

研究通讯

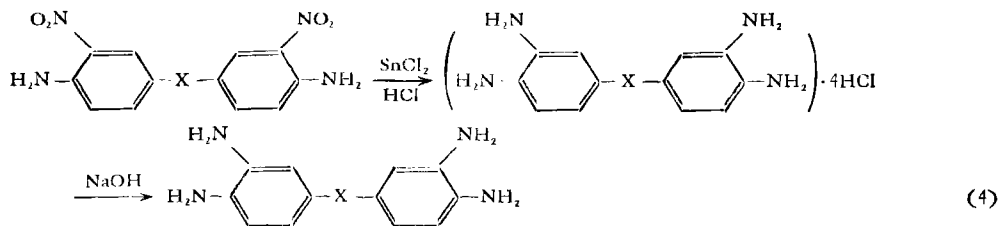
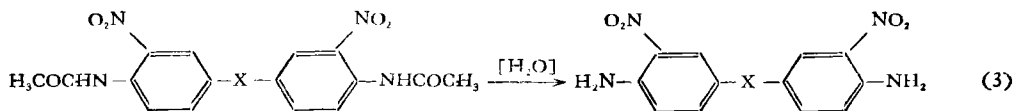
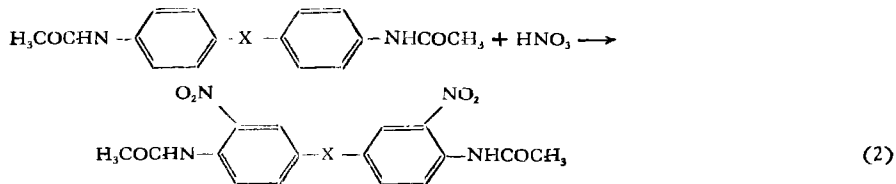
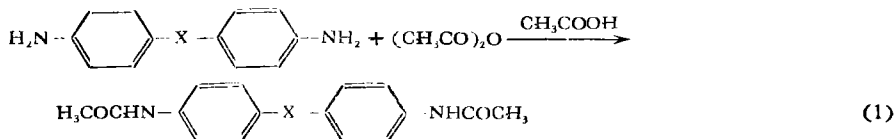
合成芳族四胺中废液的分析及净化

睦秀楣 卢凤才

(中国科学院化学研究所)

3, 3', 4, 4'-四氨基二苯醚(简称醚四胺)或 3, 3'-二氨基联苯胺(简称联四胺)是聚苯并咪唑、聚苯并咪唑吡咯酮或聚苯基喹噁啉等耐高温杂环高分子

的一种单体^[1-4], 而联四胺盐酸盐又是硒试剂。它们都是由 4, 4'-二氨基二苯醚或联苯胺经乙酰基化(1)、硝化(2)、水解(3)及还原(4)等反应制得:

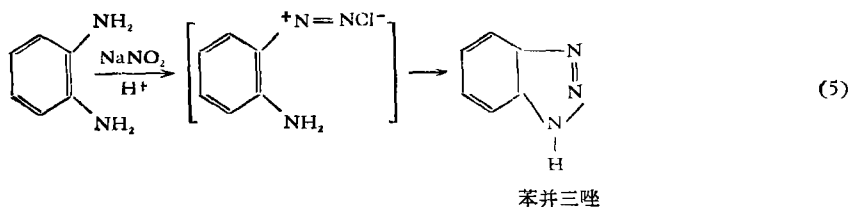


在反应中,反应(1)~(2)几乎是按定量产率进行的,反应(3)的产率可达 85% 以上,反应(4)的产率只有 63.4%。要得到符合缩聚要求的树脂,反应(4)还原所得的固体盐酸盐必须重溶于水,经活性炭处理后,过滤,然后加入浓盐酸,收集析出的盐酸盐,反复操作两次以除去钙盐,收集纯化的沉淀,使之溶于水,用碱中和,最后用热水重结晶游离的醚四胺。又因醚四胺在存放时,易变质,使用前需要再纯化,这样就出现大量的含醚四胺的溶液,如果任意排

放,将造成水源的污染。为此对醚四胺建立了定量的分析方法,同时将废液进行了处理,得到比较满意的净化结果。

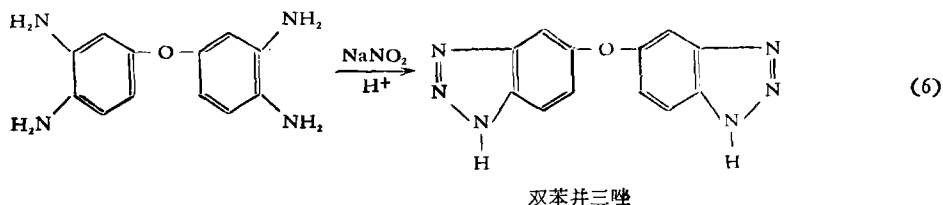
一、建立定量分析方法

对于邻苯二胺的分析,一般采用的特征反应是将邻苯二胺与在酸性介质中的亚硝酸钠发生反应,生成重氮盐,再形成苯并三唑,如反应(5)所示^[5]:



本文在分析醚四胺时,以 0.1N 的亚硝酸钠标准液滴定含有醚四胺的酸性水溶液,反应(6)迅速

进行,生成棕色的双苯并三唑沉淀,当亚硝酸钠溶液滴定到过量一滴,使碘化钾-淀粉试纸变蓝时,即为



滴定的终点。可按下列计算式处理所分析的数据。醚四胺的含量:

$$N_{\text{NaNO}_2} \times \text{ml}_{\text{NaNO}_2} \times \frac{V_1}{V_2} \div 2 \times M \div 1000$$

式中, N_{NaNO_2} ——亚硝酸钠标准液的当量浓度;
 $\text{ml}_{\text{NaNO}_2}$ ——亚硝酸钠标准液的滴定毫升数;
 V_1 ——含醚四胺溶液的总体积(毫升);
 V_2 ——取样分析的体积(毫升);
 M ——醚四胺的分子量。

为了检验亚硝酸钠溶液对醚四胺定量分析的可
 靠性,对已知样品作空白实验,结果如下:

表 1 对已知样品(醚四胺)的分析

编 号	称取四胺 量(g)	NaNO_2 (N)	NaNO_2 (ml)	计算量 (g)	误 差 (%)
1	0.1015	0.1020	8.65	0.1016	0.10
2	0.1207	0.1020	10.30	0.1209	0.17
3	0.0598	0.1020	5.10	0.0599	0.17

表 1 的分析结果表明,这种分析方法是可靠的。

在醚四胺的合成反应中,最后一步产率较低,约有 40% 的醚四胺损失在每一步反应的处理液中,经分析,其含量分布情况如表 2 所示。

由于芳族胺的致癌性已引起国内外普遍的重
 视,我们认为除积极防护外,还应应对各步反应中含
 醚四胺的废液进行处理。

二、含醚四胺废液的净化

1. 大气曝晒 用大气曝晒的方法处理易氧化的
 废液,是国内外工业处理中最常见的方法之一。由

表 2 醚四胺在各步处理液中的含量*

编 号	处理液名称	醚四胺含 量(g)	含量(%)
I	还原母液	3.2136	16.54
II	一次精制母液	0.8271	4.26
III	二次精制母液	0.6464	3.33
IV	中和母液	0.2814	1.45
V	重结晶母液	1.7298	8.90
VI	活性炭残渣提取液	0.7028	3.62
残 液	洗瓶废液	0.1595	0.82
		11.2000	57.64
总 量		18.7606	96.56
理论量		19.4300	

* 按 3, 3'-二硝基-4, 4'-二氨基二苯醚投料量 24.5 克计

于紫外光的催化作用使有机液在空气中进行氧化,
 以达到净化目的。本文对含醚四胺的废液进行大气
 曝晒后分析的结果用图 1 表示。碱性和中性的废液
 (IV、V、VI) 易被氧化,而酸性废液(I、II、III)氧化较
 慢,因为醚四胺的盐酸盐比游离胺更为稳定,经大气
 曝晒 2—3 周后,碱性及中性废液无论用定性分析或
 定量分析法都测不出氨基。

2. 化学氧化法 上述的大气曝晒法比较缓慢,
 而用化学氧化法做实验则迅速得多。主要是向废液
 中投放一定量的氧化剂,由于需用量过量较多,应考
 虑到成本。最常用的氧化剂是高锰酸钾,次氯酸钠
 (漂白粉),而后者较佳。

三、处理废液的方法

首先将废液调节成中性或碱性,因为酸性体系

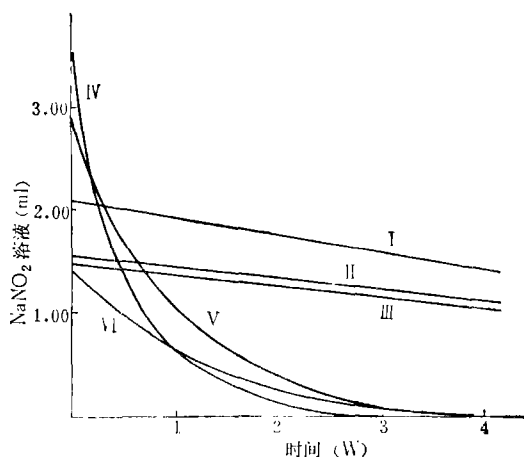


图1 醛四胺溶液在大气曝晒时氧化破坏,以亚硝酸钠消耗的毫升数对时间作图(I—VI见表2编号)

使次氯酸钠分解,放出大量的氯气和氧气。向3升的废液中投放漂白粉30克,氧化反应进行迅速,2小时后即生成暗黑色的不溶物,沉降到底部。放置过夜,上层即呈清液。分离后,测定氨基,见图2。从图2可以清楚地看到经漂白粉处理过的原来含醛四胺的废水中,氨基已不存在。按北京市环保局规定,排放含胺类的废水氨基含量低于3毫克/升,废液经上述方法处理后已达到排放标准。本文所介绍的操作可供实验室合成芳四胺分析及处理污水的参考。

参 考 文 献

[1] Neuse, E. W., *Advances in Polymer Science*,

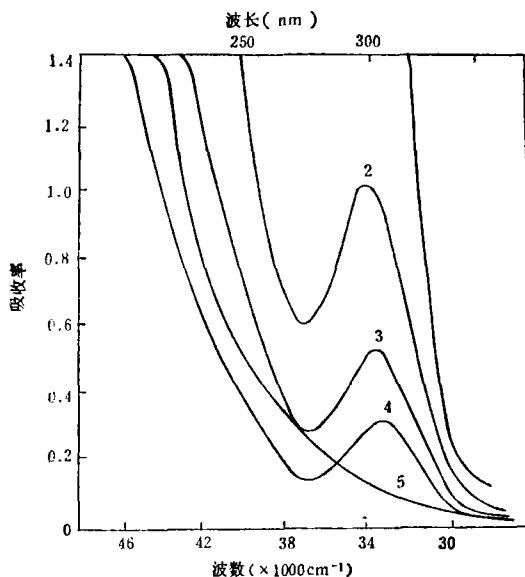


图2 醛四胺的紫外吸收光谱已知样品的氨基含量:

1. 50mg/l 2. 10mg/l 3. 5mg/l 4. 3mg/l
5. 醛四胺废液净化后样品

47, 1(1982).

- [2] Bell, V. L. and Jewell, R. A., *J. Polymer Sci.*, A-1, 5(12), 3043 (1967).
[3] Reucroft, P. J. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14(5), 1361 (1970).
[4] 卢凤才等, *高分子通讯*, 3, 146(1980).
[5] Siggia, S. and Hanna, J. G., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups* p. 529, A Wiley-Interscience Pub., New York (1979).

KH-1 型滤紫外光材料在环境保护中的应用

徐国净 石道钧 刘奎文 郑广霖 朱英华

(中国科学院化学研究所)

阳光及人造光源(日光灯、氙灯、汞灯、钠灯等)都含有一定量的紫外光。适量的紫外光对生物有益,还可以用于杀菌消毒,但强烈的紫外光会给人们带来一定的损害,如皮肤红斑^[1],角膜炎,甚至引起白内障、造成失明^[2]。

由于光的作用而产生的光化学烟雾,是对环境污染的一个重要方面。在光的作用中,又以紫外光

的作用最严重,如果长期在阳光或其他紫外光的光源照射下而通风设施又不良的环境中工作,对人体健康有着直接的影响^[3]。因此采取措施预防紫外光损害是非常必要的。

本文介绍的 KH-1 型滤紫外光材料是利用光吸收原理,将紫外光的光能转换成热能,从而消除了强紫外光对人体的损伤作用。