. 分光光度法测定水和废水中的黑索今[J]. 环境化学, 1987, 6(6): 43-46.
WANG De-hong, LI Ya-qing. Spectrophotometric determination of trimethylene-trinitramine (RDX) with acetylacetone in water and wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 1987, 6(6): 43-46.
- [12] 刘绍刚. Hantzsch 反应在卫生分析化学中的应用研究[D]. 中南大学, 2004.
LIU Shao-gang. The application of Hantzsch reaction in hygienic analytical chemistry[D]. Central South University, 2004.
- [13] 肖鹤鸣, 李宇敏, 李永富. 伯硝胺催化分解动力学的理论研究[J]. 化学学报, 1995, 53: 438-443.
XIAO He-ming, LI Yu-min, LI Yong-fu. The theoretical study on the acid-catalysed decomposition dynamics of primary nitramines [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1995, 53: 438-443.
- [14] GB/T 11914-1989. 水质化学需氧量测定 重铬酸盐法[S]. 中华人民共和国国家标准.
GB/T 11914-1989. Water quality-determination of the chemical oxygen demand-dichromate method[S]. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China.
- [15] 刘秀玲, 张武畏, 隋国强, 等. 高效液相色谱法测定水性酚醛树脂中残留的甲醛和苯酚[J]. 色谱, 2007, 25(4): 562-564.
LIU Xiu-ling, ZHANG Wu-wei, SUI Guo-qiang, et al. Determination of phenol and formaldehyde in resol resins by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2007, 25(4): 562-564.
- [16] 许禄, 邵学广. 化学计量学方法[M]. 科学出版社, 北京, 2004: 12-16.
XU Lu, SHAO Xue-guang. Methods of chemometrics[M]. Science Press, Beijing, 2004: 12-16.
- [17] Szecssy J J, Fruchter M A, McKinley C T, et al. Feasibility of in situ redox manipulation of subsurface sediments for RDX remediation at Pantex [R]. Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-13746, 2001, Richland, Washington.
- [18] Hawari J, Halasz A, Sheremata T, et al. Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge[J]. *Applied Environmental Microbiological*, 2000, 66(6): 2652-2657.
- [19] Bose P, Glaze W H, Maddox D S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: II Organic by-products[J]. *Water Research*, 1998, 32(4): 1005-1018.
- [20] Bier E L, Sing H J, Li Z M, et al. Remediating hexahydro-1, 3,

- 5-trinitro-1, 2, 5-triazine contaminated water and soil by Fenton oxidation[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(6): 1078–1084.
- [21] Michael Adam, Steve Comfort, Daniel Snow, et al. Evaluating ozone as a remedial treatment for removing RDX from unsaturated soils[J]. *J Environ Eng*, 2006, 132(12): 1580–1588.
- [22] CHEN Wei-ren, WU Chang-long, Michael S, et al. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2008, 42(1–2): 137–144.
- [23] Barrott J, Denton I N, Lamberton A H. Nitramines and nitramides. Part IV. The acid-catalysed decomposition of primary nitramines[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1974, 407(1): 1998–2005.

Factors Affecting the Spectrophotometric Determination of RDX in Wastewater by the Oxidation of Ozone

LI Jie¹, LUO Ming-liang², TANG Shao-ming¹, ZHAO Ming-li¹, XU Rui-juan¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. The Chemistry Institute of Sichuan University, Chengdu 610000, China)

Abstract: To investigate the interference factors affecting the spectrophotometric determination of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) in wastewater following the oxidation of ozone (O_3), a series of exploring experiments were carried out. With the help of the Rank sum test and F test, the system error between the RDX data determined by spectrophotometry and high performance liquid chromatography (HPLC) was estimated. RDX data in wastewater and standard solution before and after oxidation of O_3 obtained by spectrophotometry and HPLC were compared. The possible interfering substances were detected by liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The cause of misjudging the spectrophotometric results of RDX was analysed. Results show that the systematic error does not exist between the RDX data determined by two test methods under the given significance level $\alpha=0.05$. The organic substances in wastewater of RDX are oxidized by O_3 to produce formaldehyde, which interferes with the analysis results, but this part of formaldehyde can be effectively removed by sample pretreatment. At the same time, RDX can not be completely mineralized during the oxidation of O_3 , producing low-molecular-weight intermediates, methylenedinitramine, dihydroxy-nitramine and 6-nitro-2,4,6-triaza-3,5-dioxo-hexanal and so on. Among them, the decomposition reaction of methylenedinitramine, dihydroxy-nitramine and other amine-intermediates can occur similar to RDX with concentrated sulfuric acid, formaldehyde formed by the reaction becomes the direct interfering factors of interfering the determination of RDX by spectrophotometry.

Key words: ozone oxidation; cyclotrimethylene trinitramine; spectrophotometry; interference

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.013