

• 监测技术 •

过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝光度法测定磷酸雾

罗 军, 王敬贤, 倪晓菲, 刘华波

(湖北省环境监测中心站, 湖北 武汉 430072)

摘要:建立了过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝分光光度法测定磷化车间磷酸雾的监测方法。实验室模拟采样的捕集效率为95.7%~99.1%。单个实验室对含5 μg和15 μg样品进行多次测定,其相对标准差小于5%,样品加标回收率为98.2%~100.5%,方法检测限为0.007 mg/m³。对标样测定,结果均在给定值范围内。用该法与等离子发射光谱法(ICP)对5个样品进行比对测定,结果均令人满意。

关键词:废气; 磷酸雾; 酸消解; 分光光度法

中图分类号: O 657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2000)04-0026-03

To Determine Phosphoric Acid Fume with Perchloroethylene Filter Membrane Sampling-Acid Digestion-Molybdenumblue Spectrophotometry

LUO Jun, WANG Jing-xian, NI Xiao-fei, LIU Hua-bo

(Hubei Provincial Environmental Monitoring Center, Wuhan, Hubei 430072, China)

Abstract: The monitoring methods to detect phosphoric acid fume in phosphorylation workshop was made up with perchloroethylene filter membrane sampling-acid digestion-molybdenumblue spectrophotometry. The trap efficiency of simulated sampling in laboratory was 95.7%~99.1%. In a laboratory, the samples containing 5 μg and 15 μg were determined many times, its relative standard deviation was less than 5%, and the recovery was 98.2%~100.5%. The detection limit was 0.007 mg/m³. The detection results of standard samples were all located within the limitation. Compared with ICP through the comparative detection of five samples, this methods can be taken as an satisfied one.

Key words: Waste gas; Phosphoric acid fume; Acid digestion; Spectrophotometry

目前,在《污染源统一监测分析方法(废气部分)》和《空气和废气监测分析方法》中尚无磷酸雾的分析方法。今用过氯乙烯滤膜采样,酸消解样品,钼蓝分光光度法测定磷化车间磷酸雾能满足污染源的监测要求。

1 试验

1.1 方法原理

用滤膜采集磷酸雾,在酸性条件下以过硫酸钾消解,使缩合及有机结合形式的磷酸盐转变为正磷酸盐,再与酸化的钼酸铵形成淡黄色的磷钼酸盐,在氯化亚锡作用下生成深蓝色络合物,比色测定。

1.2 试验工况

采集磷酸雾样品是在某汽车厂的工件磷化处理工段,其工件喷磷化液[$Zn(H_2PO_4)_2$]后,经热风吹干,采样点位设在磷化车间废气排放口处。

1.3 主要仪器和试剂

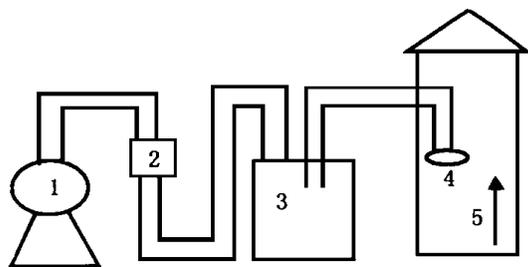
烟气采样器,转子流量计,0 L/min~100 L/min;过氯乙烯滤膜采样装置,滤膜有效直径3 cm(市有售);紫外可见分光光度计;多孔玻板吸收瓶,50 mL。50 g/L过硫酸钾溶液;磷酸盐标准溶液:临用时将50.0 mg/L P稀释成1.00 mg/L P工作液;钼酸铵溶液;氯化亚锡溶液。

1.4 样品采集

由于磷酸雾是以气溶胶形式存在,故选择过氯乙烯滤膜作为捕集介质,并按颗粒物方法采集样品。采样流量30 L/min~50 L/min,采样50 min~100 min。采样系统见图1。

收稿日期:1999-08-10; 修订日期:2000-02-25

第一作者简介:罗 军(1957-),女,湖北襄阳人,高级工程师,学士,已发表论文30余篇。



1——采样泵; 2——转子流量计; 3——硅胶; 4——采样头
(双层过氯乙烯滤膜); 5——排气筒

图1 磷酸雾采样示意装置

1.5 样品预处理

将采样的滤膜剪成小块置于锥形瓶中, 加入约50 mL水、10 mol/L硫酸1 mL、过硫酸钾溶液5 mL、加数粒玻璃珠, 置于电热板上加热煮沸, 保持微沸30 min~40 min, 至瓶内溶液体积为10 mL止, 放置室温, 加酚酞指示剂1滴, 逐滴加入氢氧化钠溶液至微红色, 再滴加1 mol/L硫酸溶液1 mL使红色退去, 充分摇匀, 如溶液混浊, 可用滤纸过滤于50 mL比色管中, 用水清洗锥形瓶及滤纸, 将洗涤液一并移入比色管中, 加水至50 mL待测。同时以空白滤膜作空白处理。

1.6 校准曲线的绘制

分别取1.00 mg/L磷标液0.0 mL、2.50 mL、5.0 mL、10.0 mL、25.0 mL和30.0 mL于6个锥形瓶中, 加水至50 mL。采用与样品滤膜相同的消解方法对以上标液进行处理。向比色管中加入钼酸铵溶液5 mL, 混匀, 再加氯化亚锡溶液0.25 mL, 充分混匀, 放置15 min, 用2 cm比色皿, 在700 nm波长处, 以试剂空白为参比测定吸光值, 绘制校准曲线。

1.7 样品的测定

将预处理的试液按照绘制校准曲线步骤, 以经消解的试剂空白为参比测定吸光值。

1.8 结果计算

$$\text{磷酸雾}(\text{mg}/\text{Nm}^3) = \frac{m \cdot V_t}{V_n \cdot V_a} \times 6.53$$

$$\text{或} = \frac{[(A - A_0) - a]}{b \cdot V_n} \times \frac{V_t}{V_a} \times 6.53$$

式中: m ——样品中磷含量, μg ;

V_t ——测定时所取样品溶液的总体积, mL;

V_n ——标准状况下的采样体积, L;

V_a ——样品溶液总体积, mL;

6.53——总磷换算为磷酸雾的系数;

A ——样品试液的吸光值;

A_0 ——试剂空白溶液吸光值;

a ——回归方程截距;

b ——回归方程斜率。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线、检测限、精密度

包括酸消解全过程的6次校准曲线的回归方程为 $y = 0.024x \pm 0.003$, 其中 $a \leq 0.005$, $b = 0.024 \pm 0.01$ 吸光值/ $(\mu\text{g} \cdot 50 \text{ mL})$, $r > 0.999$ 。方法检测限为 $0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

单个实验室(包括酸消解过程)对含 $5.0 \mu\text{g}$ 磷样品5次测定标准偏差为0.008, 相对标准差 $< 2\%$, 对含 $15.0 \mu\text{g}$ 磷样品6次测定标准偏差为0.017, 相对标准差 $< 1\%$ 。

2.2 样品捕集介质的影响

采用两层过氯乙烯滤膜及玻璃纤维筒, 分别将滤膜安装在自制的滤膜采样头内, 玻璃纤维筒安装在普通采样管上, 两种不同材质的捕集滤料对同一生产周期排放口磷酸雾进行同时段间隔采样, 监测结果见表1。

表1 不同捕集材质对磷酸雾结果的影响

捕集材质	过氯乙烯滤膜	玻璃纤维滤筒
采样流量 $Q/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	30~50	30~50
采样体积 V/L	1000~1500	700~1400
测量值 $C/\text{mg} \cdot (\text{Nm}^3)^{-1}$	0.004~0.090	0.004~0.020

由表1结果可知, 当采样流量和采气体积相近, 同一排口玻璃纤维滤筒磷酸雾测定范围为 $0.004 \text{ mg}/\text{Nm}^3 \sim 0.020 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, 而过氯乙烯滤膜测定范围为 $0.004 \text{ mg}/\text{Nm}^3 \sim 0.090 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 。后者测定值明显高于前者, 究其原因, 有机滤膜的捕集效率优于玻纤滤筒。此外, 在样品酸消解时, 玻纤滤筒溶于水, 消解液易呈糊状, 样品在澄清过滤以及试剂空白方面繁于和高于过氯乙烯滤膜。

2.3 采样效率试验

用相对比较法, 选择两级捕集介质, 第1级为过氯乙烯滤膜, 第2级为氢氧化钠吸收液。以水浴加热浓磷酸产生磷酸雾为发生源, 在实验室内模拟采样。按图1接采样系统, 并在采样头滤膜介质后串联一内装 $0.01 \text{ mol}/\text{L}$ 氢氧化钠溶液的多孔玻板

吸收瓶。将采样头置磷酸雾发生源上,控制一定流量采集样品,分别对滤膜和吸收液进行消解测定,其采样捕集效率见表2。

表2 采样效率试验结果

组别	过氯乙烯滤膜 氢氧化钠		μg	
	m_1	m_2	$m_1 + m_2$	一级捕集效率 / %
A组	867.5	8.1	875.6	99.1
B组	76.4	3.4	79.8	95.7
C组	24.5	0.8	25.3	96.8

由表2可知,在实验室采用两级捕集介质串联模拟采样,第1级(过氯乙烯)介质采样捕集效率均大于95.5%。

2.4 样品消解回收试验

将含5.0 μg 和15.0 μg 磷的过氯乙烯滤膜和玻璃纤维滤筒样品,分别进行消解比色测定,其回收率:过氯乙烯滤膜(5次)在98.2%~100.5%之间,玻璃纤维滤筒(4次)在88.2%~106.5%之间。

2.5 标样测定

对中国环境监测总站总磷标准样品(给定值为

0.204 mg/L \pm 0.009 mg/L)进行5次测定,均值为0.206 mg/L,标准偏差为0.002。

2.6 样品比对测定

采用该光度法与等离子发射光谱法(ICP)对5个样品进行比对测定,结果列表3。

表3 光度法与ICP法比对测定 mg/Nm^3

样品	光度法	ICP法	绝对误差
1	0.016	0.015	-0.001
2	0.024	0.021	-0.003
3	0.060	0.063	+0.003
4	0.048	0.051	+0.003
5	0.044	0.039	-0.005

由表3可知,两方法间的绝对误差小于0.005。

以上结果表明,用过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝分光光度法测定磷化车间废气磷酸雾,操作简单,分析方法灵敏,精密度及准确度均得到满意结果,适合于对污染源磷酸雾监测的要求。

(上接第23页)

人民币分别对巢湖东西两个湖区的主要区域实施清淤,计划清除底泥700万 m^3 。

3.4 建设城市污水处理厂

根据《巢湖水污染防治“九五”计划及2010年规划》,巢湖流域的合肥市、巢湖市等8个市、县将修建污水处理厂,污水处理能力总规模为70万 t/d ,预计污染物削减量总磷为1906 t 、总氮为23052 t 、化学需氧量为58633 t 。

合肥市污水处理厂日处理15万 t 污水的一期工程已于1998年5月投入运行,二期工程和巢湖市污水处理厂正在施工,2000年底可望投入运行。

3.5 加强流域内生态环境保护工作

《巢湖水污染防治“九五”计划及2010年规划》对流域的生态环境保护提出了一系列的措施,主要有:小流域综合治理;湿地保护与水生植被恢复;农村与农田生态环境保护,推广沼气,合理施肥,减少

化肥、农药污染;湖岸崩塌治理及湖岸防护林建设;渔业增殖保护区的建设。

目前,流域内合肥市已建成自然保护区216 km^2 ,建成生态村7个;巢湖地区沿湖营造防护林12 km ,年减少水土流失100万 m^3 ;无为、庐江两县通过省级平原绿化达标验收;六安地区舒城自1984年开始小流域综合整治至今,森林覆盖面积提高到70%,泥沙流失量由治理前的6000 t/km^2 下降到2000 t/km^2 。

4 结束语

巢湖流域水污染防治措施大部分已经实施或正在实施。然而应该清楚地看到,巢湖水质目前仍呈富营养化状态,西半湖还呈重富营养化状态,水质形势不容乐观。只有全流域上下齐心协力落实每一项水污染治理措施,才能确保巢湖水质得到改善。