

水和废水中黄磷的测定

马 军, 李 莉

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘 要: 试验了黄磷在紫外光区的吸收光谱, 建立了紫外分光光度法测定水和废水中黄磷的方法。该方法不需酸化、氧化, 可在萃取后直接比色测定。当样品中含有石油类干扰物质时, 可用含氧化剂的酸性水溶液对萃取液进行反萃取即能将其排除。该方法灵敏, 具有测定范围宽、准确度高、精密度好、操作简便等特点。

关键词: 黄磷; 紫外分光光度法; 水; 废水

中图分类号: O 657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2001)03-0031-03

Determination of Yellow Phosphorus in Water and Wastewater

MA Jun, LI Li

(Nantong Municipal Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: The absorption spectrum of yellow phosphorus within ultraviolet area was tested. the method to determine yellow phosphorus in water and wastewater using ultraviolet spectrophotometry analysis, which need no acidation and oxidation, and colorimetric determination directly. When there had disturbance substance as petroleum materials in samples, disturbance substance can be removed in the anti-extraction process in which acid water solution which contained oxidant was taken as extraction liquid. This method was sensitive, had a wide determination limit and high determination accuracy and easy-use.

Key words: Yellow phosphorus; Ultraviolet spectrophotometry analysis; Water; Wastewater

黄磷属剧毒物质, 对其常用的测定方法有气相色谱法和溴水氧化-磷钼蓝比色法。前者对仪器要求较高, 很多四级环境监测站还不具备此条件; 后者操作复杂, 干扰因素多, 难于适应批量样品测定。今用紫外分光光度法以正己烷为萃取剂, 萃取后可直接比色, 取得较好的结果。

1 原理

黄磷(P_4)分子的4个磷原子外层分别有5个电子, 其中3个与其他磷原子成键, 另两个组成未共享电子对, 在一定波长的紫外光照射下, 未共享电子受到激发, 从而产生紫外吸收光谱。

2 主要仪器和试剂

TU-1201 紫外-可见光分光光度计。精制黄磷: 纯度 99.98%; 正己烷: 优级纯; 黄磷标准贮备液: 在称量瓶中加入大半瓶浸泡过黄磷的蒸馏水, 使溶解得黄磷达到饱和, 取一定量黄磷放入称量瓶中, 准确称量约 0.04 g(准确到 0.1 mg)。用镊子取黄磷短

时间浸入丙酮中脱水, 然后将黄磷放入盛有正己烷的 100 mL 棕色容量瓶中, 待其全部溶解后定容, 此溶液每毫升含黄磷约 400 μg , 贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内; 黄磷标准使用液: 准确吸取一定量黄磷标准贮备液于盛有正己烷的 100 mL 棕色容量瓶中, 定容, 此溶液每毫升含黄磷 20 μg , 贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内; 用于加标的黄磷标准使用液: 准确吸取一定量黄磷标准贮备液于盛有无水乙醇的 100 mL 棕色容量瓶中, 定容, 此溶液每毫升含黄磷 20 μg , 贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内。

3 试验

3.1 萃取剂的选择

黄磷不溶于水, 易溶于二硫化碳有机溶剂, 黄磷吸收峰波长一般在 200 nm 附近^[1], 所以选取一种在测量波段透明的溶剂非常重要, 而正己烷、环己烷、异辛烷等非极性溶剂的最低波长极限均为

收稿日期: 2000-09-18; 修订日期: 2001-02-16

第一作者简介: 马 军(1971-), 男, 江苏南通人, 助理工程师, 学士, 已发表论文 1 篇。

210 nm^[2]。图1是以水作参比,分别对正己烷、环己烷、异辛烷进行紫外波段扫描得到的吸收谱图。

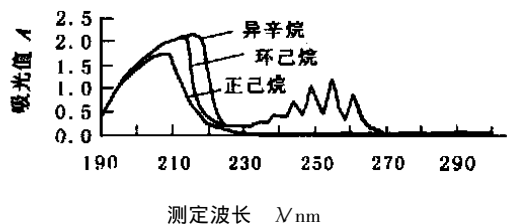


图1 萃取溶剂紫外图谱(参比:水)

由图1可知,3种有机溶剂的最低波长极限顺序为正己烷<环己烷<异辛烷,正己烷在较高波段处没有指纹峰,是一种较理想的溶剂。

优级纯正己烷价格较高,可考虑用分析纯环己烷替代,以环己烷为溶剂所绘制的校准曲线斜率能达到0.042。分析纯环己烷纯度较低,其较高的背景吸收会干扰测定,应尽量选用同一批号试剂。

3.2 黄磷吸收光谱的测定

分别以正己烷和环己烷为溶剂配制8.00 mg/L黄磷溶液作紫外波段扫描,吸收谱图见图2。

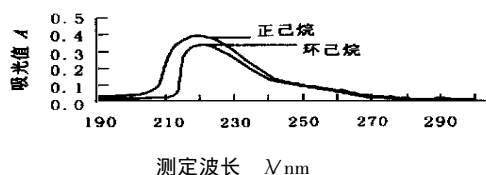


图2 不同溶剂中黄磷吸收图谱

由图2可知,两种溶剂配制的黄磷溶液吸收峰均出现在219 nm附近,以正己烷吸收光谱的峰形较好,没有溶剂吸收背景干扰,且摩尔吸光系数较高。

3.3 校准曲线绘制

分别吸取一系列黄磷标准使用液,用正己烷稀释至10.0 mL,其浓度为1.00 mg/L~20.0 mg/L。以正己烷为参比,于219 nm处测定吸光值。校准曲线回归方程: $y = 0.046 5x + 0.005$, $r = 0.999 8$ 。

3.4 样品测定

取某个磷肥厂处理后水样100 mL于250 mL分液漏斗中,加正己烷10.0 mL,轻轻振摇2 min,静置分层,弃去水相,取50 mL蒸馏水于分液漏斗中,清洗正己烷,弃去水相,重复清洗1次,将萃取液放入10 mm比色皿,于219 nm处测定吸光值。另取一份样品加入加标黄磷标准使用液5.0 mL,

同步测定。水样测定结果为0.15 mg/L,加标回收率为97%。必须指出,由于水样体积是萃取剂的10倍,校准曲线的斜率在计算时应为0.465。

4 干扰及消除

受黄磷污染的地表水或工业废水,有时也含石油类物质。而石油类物质含有各种有苯环的芳香族化合物和各种有共轭双键的烯烃。芳香族化合物的主要吸收波长为250 nm~260 nm;共轭双烯的主要吸收波长为215 nm~230 nm^[1],与黄磷吸收峰相互重叠,使黄磷测定结果产生正误差。

4.1 试验原理

采用氧化-反萃取方法去除干扰,即先将样品萃取液在219 nm处测定吸光值,再以含有氧化剂的酸性水溶液对样品萃取液进行反萃取,这时样品萃取液中的黄磷被氧化为含氧酸根离子溶解于水溶液,而油类物质不会被氧化,弃去水相,将处理后萃取液在219 nm处再次测定吸光值,两次测定值的差即为黄磷的吸光值。

4.2 试验步骤

地表水或工业废水的石油类污染主要由柴油、机油、润滑油及原油造成,今选用0#柴油和11#机油作为油标分别配制成正己烷溶液,在200 nm~300 nm波段处进行扫描,吸收谱图见图3。

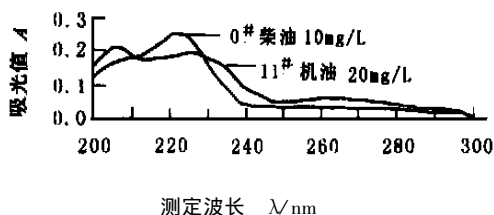


图3 两种干扰油分吸收图谱

于100 mL水中加入20 mg/L黄磷标准使用液3.0 mL和20 mg/L 0#柴油标准使用液5.0 mL,以10.0 mL正己烷进行初次萃取,萃取液在200 nm~300 nm波段处扫描,吸收谱图见图4。

在剩余萃取液中加100 mL水,加4.5 mol/L硫酸5 mL,再加0.02 mol/L高锰酸钾溶液10 mL,振摇2 min,弃去水相,将处理后萃取液在200 nm~300 nm处扫描,吸收谱图见图4。

将初次萃取液与处理后萃取液的吸收图谱取差值后,得到的新图谱与6 mg/L黄磷溶液吸收图谱比较,谱线重复性较好,见图5。

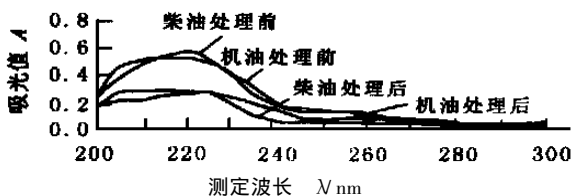


图 4 去除干扰试验图谱

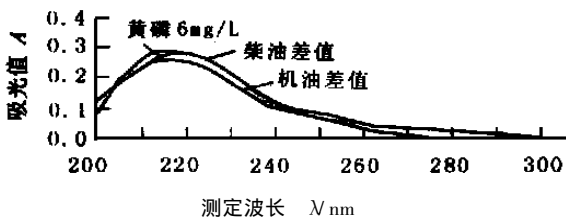


图 5 测定差值与黄磷溶液比较图谱

以 0# 柴油和 11# 机油作为干扰油分, 分别做氧化-反萃取试验, 两组试验结果无显著性差异, 加标回收率在 88%~101% 之间。

5 结果与讨论

(上接第 28 页)

表 3 NO_x 3 日均值及车流量

测 点	珍珠园	医药公司	矿 院	商业大厦	监测中心站
NO _x 平均浓度 ρ/(mg·m ⁻³)	0.203	0.181	0.310	0.260	0.503
车流量 Q/(辆·h ⁻¹)	780	2 058	2 992	3 280	3 890

4.2 NO_x 的平均分布浓度与时间的关系

为从时间上反映主干道近地面空气中机动车尾气分布特征, 选择早、中、晚 NO_x 浓度 3 日平均值对各测点分布作比较分析, 见表 4。表 4 表明, NO_x 浓度早晨最高, 晚上次之, 中午最低。

表 4 各时间段、各测点 NO_x 3 日均值 mg/m³

时 间	矿 院	监 测 中心 站	珍珠园	商业大厦	医药公司
7: 30	0.547	0.585	0.230	0.335	0.232
11: 45	0.163	0.409	0.135	0.186	0.160
17: 30	0.224	0.515	0.242	0.260	0.151

5 控制对策

5.1 根据城市机动车排气污染现状, 制定严格的机动车污染物排放标准及相关的管理法规; 加强对机动车尾气的监督监测, 限期淘汰旧机动车辆, 严格实行新车生产许可证制度; 控制摩托车和出租车

5.1 检测限、准确度、精密度

以吸光值 0.010 所对应的浓度为检测限, 则检测限为 0.02 mg/L, 加标回收率为 95%~103%。6 份平行样批内相对标准差为 1.7%。

5.2 现场萃取与快速测定

水中黄磷极不稳定, 易挥发并被空气氧化, 水样必须现场萃取, 将萃取剂充满容器密封, 尽快测定。

5.3 萃取时间、萃取次数

黄磷在正己烷中溶解度很高, 根据试验, 萃取 1 次, 振摇 2 min 即可将水中 99% 黄磷转移出来。

5.4 加标样的测定

样品加标, 必须将吸管插入液面下, 加黄磷标准使用液。黄磷在水中溶解度极低, 加标量较大时, 黄磷会马上挥发逸出。加标后必须立即加塞密封, 并尽快加入萃取剂振摇。

[参考文献]

- [1] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远, 等. 紫外-可见分光光度法[M]. 上册, 北京: 原子能出版社, 1983. 7~41.
- [2] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981. 553.

的增长速度, 适当限制行驶时间和路线。

5.2 推广采用闭环控制的电喷发动机加装三元催化器装置的“环保型”汽车, 对在用车可安装尾气净化装置, 推广使用无铅汽油和清洁燃料。

5.3 大力发展公共交通事业, 减少主干道车流量。在城市人口密集地区可实行单行道, 并严格限制货车通行, 以减少车流量, 达到控制机动车尾气排放总量的目的^[3]。

[参考文献]

- [1] 国家环保局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 11~20, 54~56, 62~67, 93~99, 235~240.
- [2] 席淑琪, 周申范. 环境质量评价[M]. 南京: 南京理工大学出版社, 1994. 152.
- [3] 孙 强, 赵 丽. 我国城市机动车尾气污染防治策略[J]. 环境保护, 1999, (2): 43~45.

本栏目责任编辑 李文峻