

文章编号: 1006-9941(2012)06-0789-05

# 后化学发光法检测水中微量偏二甲肼

吴婉娥, 孟晓红, 张会坛

(第二炮兵工程学院 503 教研室, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 基于偏二甲肼在高碘酸钾-鲁米诺化学发光反应体系中产生后化学发光反应, 建立了后化学发光反应测定水中微量偏二甲肼的新方法。系统研究了该体系的影响因素, 实验结果表明, 最佳发光条件为: 负高压为  $-800\text{ V}$ , 管长为  $60\text{ cm}$ ,  $\text{NaOH}$  浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 鲁米诺的浓度为  $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 高碘酸钾浓度为  $2.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 测定的线性范围为  $1.0\times 10^{-6}\sim 1.0\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 检出限为  $3.3\times 10^{-7}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对  $4.0\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的偏二甲肼进行 11 次平行测定的相对标准偏差为 2.7%。该法用于模拟水样的测定, 并对该发光反应的发光机理进行了初步探讨。

**关键词:** 分析化学; 后化学发光; 高碘酸钾; 鲁米诺; 偏二甲肼

**中图分类号:** TJ55; O657.39

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.028

## 1 引言

偏二甲肼广泛应用于航天、军事等领域的特种燃料, 但它是具有鱼腥臭味、具有中等毒性的潜在致癌物<sup>[1]</sup>。在其运输、贮存、转注、加注、取样化验、维修及发射试验等环节中, 跑、冒、滴、漏以及突发事故等不可避免的原因, 轻者易造成着火, 重者则发生爆炸事故以致于人员中毒, 同时对环境如大气、水体、土壤和植被等造成污染<sup>[2]</sup>。我国规定生活饮用水源水中偏二甲肼最高容许浓度为  $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 《航天推进剂水污染物排放标准》中规定偏二甲肼的最高允许排放浓度为  $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此对水环境中偏二甲肼的检测, 对于保障作业人员健康、防止事故发生、控制环境污染和保证军事任务的顺利完成具有十分重要的意义。

测定水中微量偏二甲肼的方法主要包括国标法(氨基亚铁氰化钠分光光度法)<sup>[3]</sup>、光学分析法(分光光度法、荧光法和化学发光法)<sup>[4-6]</sup>、电化学分析法(毛细电泳法、库仑法和电催化氧化法)<sup>[7-9]</sup>、经典的化学分析法(气量法、铜试剂法、乙酰化法和比色法)<sup>[10]</sup>、色谱法(GC、HPLC 和 IC)<sup>[11-15]</sup>、质谱法<sup>[16]</sup>、检测管法<sup>[17]</sup>、传感器法(生、化传感器和光声检测器)<sup>[18-19]</sup>以及个人剂量计<sup>[9]</sup>等。其中国标法重现性很好, 但是检出下限较高, 不能满足较低浓度的测量要

求; 化学分析法操作简便, 但实验所用试剂毒性较高; 电化学分析法虽能达到较低的检测限, 但是对实验条件和操作要求苛刻; 色谱、质谱等方法虽然操作简便、快捷, 测量精度高但是仪器设备昂贵。而化学发光分析法作为一种高灵敏度检测手段, 具有仪器设备简单、分析快速、线性范围宽、检测限低等优点, 与流动注射技术联用, 是一种测定速度快和自动化程度高的微量分析技术<sup>[20]</sup>。本文利用偏二甲肼在高碘酸钾-鲁米诺化学发光反应体系中的后化学发光反应建立了水中微量偏二甲肼测定的新方法。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂与仪器

偏二甲肼标准贮备液( $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 在  $50\text{ mL}$  容量瓶中加入水  $25\text{ mL}$  及  $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸溶液  $5\text{ mL}$ , 盖上塞, 摇匀。用微量注射器吸取偏二甲肼  $65\text{ }\mu\text{L}$ , 仔细注入容量瓶中, 以增量法称取  $0.0500\text{ g}$ 。轻轻摇动容量瓶, 使偏二甲肼充分溶解。20 min 后, 用水稀释至刻度。使用时用水逐级稀释至所需浓度。

鲁米诺贮备液( $1.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 称取  $1.77\text{ g}$  鲁米诺(陕西师范大学分析科学研究所合成, 纯度  $>95\%$ ), 用  $10\text{ mL}$ 、 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液溶解, 加水定容于  $1000\text{ mL}$  容量瓶中, 室温下放置 7 d 后使用, 使用时用  $\text{NaOH}$  溶液稀释至所需浓度。

高碘酸钾贮备液( $1.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 称取  $1.15\text{ g}$  高碘酸钾溶于热水, 冷却后用水稀释至  $500\text{ mL}$ 。

收稿日期: 2012-01-12; 修回日期: 2012-02-08

作者简介: 吴婉娥(1964-), 女, 副教授, 博士, 研究生导师, 研究方向为特种污染监测方法及技术研究。e-mail: wanewu@hotmail.com

实验试剂除鲁米诺外均为分析纯,水为二次蒸馏水。

IFIS-C 型智能流动注射进样器、IFIS-A 型多功能化学发光检测仪、GD-1 型微光测量仪(西安瑞迈电子科技有限公司)。

## 2.2 实验流程

流动注射化学发光分析系统的流路如图 1 所示。图中 a、b、c 三条流通管分别连接偏二甲肼溶液、鲁米诺溶液和高碘酸钾溶液。高碘酸钾溶液首先和鲁米诺溶液经三通管混合,在混合管中充分反应,待基线稳定后,通过进样阀将偏二甲肼溶液注入到高碘酸钾与鲁米诺的合并流中,产生后化学发光反应。分别记录空白信号强度((无偏二甲肼时)) $I_0$  和样品(含有偏二甲肼时)信号  $I_s$ ,取  $I = I_0 - I_s$ ,以  $\Delta I$  的值定量。

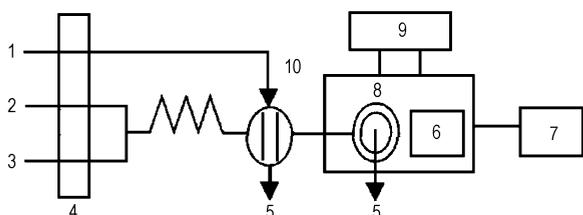


图 1 流动注射化学发光分析流程图

1—偏二甲肼溶液, 2—鲁米诺溶液, 3—高碘酸钾溶液, 4—蠕动泵, 5—废液, 6—光电倍增管, 7—记录仪, 8—流通池, 9—高压, 10—进样阀

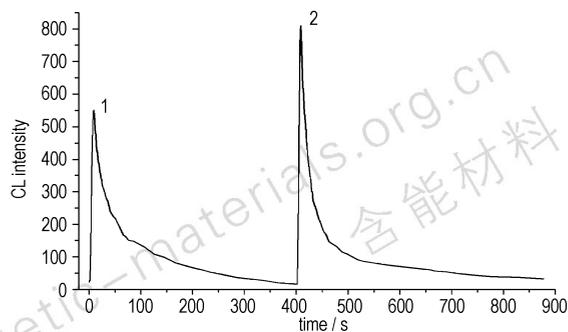
Fig. 1 Schematic diagram of CL flow system

1—UDMH solution, 2—luminol solution, 3—potassium periodate solution, 4—peristaltic pump, 5—waste, 6—photomultiplier tube, 7—recorder, 8—flowing cell, 9—high voltage, 10—sampling inlet valve

## 3 结果与讨论

### 3.1 化学发光动力学性质

图 2 给出了高碘酸钾-鲁米诺化学发光反应的动力学曲线,以及偏二甲肼在高碘酸钾-鲁米诺体系中后化学发光反应的动力学曲线。实验发现,当把  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  高碘酸钾溶液注入到  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的鲁米诺溶液中时,立即发生了一个化学发光反应(如图 2 中曲线 1),8 s 后化学发光信号达到最大,随后迅速减小,400 s 后反应结束,化学发光信号回到基线。此时,若向上述反应结束后的溶液中注入  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼溶液,又引发了一个新的、更强的化学发光反应(如图 2 中曲线 2),注入 8 s 后化学发光信号达到最大,随后又迅速减小,450 s 后反应结束,化学发光信号再次回到基线。



- $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  luminol +  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KIO}_4$
- $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  luminol +  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KIO}_4$  +  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  UDMH

图 2 化学发光反应动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of the chemiluminescence reactions

在同样的条件下,用二次蒸馏水代替偏二甲肼溶液进行实验,结果未检测到化学发光信号。以上实验结果表明:偏二甲肼在高碘酸钾-鲁米诺体系中的发光行为与文献[21-22]报道的后化学发光行为一致,属于后化学发光反应,且该反应是一个较快的过程。

### 3.2 后化学发光工艺条件的优化

#### 3.2.1 鲁米诺溶液中 NaOH 的浓度

高碘酸钾-鲁米诺化学发光反应须在碱性条件下进行,试验考察了在  $0.001 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 浓度对发光强度的影响。实验结果如图 3 所示,当氢氧化钠浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,后化学发光检测有最大信噪比。

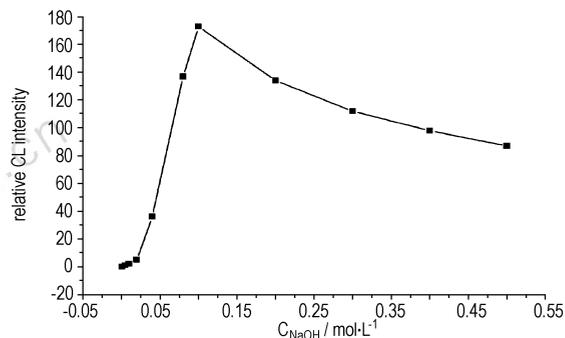


图 3 NaOH 浓度与相对发光强度的关系曲线

Fig. 3 Effect of NaOH concentration on relative CL intensity

#### 3.2.2 鲁米诺的浓度

鲁米诺是体系发光剂,试验用  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高碘酸钾和  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼溶液考察鲁米诺浓度对化学发光强度的影响。实验结果如图 4 所示,当鲁米诺的浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,该体系有最大的信噪比。

### 3.2.3 高碘酸钾的浓度

高碘酸钾是体系化学发光氧化剂,用  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  鲁米诺和  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  偏二甲肼溶液考察高碘酸钾浓度对化学发光强度的影响,实验结果如图 5 所示,当高碘酸钾浓度为  $20 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,该体系有最大的信噪比。

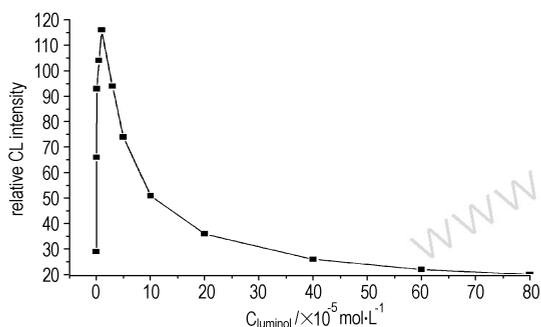


图 4 鲁米诺浓度与相对发光强度的关系曲线

Fig. 4 Effect of luminol concentration on CL intensity

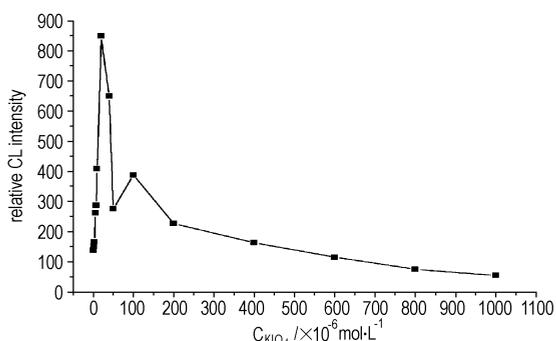


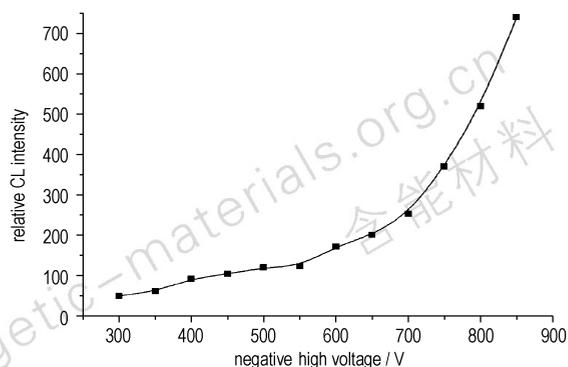
图 5  $\text{KIO}_4$  浓度与相对发光强度的关系曲线

Fig. 5 Effect of  $\text{KIO}_4$  concentration on relative CL intensity

### 3.2.4 负高压和管长

负高压不仅影响测定的灵敏度,而且影响测定的精密度。实验发现,当负高压为  $300 \sim 850 \text{ V}$  时,化学发光强度随负高压的增大而增强,且负高压越大化学发光信号增强的越快,如图 6 所示。但是由于负高压过大,不仅信号不稳定而且暗电流较高,易使光电倍增管疲劳,寿命缩短,故本实验选用  $800 \text{ V}$ 。倍增档位越高测得值越大,但同时干扰信号也越大,故应在满足实验要求的前提下选择最低档位,本实验选择  $\times 1$  档。

由于该方法利用的是偏二甲肼在高碘酸钾-鲁米诺体系中的后化学发光反应,所以应在高碘酸钾和鲁米诺充分反应以后再加入样品溶液进行测量。为此固定流速为  $1.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在  $20 \sim 110 \text{ cm}$  范围内对混合管的长度进行了优化,当混合管长为  $60 \text{ cm}$  时该体系有最大的信噪比。



$1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  luminol;  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH;  
 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KIO}_4$ ;  $5.0 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  UDMH

图 6 负高压对相对发光强度的影响

Fig. 6 Effect of negative high voltage on relative CL intensity

### 3.3 标准曲线、精密度和检出限

研究配制了一系列偏二甲肼标准溶液,在选定的最佳实验条件和仪器参数下,测定溶液的化学发光强度,结果发现,当偏二甲肼在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,浓度与化学发光信号呈线性关系,为提高测量精度,标准曲线以数量级为单位分段进行绘制,标准曲线的基本参数见表 1。

表 1 测定偏二甲肼的标准曲线表

Table 1 Standard curve of the determination of UDMH

linear range / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	regression equation / $y = ax + b$	correlation coefficient / $r$
$1.0 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-5}$	$y = 16.156 \times 10^6 x + 268.69$	0.9979
$1.0 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-4}$	$y = 11.347 \times 10^6 x + 314.26$	0.9991

Note:  $y$  is peak height;  $x$  is content of determined.

按照 IUPAC 建议,计算得本法的检出限为  $3.3 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对  $4.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼进行 11 次平行测定,其相对标准偏差为 2.7%。

### 3.4 干扰实验

相关文献<sup>[2-3]</sup>报道,铁、锌、钛、钾、镁、铝、镍、钙等金属成分主要是偏二甲肼与不锈钢、铝合金或钛合金等金属容器及管路或阀门反应产生的,此外肼类燃料中含量较多的钠主要是由于肼类化合物在生产过程使用了氢氧化钠带入的。针对偏二甲肼这一特点,本研究对铁、锌、钛、钾、镁、铝、镍、钙、钠等金属离子进行了干扰实验。

以浓度为  $5.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼溶液对上述金属离子进行干扰实验。实验结果表明,在保持相对测量误差在  $\pm 5\%$  范围内, $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量对测量

结果无影响, 1000 倍的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 500 倍的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ , 100 倍的  $\text{Ni}^{2+}$ , 和 10 倍的  $\text{Fe}^{3+}$  不干扰偏二甲肼的测量结果。

### 3.5 样品分析

用建立的方法对模拟水样中偏二甲肼的含量进行

了测定, 同时进行标准加入法回收率实验, 结果见表 2。由表 2 可知, 回收率在 97.5% ~ 104.5% 之间说明所建立方法可靠。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标检测值} - \text{检测值}}{\text{加标检测值}} \times 100\%$$

表 2 样品测定结果及回收率

Table 2 Results and recovery of samples

sample	found <sup>1)</sup> / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD / (% , $n = 5$ )	added / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	found <sup>2)</sup> / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	recovery rate / %
1	$4.01 \times 10^{-6}$	2.5	$2 \times 10^{-6}$	$5.96 \times 10^{-6}$	98
1	$4.01 \times 10^{-6}$	2.5	$4 \times 10^{-6}$	$8.19 \times 10^{-6}$	104
2	$1.03 \times 10^{-5}$	2.7	$1 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-5}$	99
2	$1.03 \times 10^{-5}$	2.7	$2 \times 10^{-5}$	$3.04 \times 10^{-5}$	101

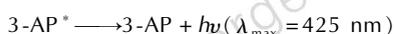
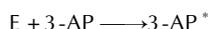
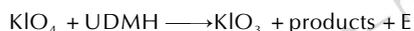
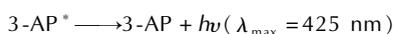
Note: RSD is relation standard deviation; 1) results from the method in this study; 2) results from the method with adding standard concentration.

## 4 后化学发光反应机理

通过荧光光谱实验, 确定反应体系最大发射波长为 425 nm, 发光体为 3-AP, 偏二甲肼与  $\text{HIO}_4$  间无荧光产生,  $\text{HIO}_4$  的还原产物为  $\text{HIO}_3$ 。紫外光谱实验确定鲁米诺分子中两个羰基参与了化学发光反应。

通过上述实验结果可以推断, 其体系的后化学发光机理为: 在碱性条件下, 高碘酸钾和鲁米诺反应, 生成激发态的 3-氨基邻苯二甲酸根离子 ( $3\text{-AP}^*$ ) 和碘酸钾, 当  $3\text{-AP}^*$  回到基态时, 产生化学发光。回到基态的  $3\text{-AP}$  存留于反应后的溶液之中。当把偏二甲肼加入到此反应后的溶液之中时, 溶液中过量的高碘酸钾与偏二甲肼发生氧化还原反应, 释放出一定的能量。溶液中存留的  $3\text{-AP}$  吸收反应释放出来的能量而再次被激发。 $3\text{-AP}^*$  回到基态时产生后化学发光。

此机理可以简单地表示如下:



## 5 结论

(1) 采用高碘酸钾-鲁米诺体系检测水中微量偏二甲肼, 体系的最佳反应条件: 负高压为  $-800 \text{ V}$ , 蠕动泵转速为  $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应管长 60 cm, 鲁米诺的浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 鲁米诺溶液中氢氧化钠浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 高碘酸钾的浓度为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在最优条件下检测  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼, 线性关系良好, 方法的检出限为:  $3.3 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对  $4.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的偏二甲肼进行 11 次平行测定, 相对标准偏差为 2.7%。

(2) 干扰实验表明,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  含量对测量结果无影响, 1000 倍的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 500 倍的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ , 100 倍的  $\text{Ni}^{2+}$ , 和 10 倍的  $\text{Fe}^{3+}$  均不干扰测量结果。此外对两种不同模拟水样进行检测, 并对水样进行了标准加入法回收率实验, 回收率为 98% ~ 104%, 说明该化学发光体系反应稳定, 方法准确。

(3) 该体系可能的发光机理为: 在碱性条件下, 高碘酸钾和鲁米诺反应, 生成激发态的 3-氨基邻苯二甲酸根离子 ( $3\text{-AP}^*$ ) 和碘酸钾, 当  $3\text{-AP}^*$  回到基态时, 产生化学发光。当把偏二甲肼加入到此反应后的溶液之中时, 溶液中过量的高碘酸钾与偏二甲肼发生氧化还原反应, 释放出一定的能量。溶液中存留的  $3\text{-AP}$  吸收反应释放出来的能量而再次被激发。当  $3\text{-AP}^*$  回到基态时产生后化学发光。

### 参考文献:

- [1] 任向红. 肼类燃料与环境污染[J]. 内蒙古环境保护, 2001, 13(4): 36-38.  
REN Xiang-hong. The hydrazine fuels and the environment pollution[J]. NEIMENGGU Environmental Protection, 2001, 13(4): 36-38.
- [2] 刘志娟, 郭斌. 肼类火箭推进剂气体检测技术[J]. 低温与特气, 2007, 25(2): 37-42.  
LIU Zhi-juan, GUO Bin. Review of gas test technology of hydrazine rocket propellant[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2007, 25(2): 37-42.
- [3] GB18063-2000. 水质-水中偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法[S].  
GB18063-2000. Water quality-determination of asymmetrical

- dimethyl hydrazine-amino ferrocyanide sodium spectrophotometric method [S].
- [4] Ensafi A A, Naderi B. Flow-injection spectrophotometric determination of hydrazine [J]. *Microchemical Journal*, 1997, 56 (3): 269–275.
- [5] Houseman, Webster C R, May R D, et al. Hydrazine detection with a tunable diode laser spectrometer [C] // JANNAF 28th Propellant Development and Characterization Subcommittee and 17th Safety and Environmental Protection Subcommittee Joint Meeting, CPIA Publ, 1999, 687 (1): 103–116.
- [6] Safavi A, Baezzat M R. Flow injection chemiluminescence determination of hydrazine [J]. *Anal Chim Acta*, 1998, 358 (2): 121–125.
- [7] YOU Tian-yan, NIU Li, GUI John-y, et al. Detection of hydrazine, methylhydrazine and isoniazid by capillary electrophoresis with a 4-pyridyl hydroquinone self-assembled microdisk platinum electrode [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 1999, 19 (1–2): 231–237.
- [8] Wang J, Chatrathi M P, Tian B M, et al. Capillary electrophoresis chips with thick-film amperometric detectors; separation and detection of hydrazine compounds [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12 (9): 691–694.
- [9] Golabi S M, Zare H R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified with electrodeposited film derived from caffeic acid [J]. *Electroanalysis*, 1999, 11 (17): 1293–1300.
- [10] 胡文详. 载人航天工程火箭推进剂安全科学概论 [M]. 北京: 解放军出版社, 2003.
- HU Wen-xiang. Manned Rocket Propellant Safety Science [M]. Beijing: The People's Liberation Army Press, 2003.
- [11] Sotnikov E E, Moskovkin A S. Gas-chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 61 (2): 139–142.
- [12] Yan Z, Haddad P R, Fritz J S. Ion chromatography on reversed-phase materials coated with mixed cationic and nonionic surfactants [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 985 (1/2): 359.
- [13] Pirogov A V, Chernova M V, Nemtseva D S, et al. Sulfonated and sulfoacylated poly(styrene-divinylbenzene) copolymers as packing materials for cation chromatography [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 376: 745–747.
- [14] Cavalli S, Herrmann H, Hofler F. IC-MS determination of ionic compounds in toothpaste [J]. *LC-GC Europe*, 2004, 17 (3): 160–165.
- [15] Smolenkov A, Krechetov P, Pirogov A, et al. Ion chromatography as a tool for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils [J]. *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, 2005, 85 (14): 1089–1100.
- [16] 王荣宗, 赵忠, 孙天辉. 便携式推进剂泄露检测仪 [J]. 导弹与航天运载技术, 1999 (3): 55.
- WANG Rong-zong, ZHAO Zhong, SUN Tian-hui. Portable propellant leakage detector [J]. *Missiles and Space Vehicles*, 1999 (3): 55.
- [17] 张康征. 火箭推进剂系列快速定量检测管的研制 [C] // 中国宇航学会论文集, 安徽黄山, 1998.
- ZHANG Kang-zheng. The research fast and quantitative detector on rocket propellants [C] // The Proceeding of Chinese Society of Astronautics, Huangshan, Anhui, 1998.
- [18] Mottola H A. The 1995 Research Reports. NASA/ASEE Summer Faculty Fellowship Program. NASA-CR-199891: 369–394.
- [19] Siontorou C G, Nikolelis D P, Tarus B, et al. DNA biosensor based on self-assembled bilayer lipid membranes for the detection of hydrazines [J]. *Electroanalysis*, 1998, 10 (10): 691–694.
- [20] 聂菲. 以钙黄绿素为化学发光剂的化学发光反应及其应用分析研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2008: 75–81.
- NIE Fei. Study of the chemiluminescence reactions and application with Calcein as reagent [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2008: 75–81
- [21] 杜建修, 刘文侠, 吕九如. 高锰酸钾-鲁米诺反应体系中碱土金属离子  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  化学发光行为研究 [J]. 化学学报, 2004, 62 (14): 1323–1326.
- DU Jian-xiu, LIU Wen-xia, LÜ Jiu-ru. Investigation on the chemiluminescence behavior of alkaline earth metal ions  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  in luminol-permanganate reaction [J]. *Acta Chim Sinica*, 2004, 62 (14): 1323–1326.
- [22] FENG Na, Lü Jiu-ru, HE Yun-hua, et al. Post-chemiluminescence behaviour of  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in the potassium ferricyanide-luminol reaction [J]. *Luminescence*, 2005, 20 (4–5): 266–270.
- [23] 曹晔, 丛继信, 田葆萍. 常规液体推进剂中金属成分测定方法及来源和危害分析 [C] // 化学推进剂应用技术研究进展. 北京: 2005: 135–140.
- CAO Ye, CONG Ji-xin, TIAN Bao-ping. Metal component determination method and source and hazard analysis of conventional liquid rocket propellant [C] // Research Progress of Applied Technology of Chemical Propellant. Beijing. 2005: 135–140.

## Determination of Trace Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine in Water by Luminol-Potassium Periodate Post-chemiluminescence Method

WU Wan-e, MENG Xiao-hong, ZHANG Hui-tan

(Section 503, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** A post chemiluminescence (PCL) phenomenon was observed when unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) solution was injected into a solution after the finish of CL reaction of alkaline luminol and potassium periodate. A new method for the determination of trace UDMH was established based on the studies of the CL reaction conditions including the concentration of potassium periodate and luminol, the length of tube, the velocity of solution flow, the luminal alkalinity (NaOH) and other experiments. The linear response range of this method was from  $1.0 \times 10^{-6}$  to  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  with a detection limit of  $3.3 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The relative standard deviation for  $4.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  UDMH solution was 2.7% for 11 tests. This method has been used to determine UDMH in water with satisfactory results. The PCL mechanism is also discussed briefly.

**Key words:** analytical chemistry; post-chemiluminescence reaction; potassium periodate; luminol; unsymmetrical dimethyl hydrazine

**CLC number:** TJ55; O657.39

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.028