

◆ 研究与开发 ◆

2,6-二氯苯并噁唑生产废水中氨氮的检测研究

王建忠

(海正化工南通有限公司 江苏南通 226400)

摘要:以2-巯基-6-氯苯并噁唑和固体光气为起始原料,DMF为催化剂,在甲苯溶液中合成2,6-二氯苯并噁唑,反应尾气用10%液碱吸收。分别用稀释法、絮凝沉淀法、蒸馏法对尾气吸收废水进行预处理,然后再用纳氏分光光度法检测水样的氨氮浓度。结果表明,絮凝沉淀法能有效屏蔽2,6-二氯苯并噁唑尾气吸收废水中硫化物对氨氮检测的干扰,氨氮检测快捷准确。

关键词:2,6-二氯苯并噁唑;氨氮检测;纳氏分光光度法;硫化物

中图分类号:X 786 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.04.008

Study on the Detection of Ammonia Nitrogen in Production Wastewater of 2,6-Dichlorobenzoxazole

Wang Jian-zhong

(Nantong Hisun Chemical Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226400, China)

Abstract: Using 2-mercapto-6-chlorobenzoxazole and triphosgene as starting materials, 2,6-dichlorobenzoxazole was synthesized in a toluene solution with DMF as a catalyst, the exhaust gas was absorbed with 10% NaOH solution. The water samples were pretreated by dilution method, flocculation precipitation method and distillation method, and then the ammonia nitrogen of the water samples was detected by Nessler's reagent spectrophotometry. The results show that flocculation precipitation method could effectively block the interference of sulfides in the production of 2,6-dichlorophenoxazole to the determination of ammonia nitrogen and make the detection data more accurate.

Key words: 2,6-dichlorobenzoxazole; ammonia nitrogen detection; Nessler's reagent spectrophotometry; sulphide

氨氮是指水中以游离氨(NH₃)和铵离子(NH₄⁺)形式存在的氮。水体中氨氮含量过高,可导致水体富营养化现象,由此引发的赤潮或绿潮成为水体的主要耗氧污染物,对鱼类、虾类、水母等水生生物产生毒害^[1-4]。根据我国环保政策要求,化学合成类制药企业其污水总排放口氨氮含量不得高于25 mg/L^[5],因此在合成药生产中,对工业排放废水中氨氮浓度的检测显得尤为重要。2,6-二氯苯并噁唑是除草剂精噁唑禾草灵的重要中间体,市场需求日益扩大^[6-7],开发快速测定其尾气吸收废水中氨氮的方法,以提高其生产效率。本研究以2-巯基-6-氯苯并噁唑和固体光气为起始原料,DMF为催化剂,在甲苯溶液中合成2,6-二氯苯并噁唑^[8],2,6-二氯苯并噁唑合成路线见图1。分别用稀释法、絮凝沉淀法、蒸馏法对其生

产过程中的尾气吸收废水进行预处理,然后再用纳氏分光光度法检测水样的氨氮浓度,以期快速测定2,6-二氯苯并噁唑生产废水中的氨氮提供参考。

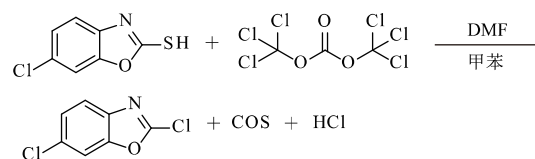


图1 2,6-二氯苯并噁唑合成路线

1 试验方法

1.1 仪器与试剂

GC-2014气相色谱仪(日本岛津公司),紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司),

收稿日期:2019-01-04

作者简介:王建忠(1982—),男,硕士,工程师,从事农药及精细化工中间体合成技术研究。E-mail: wangjianzhong@hisunchem.com

EU-K1-10TY超纯水机(南京欧铠环境科技有限公司)。

2-巯基-6-氯苯并噁唑、固体光气(99%)、甲苯均为工业级,氨氮标准溶液(500 mg/L,国家标物研究所),超纯水,其他原料和试剂均为市售分析纯。

纳氏试剂配置:称取16.0 g氢氧化钠溶于50 mL水中,冷却至室温。称取7.0 g碘化钾和10.0 g碘化汞溶于水中,然后将此溶液在搅拌下缓慢加入到50 mL氢氧化钠溶液中,再用水稀释至100 mL,得纳氏试剂,贮存于聚乙烯瓶,暗处密封保存。

酒石酸钾钠溶液配置:称取50.0 g酒石酸钾钠和1.0 g氢氧化钠室温下溶于100 mL水中,溶液加热煮沸蒸发至60 mL时,冷却定容至100 mL,得到酒石酸钾钠溶液。

1.2 2,6-二氯苯并噁唑的合成

在250 mL烧瓶中加入无水甲苯120 mL,投加50.4 g固体光气,在室温下搅拌0.5 h,充分溶解后转入恒压滴液漏斗。在500 mL四口烧瓶中加入200 mL甲苯、80 g(折百)2-巯基-6-氯苯并噁唑和1.9 g DMF搅拌混合后,调节温度至55℃,开始滴加恒压滴液漏斗中的固体光气甲苯溶液,控温在55~60℃,滴加4 h,反应产生的尾气用550 g 10%的液碱吸收,反应完成后检测吸收液中的氨氮含量。滴完后在60℃保温2 h,反应液冷却至40℃以下转移至分液漏斗中,静置分去下层焦油得到外观为黄色液体的2,6-二氯苯并噁唑甲苯液340 g,取样测2,6-二氯苯并噁唑定量含量23.4%,收率98.2%。

1.3 水样预处理

稀释法预处理:取2 mL尾气吸收废水用超纯水分别稀释至25倍、50倍,用4.5 μm滤膜过滤。絮凝沉淀法预处理:取尾气吸收废水100 mL,加入10 mL 50 g/L ZnAc-NaAc溶液和1 g活性炭充分搅拌10 min后用4.5 μm滤膜过滤。蒸馏法预处理:具体方法参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)^[9]。

1.4 氨氮测定

分别取适量经预处理后的水样,用纳氏试剂分光光度法直接测定,同步空白试样进行校正,具体方法参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方法的测试数据比较

处理后的水样,分别用纳氏试剂分光光度法直

接测定,每个样品平行测定4次,结果见表1。

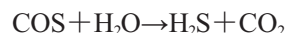
表1 稀释法、絮凝沉淀法、蒸馏法对氨氮的处理结果

序号	氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)			
	稀释法(25倍)	稀释法(50倍)	絮凝沉淀法	蒸馏法
1	4 800	4 820	6.4	6.3
2	4 790	4 770	6.2	6.2
3	4 780	4 800	6.3	6.1
4	4 785	4 805	6.4	6.1

由表1可知,由于受到硫化物的干扰,2,6-二氯苯并噁唑生产废水稀释法(25倍)和稀释法(50倍)处理,其氨氮质量浓度明显高于蒸馏法质量浓度。经絮凝沉淀法预处理后的样品其氨氮质量浓度与蒸馏法基本相同,通常蒸馏法被认为是最能反应氨氮真实情况的检测方法。因此,絮凝沉淀法既能反应氨氮质量浓度的真实情况,操作也简单快捷,检测2,6-二氯苯并噁唑生产废水中氨氮质量浓度的首选方法。

2.2 不同预处理方法检测结果分析

DMF是2,6-二氯苯并噁唑合成过程中的催化剂,在高温条件下会少量发生分解生成二甲胺,二甲胺进入尾气吸收系统可能会导致生产废水中氨氮质量浓度偏高,但DMF作为催化剂其在反应过程中的分解量很少。同时,在2,6-二氯苯并噁唑的生产过程中产生COS气体,COS遇液碱后发生反应,导致废水中有大量硫化物生成,反应方程式见下式。



硫化物与纳氏试剂反应后,生成黄色化合物,与氨氮同纳氏试剂反应生成的棕黄色产物相似,在420 nm波长下有较强的吸收,严重干扰了水样中氨氮的准确测定。

3 结论

合成药生产中,检测2,6-二氯苯并噁唑尾气吸收废水中的氨氮质量浓度时,采用絮凝沉淀法能有效屏蔽尾气吸收废水中硫化物对氨氮检测的干扰,氨氮检测结果较直接稀释法和蒸馏法更准确,操作更快捷。

参考文献

- [1] 曹伏君,陈思,梁华芳,等.氨氮和亚硝酸盐对龙虎斑的急性毒性研究[J].水产科技情报,2018,45(5):259-262.
- [2] 葛建龙,孟乾,陈四清,等.氨氮对海月水母钵状体和碟状体的急性及慢性毒性作用[J].海洋与湖沼,2018,49(4):809-814.

(下转第31页)

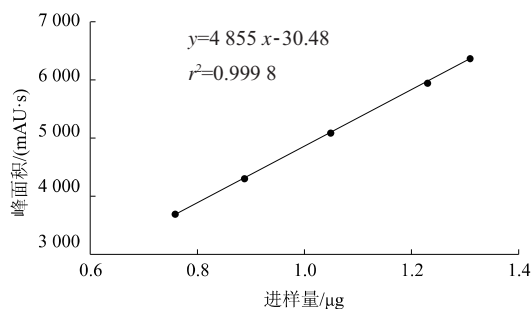


图4 丙炔氟草胺线性关系图

敌草隆线性方程为 $y = 2220.6x + 154.39$,

$r^2 = 0.9993$ 。丙炔氟草胺线性方程为 $y = 4855x - 30.48$, $r^2 = 0.9998$ 。该方法在测定范围内线性相关性很好。

2.4 方法的精密度

从同一个25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,试验结果见表1。由表1可知,敌草隆质量分数为18.08%,标准偏差为0.039,变异系数为0.22%。丙炔氟草胺质量分数为7.29%,标准偏差为0.038,变异系数为0.52%。该方法的精密度能满足定量分析要求。

表1 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂精密度测定

有效成分	1	2	3	4	5	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
敌草隆	18.05	18.09	18.04	18.11	18.13	18.08	0.039	0.22
丙炔氟草胺	7.24	7.31	7.27	7.29	7.34	7.29	0.038	0.52

2.5 方法的准确度

在已知含量的25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中加入一定量的敌草隆、丙炔氟草胺标样,在上述液相色谱操作条件下进行测定,并计算回收率。回收率测定结果见表2。

表2 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂回收率测定

有效成分	序号	理论值/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
敌草隆	1	17.2	17.1	99.4	99.6
	2	18.7	18.6	99.5	
	3	19.1	19.0	99.5	
	4	20.2	20.2	100.0	
	5	22.6	22.5	99.6	
丙炔氟草胺	1	28.3	28.2	99.6	99.7
	2	29.2	29.1	99.7	
	3	30.3	30.3	100.0	
	4	31.8	31.6	99.4	
	5	32.7	32.6	99.7	

3 结论

本文采用高效液相色谱法同时测定25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中有效成分质量分数。本方法准确度和精密度高,线性关系良好,简便、快速,

是25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂可行的分析方法。

参考文献

- [1] 冯立志,金杰,潘金菊,等. 噻苯隆和敌草隆在棉花中的残留消解动态及残留量[J]. 现代农药, 2017, 16(4): 35-38.
- [2] 钱训,郭翠娟,王莉,等. 12%噻苯·敌草隆可分散油悬浮剂液相色谱分析[J]. 现代农药, 2016, 15(4): 25-27.
- [3] 于春红,王凤潮. 敌草隆的合成方法改进[J]. 现代农药, 2013, 12(2): 25-26; 31.
- [4] 李向梅,付艳芳,周建科. 液相色谱法测定水中苯胺类除草剂[J]. 现代农药, 2013, 12(1): 37-39; 43.
- [5] 刘峙嵘,邹翔,王长福,等. 敌草隆在水稻秸秆腐解过程中的降解行为[J]. 农药, 2015, 54(10): 752-754.
- [6] 潘静,徐妍,马超,等. 37%丙炔氟·丙草乳剂的气相色谱分析[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 43-45.
- [7] 黄华树. 丙炔氟草胺述评[J]. 农药, 2016, 55(10): 778-780.
- [8] 程功,田宏哲,刘娜,等. 丙炔氟草胺的水解及光解特性研究[J]. 农药学报, 2017, 19(5): 583-588.
- [9] 王恒智,谭金妮,吕学深,等. 丙炔氟草胺与二甲戊灵复配的组合除草作用及对棉花的安全性[J]. 农药学报, 2018, 20(3): 57-63.
- [10] 张双,刘娜,程功,等. 丙炔氟草胺在大豆和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 487-494.

(责任编辑:石凌波)

(上接第28页)

- [3] 李彦之. 环境因子对黄海浒苔发展的影响[J]. 现代农业科技, 2018(15): 194-198; 201.
- [4] 陈璧波,黄璇卿,曾运萍. 虾类养殖水体水质及底泥条件对养殖生态系统的影响[J]. 水产养殖, 2018, 39(9): 15-18.
- [5] 中华人民共和国国家标准. GB 21904—2008. 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 汪进,薛玉,王化男,等. 新型除草剂威霸合成方法的改进[J]. 合

成化学, 1998, 6(3): 328-331.

- [7] 徐丽丽,冯亚华,赵颖俊. 2,6-二氯苯并噻唑合成新工艺[J]. 农药, 2010, 49(7): 495-496.
- [8] 王建忠. 2,6-二氯苯并噻唑的催化合成[J]. 世界农药, 2018, 40(4): 43-45.
- [9] 中华人民共和国国家环境保护部. HJ 535—2009. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

(责任编辑:陈晨)