叠氮酸检测方法研究进展

林俊池,霸书红

(沈阳理工大学 装备工程学院, 沈阳 110159)

摘要:综述了多种叠氮酸检测技术及其原理,并分析了各自的优缺点。此外,还展望了叠氮酸在线检测技术的发展前景,明确了这一领域的研究不仅能够为叠氮类起爆药的合成过程提供技术支撑,还能在工艺优化和储存等工作环境的安全检测方面提供重要的指导和帮助。通过对现有检测技术的分析与总结,为推动 叠氮酸的安全使用和管理提供了参考。

关键词:叠氮酸;分子;离子;叠氮起爆药;检测方法;研究进展 中图分类号:TJ410 文献标志码:A 文章编号:1672-9242(2025)04-0017-09 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.04.003

Advances in Detection of Hydrazoic Acid

LIN Junchi, BA Shuhong*

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: This paper reviews various detection techniques for hydrazoic acid and their underlying principles, as well as the advantages and limitations of each. Furthermore, online detection technology development prospects for hydrazoic acid are explored. It is emphasized that research in this field provides a technical support for the synthesis process of azide-based primary explosives and offers significant guidance and assistance in safety detection for process optimization and storage environments. Through the analysis and summary of existing detection technologies, this paper provides a reference for promoting the safe use and management of hydrazoic acid.

KEY WORDS: hydrazoic acid; molecular; ion; azide-based primary explosives; detection methods; research progress

叠氮酸(HN₃)作为叠氮化物类爆炸物的衍生物, 其基本结构如图1所示,分子中含有叠氮基(—N₃)^[1], 常与重金属(例如铅、铜等)组成起爆药^[2]。叠氮酸 溶解于水相中会产生极易爆炸的叠氮酸溶液,同时它 又是一种极其危险的易爆炸气体,其沸点(37℃)



图 1 HN₃分子结构式 Fig.1 Molecular structure formula of HN₃

较低,且极易挥发。

据报道,叠氮化钠水溶液很容易水解生成叠氮酸 (HN₃)。在 25 ℃时,叠氮酸的 K_H为 12 mol/atm,因 此它是一种挥发性化合物。这种挥发性物质会强烈地 扩散到气相中^[3-4],因此常利用叠氮化钠产生的叠氮 酸气体作为原料,原位合成叠氮化物。叠氮酸的毒性 极强,与氢氰酸相似。GBZ 2.1—2019^[5]中规定,叠 氮酸蒸汽职业接触限值为 0.2 mg/m³。此外,即使是 水溶液,当 HN₃的质量分数超过 20%时,也会发生 爆炸^[6]。综上所述,实现对叠氮化物合成前躯体叠氮

Received: 2024-11-15; Revised: 2025-03-14

引文格式:林俊池,霸书红.叠氮酸检测方法研究进展[J]. 装备环境工程,2025,22(4):17-25.

- LIN Junchi, BA Shuhong. Advances in Detection of Hydrazoic Acid[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(4): 17-25.
- *通信作者(Corresponding author)

收稿日期: 2024-11-15; 修订日期: 2025-03-14

酸检测,应用于实验工作中,保障实验人员的身体安 全具有重要意义。

本文根据待测物类型将叠氮酸的分析检测方法 分成两大类,一是直接检测叠氮酸分子,二是将叠氮 酸转化为叠氮离子后进行检测,各类检测方法及其优 缺点见表 1。由于 HN₃是弱酸,酸性与醋酸相似,pKa 值为 4.54^[7]。当待检测物类型为叠氮酸分子时,检测 环境的 pH 值不宜太高,避免叠氮酸分子分解成叠氮 离子。将叠氮酸转化为叠氮离子后进行检测,可采取 用碱性溶液收集叠氮酸气体,或增大叠氮酸溶液环境 的 pH 值等方法。根据了解,目前还没有完整说明应 用多种方法检测叠氮酸的文献,因此本文综述了叠氮 检测方法的研究进展,以期为生产环境中叠氮酸的安 全检测提供技术参考。

表 1 叠氮酸检测方法优缺点 Tab.1 Advantages and disadvantages of hydrazoic acid detection methods

待测物类型	检测方法	响应特点	优点	缺点
HN3	气相色谱法	几分钟	检测速度快、灵敏度高、准确度高等	仪器设备昂贵、应用 环境要求高
	光谱分析法	实时(红外光谱法) 几分钟(荧光光谱法)	操作简单、选择性强、重复性好等	实时监测难实现
	电化学分析法	几十秒	灵敏度高、检测速度快、价格低廉等	容易存在干扰物
HN₃→N₃ [−]	高效液相色谱法	十几分钟	检测灵敏度高、选择性好、具有非破坏性等	操作步骤繁琐、分析 时间长、成本高
	分光光度法	几分钟	应用广泛、具有一定准确性、操作方便等	易受到外界光干扰
	荧光分析法	几分钟	具有一定选择性、重现性好、检测速度快等	外界干扰因素较多 (如易被污染)
	电化学分析法	几秒到几分钟	检测速度快、灵敏度高、电极制作方便等	干扰离子较多

1 叠氮酸分子的检测方法

叠氮酸在其气态形式下,直接以 HN₃ 分子形态存 在,在低 pH 值的酸性环境下的溶液中,叠氮酸也能 维持 HN₃ 分子状态,不会发生显著的电离现象,这对 于其检测和应用都具有重要意义。为有效检测 HN₃ 分子,国内外研究学者开发了许多检测技术,这些方 法大致可以分为三大类别:色谱法、光谱法以及电化 学分析法,每种方法都有其独特的优点和适用范围。

1.1 气相色谱法

气相色谱法已经成为直接检测叠氮酸分子的重 要手段,其基本原理是基于样品在气相与固定液相间 不同的分配系数实现分离检测。在该方法的操作过 程中,样品首先被气化,气化的待测物质在通过色 谱柱时,受到分离和吸附的反复作用,从而实现对 目标分子的有效检测。通过对操作参数的精确调控, 气相色谱法不仅能够提供高灵敏度的检测,还能有 效提高分离的分辨率,使其在叠氮酸的分析中展现 出优越的性能。

Zehner 等^[8]建立了一种气相色谱法测定空气中 叠氮酸气体的方法,利用盐酸将叠氮化钾酸化,制备 pH 值为 3 的叠氮酸溶液,将其注入色谱柱,绘制叠 氮酸浓度与峰面积的关系曲线,以便分析未知浓度的 待检测气体样品含量。结果表明,该检测方法对水溶 液中的叠氮酸检测限为 1.5 ng,空气中叠氮酸气体的 检测限为2mg/L。

气相色谱法是一种直接检测叠氮酸分子的有效 手段,是基于样品在气相与固定液相间的分配系数来 实现分离检测的。该方法具有高灵敏度和高分辨率, 适用于气态和液态样品中叠氮酸的定量分析。虽然该 方法不需要复杂的预处理,在叠氮酸的定量分析方面 展现出优异的性能,但会由于所用的检测器类型影响 叠氮酸的灵敏度,且对操作环境要求较高,需严格控 制温度和压力。因此,气相色谱法适用于实验室环境 下的叠氮酸定量分析,尤其在爆炸物合成和安全监测 领域具有重要应用价值。

1.2 光谱分析法

光谱分析法在化学分析领域中被广泛应用,具有 高灵敏度和快速检出的优点。在叠氮酸分子的检测研 究中,光谱法发挥着至关重要的作用。其中,红外光 谱分析法和荧光光谱分析法是 2 种常见且有效的检 测手段。红外光谱的形成主要源于分子的转动和转动 能级跃迁,当分子被红外光辐射照射时,分子内部的 原子会吸收特定波长的光,从而发生转动和振动,并 以吸收峰的形式呈现。红外光谱法具备分析速度快、 方法简单等优点,红外光谱法也常被用于在线分析与 监测。

Wiss 等^[9]利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)技术与傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)技术在线检测 叠氮化合物参与反应的过程中生成的叠氮酸气体含 量,可实时监测反应釜顶部空间的 HN₃浓度,显著提高了生产过程的安全性和操作人员的卫生条件,且利用光纤可同时监测多个反应釜中的浓度。Emerson等^[10]利用红外光谱(IR)检测技术对 0.01 mmol 叠氮化钠与过量盐酸在 50℃条件下反应合成的叠氮酸气体进行了在线监测,并以 20 mL/min 的速率通入氮气控制反应环境,从而获得 HN₃ 演变的相应峰面积变化曲线,如图 2 所示。





荧光光谱法是基于待测物特定的激发光,通过分 析其荧光发射特性进行分析,这种方法同样具有高灵 敏度和快速检测的特点。一些荧光探针适用的 pH 值 范围较广,当 pH 较低时,叠氮酸是以分子的形态出 现。Zhou等^[11]基于点击化学中叠氮-炔基的环加成反 应机理,设计了一种含有萘二甲酰亚胺荧光团和炔基 受体的探针分子——HAN1。该探针与叠氮酸发生化 学反应,引起分子内电荷转移(ICT)效应,实现特 异性识别叠氮酸分子,其反应原理如图 3 所示。利用 该探针在 pH 为 4.5 环境下对叠氮酸溶液进行检测, HN₃的检测限为 0.695 mg/L。



红外光谱法具有分析速度快及适用于在线监测 的优点,但对样品纯度要求较高,可能受背景干扰。 荧光光谱法的检测灵敏度高,但其使用的荧光探针成 本较高。光谱分析法在叠氮酸的生产过程监控和安全 检测中具有广泛应用,红外光谱法适用于在线监测, 而荧光光谱法适用于高灵敏度检测。

1.3 电化学分析法

电化学技术是一种基于仪器的分析方法,主要研 究溶液中物质的电化学特性及其变化规律。通过测量 电极的电位、电导、电流和电量等电学参数与待测物 质浓度之间的关系,可以实现对待测物成分的定性和 定量分析。Hassan 等^[12]利用微孔聚丙烯膜重新组装 二氧化碳电极筒 (Orion 92-02),使其成为检测叠氮 酸气体的电化学传感器,检测机理如图 4 所示。测量 了浓度范围为 0.1 mmol/L~0.1 mol/L 的叠氮酸气体, 得到叠氮酸检测限为 19 μmol/L。该电化学传感器对 叠氮酸的动态响应时间最快可达 40 s,为金属叠氮化 物提供了快速定量的技术。



Fig.4 Enlarged view of electrochemical sensor head detection process

Elteren 等^[13]介绍了一种基于聚四氟乙烯膜电极 并带有 Teflon 半透膜的 Orion95/12 高性能氨电极检 测叠氮酸气体, HN₃可通过膜扩散引起电位偏移, 实 现检测。测量了浓度范围为 3 μmol/L~3 mmol/L 的叠 氮酸气体,该电化学传感器对叠氮酸的检测限为 0.1 μmol/L。虽然以上 2 种电极具备直接且快速检测叠氮 酸的能力,更适用于叠氮酸的现场快速检测,但存在 较多的干扰离子问题,故在应用前还需采取相应的抗 干扰措施,以确保检测结果的准确性和可靠性。

2 叠氮酸转化成叠氮根的检测方法

检测某种物质通常可以采用直接和间接检测方法。就叠氮酸气体而言,直接检测相对困难,且由于 其危险性和毒性,频繁检测并不现实,相比之下,由 于叠氮酸在碱性溶液中可转化为叠氮离子的形式,因 此通过对叠氮离子进行检测,实现叠氮酸的定量分 析,成为了一种有效的检测手段。此外,叠氮离子的 稳定性使其更适于长期储存,因此将检测重点转移到 叠氮酸在合成过程中转化为的叠氮离子上。该间接检 测方法具有明显的安全性和可操作性优势,不仅可以 有效减少直接接触叠氮酸所带来的风险,还可以提高 检测的灵敏度和准确性,为叠氮化物的合成安全监测 提供了新的方法和思路。目前,根据叠氮化物检测的 研究进展显示,叠氮离子的检测在环境监测、食品安 全等领域发挥着更加重要的作用。这些检测方法包括 但不限于高效液相色谱法^[14-18]、分光光度法、荧光分 析法、电化学分析法等,能够准确且快速地测定叠氮 离子的浓度,同时也为叠氮酸检测提供了更丰富的技 术手段。

2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱(HPLC)作为液相色谱法(LC) 的一种改良技术,同样具有分离检测特性。其检测 流程:利用液体作为流动相,通过高压输液系统, 将单一溶剂或不同比例的混合溶剂和缓冲液泵入固 定相色谱柱,样品中的各组分在色谱柱内被有效分 离,随后进入检测器进行分析,实现对待测样品的 检测。HPLC具有检测高灵敏度、良好的选择性和 非破坏性等特点。Puskar等^[19]利用氢氧化钠处理后的 Orbo52 硅胶管吸收叠氮酸,随后通过蒸馏水解吸 HN₃,使用带有紫外检测器的高效液相色谱仪在 210 nm 处进行 HPLC 检测。结果表明,该方法对 N₃⁻⁻ 的检测限为 0.01 mg/L。

离子色谱法(IC)也属于液相色谱法中的一种细 分检测技术,以低交换容量的离子交换树脂为固定 相,对离子性物质进行分离,实现精准检测叠氮离子。 在检测过程中,样品溶液被引入离子色谱系统,流经 离子交换柱,由于不同离子间电荷差异及亲和力大小 不同,使得样品中的离子被选择性吸附与解吸,富集 在离子交换树脂上。最后通过洗脱液释放叠氮离子, 形成清晰可辨的色谱峰,进而实现对叠氮离子高灵敏 度、高选择性的定性和定量分析。Oshima 等^[20]将叠 氮化钠酸化,随后通过鼓泡装置和碱性收集装置,共 同捕捉酸化后产生的叠氮酸气体(此流程如图 5 所 示),最后基于离子色谱法抑制电导进行测定叠氮离 子,进而对叠氮化钠定量。结果表明,叠氮化钠的检 测限为 0.05 mg/mL。



图 5 叠氮化钠萃取气泡和收集装置 Fig.5 Sodium azide extraction bubble and collection device

马桂兰等^[21]采用氢氧化钠中和叠氮酸,使用 Vydac302IC 单柱、邻苯二甲酸淋洗液进行离子色谱 法检测。结果表明,叠氮离子的检测下限为5µg/mL, 叠氮酸的检测下限为51 µg/mL。束玉珍等^[22]使用TBP-煤油对叠氮酸萃取,使得叠氮酸分子进入有机相, 随后采用氢氧化钾对叠氮酸反萃取,将叠氮酸转变 为叠氮根,经预处理后进入 Dionex-AS11-HC 大容量 阴离子色谱柱进行检测。结果表明,当对质量浓度 范围为 0.04~12 µg/mL 的叠氮酸检测时,其检测限为 0.27 μg/mL。曹智等^[23]利用氢氧化钾作为淋洗液,在 AS15 型离子色谱柱测定叠氮离子含量,该检测方法 不受 NO3⁻影响。研究结果表明, 检测限为 0.012 mol/L, 该方法具有无需前处理及灵敏度高等优点。姜元甲等[24] 采用离子色谱法对药物中的叠氮化物进行了检测,在 此方法中采用 AS11-HC 阴离子分离柱作为固定相, 氢氧化钾溶液作为淋洗液,通过检测叠氮离子进而实 现叠氮化物的检测。研究结果表明,该检测方法对叠 氮化物的检测限为 1.867 ng。

尽管高效液相色谱法具备诸多优点,然而在实际应 用中有局限性。首先,色谱仪设备较大,且操作起来较 为繁琐;其次,色谱仪的检测周期通常在十几分钟;另 外,色谱仪属于精密仪器,操作环境有一定的条件,因 此其较适用于实验室环境下的叠氮离子定量分析。

2.2 分光光度法

分光光度法的检测原理是基于物质对光的吸收 特性,该方法的准确性和方便性使其受到广泛应用。 此外,分光光度法的灵敏度可以通过选择合适的显色 剂得到提高,显色剂与待测物质能够发生化学反应, 产生具有特定吸收光谱的化合物,通过吸光度判断待 测物浓度。在用分光光度法测定叠氮酸时,通常用碱 性溶液将叠氮酸分子转化为 N₃⁻,再使用三价铁、硝 酸铜、氰基氨络铁化钠、硝酸铈铵、二硫化碳等作为 显色剂^[25],通过测定合成络合物或还原产物的紫外吸 收光,得到吸光度与叠氮根浓度的线性关系,进而计 算出叠氮酸含量。

Tsuge 等^[26]通过氢氧化钠吸收叠氮化钠与硫酸反 应生成的叠氮酸,并分别选择三价铁和硝酸铈(IV) 铵作为显色剂,利用分光光度法检测叠氮的含量。当 以三价铁为显色剂时,三价铁与叠氮离子合成叠氮化 铁络合物,在450 nm 处测定合成络合物的吸光度, 通过吸光度的变化确定叠氮离子浓度,检测限为 0.25 mmol/L;当以铈(IV)溶液为显色剂时,叠氮 离子会将四价铈还原成三价铈,在390 nm 处测定吸 光度,检测限 0.5 mmol/L。

根据 GBZ/T 300.43—2017《工作场所空气有毒物 质测定》,给出了三氯化铁分光光度法检测叠氮酸和 叠氮化钠的操作规范^[27]。该方法通过氢氧化钾溶液采 集空气中的叠氮酸,随后利用分光光度计在 454 nm 处测量三价铁与叠氮离子形成络合物的吸光度,基于 测量数据,绘制出吸光度与 N₃ 浓度的标准曲线,最 终得到 N_3 ⁻的最低定量质量浓度为 0.2 mg/m³。

斯朝喜等^[28]基于 N_3 ⁻与 Fe^{3+} 的显色反应原理,在 实验过程中,他们使用氢氧化钠吸收蒸馏出来的叠氮 酸溶液,将高氯酸铁作为显色剂,454 nm 作为测定 波长,通过可见分光光度法定量测量叠氮离子浓度。 结果表明, N_3 ⁻的检测限为 0.08 mg/L,展现了较高的 灵敏度和准确性。李明愉等^[29]利用氢氧化钠吸收叠氮 化(亚)铜与硫酸反应生成的叠氮酸气体,随后加入 醋酸溶液、缓冲溶液和硝酸铜溶液,通过紫外可见分 光光度法测量吸光度,计算叠氮离子的浓度,进而实 现叠氮化(亚)铜的微量检测。

分光光度法适用于叠氮离子的快速检测,操作简 单,且成本较低,但该方法易受背景干扰,需严格控 制实验条件。尽管如此,分光光度法在叠氮离子的快 速检测中具有重要应用价值,尤其在工业生产和环境 监测领域。

2.3 荧光分析法

荧光分析法是一种基于物质在特定紫外光照射 下展现出的荧光变化现象的分析技术,通过观察和分 析光谱图可以对待测物进行定性或定量分析,其灵敏 度是分光光度法的几百到几千倍。近年来,研究学者 们在荧光分析法检测叠氮领域取得显著进展,荧光探 针既可以在酸性条件下,也可以在碱性条件下检测叠 氮,为其在实际检测中提供更广阔的应用。

Lee 等^[30]设计了一种二氯荧光素氯乙酸酯荧光 探针,使用 TPEN-Hg²⁺络合物作为掩蔽剂,消除硫离 子对检测的干扰,提高叠氮离子的检测灵敏度,该探 针对 N₃⁻的检测机理如图 6 所示。在激发波长为 480 nm、发射波长为 532 nm 的条件下,测定不同叠 氮离子浓度对吸光度的影响,结果表明,该探针对叠 氮离子的检测限为 0.4 μ mol/L。



Kim 等^[31]设计合成了一种 NBD-新戊酸盐探针, 该探针与叠氮离子反应生成一种黄色物质 NBD-OH, 在激发波长为 355 nm 的条件下,观察到在 549 nm 处 出现了明显的荧光增强,并且在 5 min 内即可完成检 测。该探针可在 pH 值为 3.6~9.0 范围内进行检测, 叠氮离子的检出限为 16 μmol/L。探针与 N₃⁻的反应 机理如图 7 所示。



Fig.7 Reaction mechanism of NBD-neopentanoate with N_3^-

Jeong 等^[32]基于 NBD 合成了一种 NBD-丹磺酰氯 荧光探针,该探针在含 10% THF 的水溶液中可与叠 氮离子反应,生成一种在特定激发和发射波长下产生 强烈荧光响应的产物。实验结果表明,在激发波长为 400 nm、发射波长为 528 nm 的条件下,该探针可有 效检测叠氮离子,其检测限达 0.487 µmol/L,其反应 机理如图 8 所示。该荧光探针的检测性能在测试环境 的 pH 值为 4~9 时保持不变。此外,该荧光探针还可 以制备成试纸条,方便实际应用检测。



图 8 NBD-dansyl 与 N₃-的反应机理 Fig.8 Reaction mechanism of NBD-dansyl with N₃-

Rai 等^[33]设计了一种荧光探针 NLAC,该探针可 与 Al³⁺结合,生成粉红色的荧光产物。随着 N₃⁻继续 加入,产物颜色由粉红色变为无色。当激发波长为 560 nm 时,在发射波长为 584 nm 处发生荧光淬灭, 其反应机理如图 9 所示。因此,可利用 NLAC-Al³⁺ 络合物检测 N₃⁻,检测限为 0.27 μ mol/L。

Susanta 等^[34]合成了含有炔基集团的姜黄素探针 (CUC-P 和 CUC-P-Cu(II)),探针与叠氮离子反应 后,CUC-P的颜色由浅黄色变为棕色,CUC-P-Cu(Ⅱ) 的颜色由浅棕色变为红棕色(如图 10 所示),探针工 作的环境 pH 值可在 2~10。结果表明,在激发波长分 别为 360、365 nm 的条件下,利用荧光分析法检测, 叠氮离子的检测限为 1 μmol/L。

Ta 等^[35]设计了一种荧光探针(NABI),加入 N₃⁻ 后,在紫外灯下由无色变为黄绿色,探针在 pH 值为 3~12 都可使用检测,其中检测环境的 pH 值在 6.5~8.5



图 9 NLAC+Al³⁺与 N₃⁻的荧光变化机理 Fig.9 Mechanism of fluorescence change of NLAC+Al³⁺ and N₃⁻



图 10 2 种探针与叠氮离子反应现象 Fig.10 Reaction phenomena of two probes with azide ions

时,检测效果最好,其反应原理如图 11 所示。在激 发波长为 414 nm、发射波长为 450 nm 的条件下,叠 氮离子的检测限为 1.82 μmol/L。



图 11 NABI 与 N₃⁻的反应机理 Fig.11 NABI and N₃⁻ reaction mechanism

荧光分析法通过检测叠氮离子与荧光探针反应 后的荧光信号变化,实现高灵敏度检测。该方法具有 快速响应、高选择性和广泛适用性的特点。然而,荧 光探针成本较高,且可能受其他荧光物质干扰,对仪 器精度要求较高。尽管如此,荧光分析法在叠氮离子 的高灵敏度检测中具有重要的应用价值,尤其在生物 医学和环境监测领域表现出显著优势。

2.4 电化学分析法

电化学分析法检测叠氮具有高灵敏度、长期稳定

性等特点, N_3 ⁻在碳、铂和金电极上具有电化学活性, 在铂与金电极上常常被氧化成氮气和各种氮氧化物, 在玻璃碳电极上被氧化成氮气^[36-38]。

Hassan 等^[39]研制出了基于 Fe(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)-红菲 咯啉-N3-络合物的聚氯乙烯膜电极,在 pH 值范围为 6~12 的环境中,电极能够高效进行检测,检测时间 小于 40 s。采用计时电位法测量 35 µmol/L~0.1 mol/L 的叠氮离子浓度,建立叠氮离子浓度对数与电位的关 系函数, 计算出 N₃⁻的检出限为 19 µmol/L。Echols 等^[40]设计了一种应用于现场检测的叠氮化物检测器, 叠氮酸气体可透过膜与其他干扰离子分离,进入受体 流。在碱性环境中,叠氮酸会转化为叠氮离子,并在 其氧化成氮气的电位下,利用安培法检测流动的叠氮 离子浓度,可以现场确定叠氮化物的含量。结果表明, 该种检测方法对叠氮的检测限为 24.6 µg/L。Cui 等[41] 将过氧化氢酶和酪氨酸酶固定在丝网印刷电极上,利 用叠氮化物对过氧化氢分解和邻苯二酚的酶消耗的 抑制作用,实现了对叠氮化物含量的间接测定。Singh 等^[42]合成了一种含三价铁的[Tp^{Me2}Fe(acac)Cl],将其 与增塑剂和阴离子排斥剂结合,在 PVC 膜上形成了 叠氮离子选择性电位传感器。研究结果表明,该电位 传感器适用检测的 pH 值范围为 3.5~9.0, 在 N₃ 浓度为 0.63 µmol/L~0.01 mol/L 时,检测下限为 0.38 µmol/L。 Hassan 等^[43]分别以锰卟啉和钴酞菁作为离子载体, 研制出了2种不同材料的膜电极,将其分散在聚氯乙 烯 (PVC) 膜基底中, 可分别在 pH 值为 3.9~6.5 和 4.2~6.5 下工作, N₃⁻检测限分别为 15、25 μmol/L。

Kamel 等^[44]研制出了一种基于 Mn(II)[2-甲酰喹 啉缩氨基硫脲]络合物的离子选择性电位传感器,可在 15 s 内完成检测,通过绘制电位与叠氮离子浓度 (10 μ mol/L~10 mmol/L)对数的函数图,得到 N₃⁻⁻的检测限为 8 μ mol/L。Li 等^[45]建立了一种利用硅油 基碳糊电极检测叠氮化物的电化学分析法,该电极在 pH 值为 7.2 时具有高效率检测,通过线性扫描伏安法,在叠氮离子浓度为 0.8~1000 μ mol/L 测量电流与浓度的线性关系,N₃⁻⁻的检测限为 0.1 μ mol/L。Eldin 等^[46] 以陶瓷为基底,POT 作为固体导电层,利用丝网印刷 技术研制出了 2 种全固态离子选择性电位传感器,如

图 12 所示。他们分别选用 Fe-PC 和 Nit-N₃⁻作为活性 识别选择性受体,通过计时电位法探究了电位与 N₃⁻ 浓度对数的关系。Fe-PC/POT 电极与 Nit-N₃⁻/POT 电 极工作环境的 pH 值范围分别为 6~9 与 5~10,具有检 测时间小于 10 s 的快速响应效应,叠氮离子浓度在 0.35 μ mol/L~10 mmol/L 时,2 种传感器对 N₃⁻的检测 限分别为 0.1 μ mol/L 和 77 nmol/L。这些离子选择性 电位传感器均具有灵敏度高、检测速度快等优点,可 应用于流动注射检测叠氮离子浓度。





Arya 等^[47]利用六方氮化硼纳米片(h-BNNS)修 饰玻碳电极(GCE),通过差分脉冲伏安法检测叠氮 离子,灵敏度较未修饰 GCE 增加了 25 倍。h-BNNS 具有较少层数和较少团聚的 h-BN 纳米片,减少了离 子扩散途径,增加活性位点,增强了电导率,其 N_3^- 检测限可达 0.000 1 μ mol/L。

近年来,研究学者们对叠氮离子的电化学传感器 进行了深入研究,设计出了一系列离子选择性电极及 某种材料修饰传统电极,然而这些电极也具有一定的 缺点。例如传统电极的操作复杂,且价格昂贵,在一 定程度上限制了其应用范围,离子选择性电极存在较 多干扰离子的影响。尽管如此,这些电传感器拥有高 灵敏度和检测速度快等显著优点,可被应用于流动检 测中,为生产提供安全保障。

3 结语

综上所述,随着叠氮化物类起爆药合成需求的增加,研究叠氮酸的检测方法已成为保障生产安全的 重要趋势。目前,对叠氮酸的检测方法存在广泛研 究,特别是将分子转化为离子后进行检测的技术研 究颇多。

在待检测物质类型方面,若直接检测叠氮酸气体,则需特别注意温度控制,以防其冷凝造成潜在危险;当待检物为叠氮离子时,需选择适当的碱性溶液(如氢氧化钾或氢氧化钠)来吸收叠氮酸。就检测方法而言,利用光学和电化学原理进行检测的快速、方便等优势正逐渐成为研究主流趋势。尤其在合成过程中监测叠氮的浓度时,电化学分析方法因其快速、灵敏且稳定性高的优点而更具适用性,同时要保证电化

学传感器不受除 N₃-以外的离子干扰。这种方法不仅 有助于准确检测叠氮酸的浓度,更能为合成过程提供 实时反馈,从而确保生产的安全与稳定。

未来,叠氮酸检测技术将朝着高灵敏度、实时在 线检测、智能化和便携化方向发展,同时注重抗干扰 能力和环境友好性,为叠氮化物的安全生产和应用提 供更可靠的技术保障。

参考文献:

- 刘瞻. 叠氮化合物的结构和性质[J]. 怀化师专学报, 2000, 19(2): 47-54.
 LIU Z. Structure and Quality of Azide[J]. Journal of Huaihua Teachers College, 2000, 19(2): 47-54.
- [2] ROBERT M, JIRI P. Primary Explosives[M]. Berlin: Springer, 2013: 71-120
- [3] BETTERTON E A, ROBINSON J L. Henry's Law Coefficient of Hydrazoic Acid[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1997, 47(11): 1216-1219.
- [4] BETTERTON E A. Environmental Fate of Sodium Azide Derived from Automobile Airbags[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2003, 33(4): 423-458.
- [5] 国家卫生健康委员会.工作场所有害因素职业接触限 值 第1部分:化学有害因素:GBZ 2.1—2019[S].北京: 中国标准出版社, 2019.
 National Health Commission of the People's Republic of China. Occupational Exposure Limits for Hazardous Agents in the Workplace— Part 1: Chemical Hazardous Agents: GBZ 2.1—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [6] TREITLER D S, LEUNG S. How Dangerous Is too Dangerous? A Perspective on Azide Chemistry[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2022, 87(17): 11293-11295.
- [7] ABRAHAM M H, ACREE W E Jr. Determination of the Hydrogen-Bond Acidity and Basicity for Un-Dissociated Hydrazoic Acid, Isocyanic Acid and Isothiocyanic Acid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 294: 111666.
- [8] ZEHNER J M, SIMONAITIS R A. Gas Chromatographic Determination of Hydrazoic Acid[J]. Journal of Chromatographic Science, 1976, 14(10): 493-494.
- [9] WISS J, FLEURY C, ONKEN U. Safety Improvement of Chemical Processes Involving Azides by Online Monitoring of the Hydrazoic Acid Concentration[J]. Organic Process Research & Development, 2006, 10(2): 349-353.
- [10] ZHOU G, EMERSON K, MAJUSIAK E, et al. Safe Scale-up of Processes Containing Hazardous Species in the Headspace with Inline IR[J]. Organic Process Research & Development, 2012, 16(2): 204-213.
- [11] ZHOU Y, YAO Y W, QI Q, et al. A Click-Activated Fluorescent Probe for Selective Detection of Hydrazoic Acid and Its Application in Biological Imaging[J]. Chemical Communications, 2013, 49(53): 5924-5926.

- [12] HASSAN S S M, AHMED M A, MARZOUK S A M, et al. Potentiometric Gas Sensor for the Selective Determination of Azides[J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(15): 1547-1552.
- [13] VAN ELTEREN J T, VAN DEN BERG C M G, D MARTIN T. Gas Electrode Method for Determination of Azide in Aqueous Samples from the Reprocessing Industry[J]. Analytical Communications, 1997, 34(12): 385-387.
- [14] KIKUCHI M, SATO M, ITO T, et al. Application of a New Analytical Method Using Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Azide Ion to Human Blood and Urine Samples of an Actual Case[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001, 752(1): 149-157.
- [15] LAMBERT W E, PIETTE M, VAN PETEGHEM C, et al. Application of High-Performance Liquid Chromatography to a Fatality Involving Azide[J]. Journal of Analytical Toxicology, 1995, 19(4): 261-264.
- [16] HOWARD J D, SKOGERBOE K J, CASE G A, et al. Death Following Accidental Sodium Azide Ingestion[J]. Journal of Forensic Sciences, 1990, 35(1): 193-196.
- [17] MARQUET P, CLÉMENT S, LOTFI H, et al. Analytical Findings in a Suicide Involving Sodium Azide[J]. Journal of Analytical Toxicology, 1996, 20(2): 134-138.
- [18] KRUSZYNA R, SMITH R P, KRUSZYNA H. Determining Sodium Azide Concentration in Blood by Ion Chromatography[J]. Journal of Forensic Sciences, 1998, 43(1): 200-202.
- [19] PUSKAR M A, FERGON S M, HECKER L H. A short-Term Solid Sorbent Determination of Hydrazoic Acid in Air[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1991, 52(1): 14-19.
- [20] OSHIMA H, UENO E, SAITO I, et al. Determination of Sodium Azide in Beverages by Ion Chromatography[J]. Journal of AOAC International, 2000, 83(6): 1410-1414.
- [21] 马桂兰,谈树苹.后处理工艺中叠氮酸测定的离子色 谱法[J].原子能科学技术,2006,40(2):218-221.
 MA G L, TAN S P. Single-Column Ion Chromatography with Determination of Hydrazoic Acid Produced in Spent Nuclear Fuel Reprocessing[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2006, 40(2):218-221.
- [22] 東玉珍, 邓惟勤, 谈树苹, 等. 液液萃取-离子色谱法测定乏燃料后处理模拟料液中的叠氮酸[J]. 化学分析计量, 2018, 27(6): 60-63.
 SHU Y Z, DENG W Q, TAN S P, et al. Determination of Hydrazoic Acid in Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Liquid by Liquid-Liquid Extraction-Ion Chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(6): 60-63.
- [23] 曹智,何喜红,袁洁琼,等.离子色谱法测定硝酸体系 中氨基羟基脲分解产物叠氮酸[C]// 中国核学会 2019 年学术年会论文集.北京:中国原子能科学研究院放 射化学研究所,2019.

CAO Z, HE X H, YUAN J Q, et al. Determination of

Azide in the Productsfrom Hydroxysemicarbazide in NitricAcid by Ion Chromatography[C]// Proceedings of the 2019 Annual Conference of the Chinese Nuclear Society. Beijing: Institute of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, 2019.

- [24] 姜元甲, 郭美玲, 王艺纯, 等. 采用离子色谱法研究厄贝沙坦中的叠氮化物[J]. 临床医药文献电子杂志, 2019, 6(63): 147.
 JIANG Y J, GUO M L, WANG Y C, et al. Study on Azide in Irbesartan by Ion Chromatography[J]. Electronic Journal of Clinical Medical Literature, 2019, 6(63): 147.
- [25] 周武超, 王亚兵, 曹国平. 分光光度法测定叠氮根含量的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(1): 62-65.
 ZHOU W C, WANG Y B, CAO G P. Research Progress of Spectrophotometric Determination of Azide Group Content[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,
- [26] TSUGE K, KATAOKA M, SETO Y. Rapid Determination of Cyanide and Azide in Beverages by Microdiffusion Spectrophotometric Method[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2001, 25(4): 228-236.

2006, 4(1): 62-65.

- [27] 国家卫生和计划生育委员会.工作场所空气有毒物质测定第43部分:叠氮酸和叠氮化钠:GBZ/T 300.43—2017[S].北京:中国标准出版社,2017. National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. Determination of Toxic Substances in Workplace Air—Part 43: Azide and Sodium Azide: GBZ/T 300.43—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [28] 靳朝喜,陈军锋,郭甜甜,等. 高氯酸铁可见分光光度 法测定水中叠氮化物研究[J]. 中国环境监测, 2021, 37(5): 159-167.
 JIN C X, CHEN J F, GUO T T, et al. Determination of Azide in Water by Visible Spectrophotometry with Ferric Perchlorate[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(5): 159-167.
- [29] 李明愉, 任杰, 曾庆轩, 等. 一种铜叠氮化物含量的微量检测方法: CN116223406A[P]. 2023-06-06.
 LI M Y, REN J, ZENG Q X, et al. A Micro-Detection Method for the Content of Copper Azide: CN116223406A[P]. 2023-06-06.
- [30] LEE J W, KIM H W, IM H G, et al. Dual Signaling of Azide Ions by Deprotection of a Dichlorofluorescein Chloroacetate[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 192: 9-14.
- [31] KIM H W, CHOI M G, PARK H, et al. Single Molecular Multianalyte Signaling of Sulfide and Azide Ions by a Nitrobenzoxadiazole-Based Probe[J]. RSC Advances, 2015, 5(6): 4623-4627.
- [32] JEONG Y A, CHANG I J, CHANG S K. Discriminative Sensing of Sulfide and Azide Ions in Solution by a Nitrobenzoxadiazole-Dansyl Dyad by Simply Tuning the Water Content[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016,

- [33] RAI A, KUMARI N, SRIVASTAVA A K, et al. Rhodamine Hydrazone as OFF-ON-OFF Type Selective Sequential Sensor of Al³⁺ and N₃-Ions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 319: 78-86.
- [34] ADHIKARI S, GURIA S, GHOSH A, et al. A Curcumin Derived Probe for Colorimetric Detection of Azide Ions in Water[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(24): 15368-15372.
- [35] TA S, DAS S, GHOSH M, et al. A Unique Benzimidazole-Naphthalene Hybrid Molecule for Independent Detection of Zn²⁺ and N₃-Ions: Experimental and Theoretical Investigations[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 209: 170-185.
- [36] XU J S, SWAIN G M. Oxidation of Azide Anion at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes[J]. Analytical Chemistry, 1998, 70(8): 1502-1510.
- [37] DALMIA A, SAVINELL R F, LIU C C. The Anodic Behavior of Azide Ions on Gold and Platinum Electrodes in Neutral Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 143(6): 1827-1833.
- [38] DALMIA A, WASMUS S, SAVINELL R F, et al. The Anodic Behavior of Azide Ions at Carbon Electrodes in Neutral Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 143(2): 556-560.
- [39] HASSAN S S M, EL ZAWAWY F M, MARZOUK S A M, et al. Poly(vinyl chloride) Matrix Membrane Electrodes for Manual and Flow Injection Determination of Metal Azides[J]. Analyst, 1992, 117(11): 1683-1689.
- [40] T ECHOLS R, R JAMES R, H ALDSTADT J. Determination of Primary Explosive Azides in Environmental Samples by Sequential Injection Amperometry[J]. Analyst, 1997, 122(4): 315-319.

- [41] CUI Y, BARFORD J P, RENNEBERG R. A Disposable, Screen-Printed Electrode for the Amperometric Determination of Azide Based on the Immobilization with Catalase or Tyrosinase[J]. Analytical Sciences, 2006, 22(10): 1279-1281.
- [42] SINGH A K, SINGH U P, AGGARWAL V, et al. Azide-Selective Sensor Based on Tripodal Iron Complex for Direct Azide Determination in Aqueous Samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 391(6): 2299-2308.
- [43] HASSAN S M, KELANY A E, AL-MEHREZI S S. Novel Polymeric Membrane Sensors Based on Mn(III) Porphyrin and Co(II) Phthalocyanine Ionophores for Batch and Flow Injection Determination of Azide[J]. Electroanalysis, 2008, 20(4): 438-443.
- [44] KAMEL A H. New Potentiometric Transducer Based on a Mn(II) [2-Formylquinoline Thiosemicarbazone] Complex for Static and Hydrodynamic Assessment of Azides[J]. Talanta, 2015, 144: 1085-1090.
- [45] LI K X, HAN M Y, WU F X, et al. Sensitive Electrochemical Detection of Sodium Azide Based on the Electrocatalytic Activity of the Pasting Liquid of a Carbon Paste Electrode[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(20): 4953-4957.
- [46] GALAL ELDIN A, E AMR A E, H KAMEL A, et al. Screen-Printed Microsensors Using Polyoctyl-Thiophene (POT) Conducting Polymer as Solid Transducer for Ultratrace Determination of Azides[J]. Molecules, 2019, 24(7): 1392.
- [47] ARYA NAIR J S, SANDHYA K Y. Nanomolar Level Electrochemical Sensing of Explosive Material Sodium Azide by a Hexagonal Boron Nitride Modified Glassy Carbon Electrode[J]. Materials Advances, 2024, 5(8): 3177-3185.