

磷泥中黄磷的测定

闵 捷¹, 胡仁海^{2*}, 汤亚飞¹

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 咸宁市环保实用技术推广中心, 湖北 咸宁 437100

摘 要: 试验以正己烷为萃取剂, 采用紫外分光光度法对磷泥中的黄磷进行了测定, 探讨了萃取时间、萃取剂用量及磷泥取样方法等因素对磷含量测定结果的影响。结果表明: 采用 20 mL 正己烷、振摇 10 min 萃取 2 g 磷泥, 一次萃取率可达到 99%; 在泥饼平面上, 磷含量最大值 15.7%, 最小值 9.7%; 在深度上, 磷含量最大值 15.7%, 最小值 10.2%; 采取棋盘式全层取样可很好地解决黄磷在泥饼中二维空间上分布不均匀的问题, 测定结果的相对标准偏差(RSD)为 2.1%。采用“正己烷萃取+紫外分光光度法”测定磷泥中的黄磷含量方法操作简便、重现性好。

关键词: 正己烷萃取; 紫外分光光度法; 黄磷测定; 磷泥;

中图分类号: O657

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.04.006

0 引 言

根据我国电炉法制磷的生产工艺, 磷泥的来源主要有两个: 一个是粗磷精制过程或废水经过沉降产生的剩余污泥, 主要是单质磷与炉尘的混合物, 一般难以完全分离开; 另一个来源是黄磷废水处理系统产生的污泥。磷泥属于磷化学工业中的危险固体废弃物, 处置不当会对环境造成严重的污染, 测定其中的磷含量有助于计算黄磷工业生产中磷的回收率和成本, 更好地综合处理与利用磷泥, 这是黄磷生产中一个很重要的内容。

针对元素磷的测定研究多适用于水环境和废水^[1-4], 也有刘汉初^[5]采取苯萃取后以溴水氧化成磷酸盐, 用孔雀绿光度法测定河湖底泥中的微量黄磷; 张肖静等^[6]采用过硫酸钾消解、钼锑抗分光光度法测定城市污水厂剩余污泥中的总磷。但涉及磷泥中磷测定的研究较少。现采用紫外分光光度法以正己烷为萃取剂, 萃取后直接比色, 测定磷泥中的黄磷, 取得了较好的结果。

1 试 验

1.1 主要仪器和试剂

实验仪器: XSHF2-3 湿式分样机; SHZ-D(Ⅲ) 型循环水式真空泵; BSA 124S 电子天平; AR2130 电子天平; 752PC 型紫外可见分光光度计。

精制黄磷: 纯度 99.98%; 正己烷: 分析纯。

1.2 标准曲线

黄磷标准贮备液: 在称量瓶中加入一定量浸泡过黄磷的蒸馏水, 称量约 0.05 g (准确到 0.1 mg) 黄磷放入。用镊子将黄磷于丙酮中短时间内完成脱水, 随即取黄磷放入事先盛有正己烷的 100 mL 棕色容量瓶中, 待其全部溶解, 定容。此溶液含黄磷质量浓度约 500 $\mu\text{g/mL}$, 贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内;

黄磷标准使用液: 在盛有正己烷的 100 mL 棕色容量瓶中, 准确吸取 4 mL 黄磷标准贮备液加入, 用正己烷稀释, 定容。此溶液含黄磷质量浓度约 20 $\mu\text{g/mL}$, 贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内;

分别吸取一系列黄磷标准使用液稀释至 10.0 mL, 其质量浓度为 1.0~20.0 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: $y = 0.0325x + 0.0002$, $R^2 = 0.9998$ 。

黄磷吸收峰波长一般在 200 nm 附近^[7], 正己烷是一种较理想的溶剂^[8], 选取 219 nm 为测定波长。

1.3 试验方法

本实验所用贫磷泥来自湖北兴发化工集团股份有限公司, 含磷质量分数为 10%~15%, 其他杂质成分主要为 SiO_2 、CaO、F 等, 其余是水。每次取一定量贫磷泥采用湿式分样机分成 12 份, 磷泥 40~50 g/瓶, 水封存于棕色广口瓶中待用。

试验取一瓶泥样, 将磷泥抽滤后, 用内径 8 mm 玻璃管作为取样器垂直向下、完全插至底部并多点取样 2 g, 于 50 mL 具塞比色管中, 用水稀释至

25 mL 标线.加入一定量正己烷,振摇一段时间,使磷溶入萃取剂,静置分层.取上层萃取液加以稀释,于 219 nm 处测定吸光值.根据标准曲线查出样品磷泥中的磷含量.

2 结果与讨论

2.1 萃取条件

2.1.1 萃取时间 固定正己烷加入量 15 mL,振摇不同时间后,考查萃取时间对磷泥中磷含量测定结果的影响,结果见表 1.

表 1 萃取时间对测定结果的影响

Table 1 Effects of extraction time on the determination results

样品	1#	2#	3#	4#	5#
萃取时间/min	2	5	10	15	20
磷质量分数/%	4.4	5.4	8.7	8.6	8.2

根据试验结果,正己烷对磷泥中黄磷的萃取振摇 10 min,磷含量测定结果即基本稳定,以下试验萃取时间均为 10 min.

2.1.2 萃取剂用量 加入不同体积的正己烷进行萃取,固定振摇时间 10 min,考查萃取剂用量对磷泥中磷含量测定结果的影响,测定结果见表 2.

表 2 正己烷用量对测定结果的影响

Table 2 Effects of hexane dosage on the determination results

样品	1#	2#	3#	4#	5#
正己烷用量/mL	10	15	20	25	30
磷质量分数/%	5.4	8.7	11.6	11.3	11.5

由试验结果可知,随着正己烷用量的增加,黄磷的萃取量也增加.正己烷用量增加至 20 mL 后,测定结果变化不大.因此,选择加入正己烷 20 mL 为宜.

2.1.3 萃取次数 取一定量磷泥于 250 mL 分液漏斗中,加入正己烷用量 20 mL、振摇 10 min,静置分层,测定磷的萃取量.打开分液漏斗旋塞,放出下部含泥的水相于比色管中,再次加入 20 mL 正己烷进行萃取,测定萃取量.

第 1 次磷泥中磷质量分数的测定结果为 13.8%,第 2 次测定结果仅 0.1%.第 1 次萃取回收率即可达到 99%,故只进行一次萃取.

2.2 磷泥取样方法

2.2.1 平面不均匀性 将一块抽滤过的泥饼均分为 4 份,分别在每份中取泥样重 2 g,测定黄磷含量,结果见表 3.

由表 3 可知,磷质量分数最大值 15.7%,最小

值 9.7%,其差值为 6%,占平均值的 51%.说明黄磷在泥饼中平面上分布不均匀,应该采取多点取样.

表 3 平面均匀性试验结果

Table 3 The results of plane uniformity analysis

	1#	2#	3#	4#	平均值
磷质量分数/%	10.2	15.7	11.0	9.7	11.7

2.2.2 厚度不均匀性 将一块抽滤过的泥饼均分为 8 份,取对角线上的 2 份泥样,分别剖切分为上、中、下 3 部分,每部分取泥 2 g,测定黄磷含量,结果见表 4.

表 4 厚度均匀性试验结果

Table 4 The results of depth uniformity analysis w/%

样品	上层	中层	下层	平均值
1#	15.7	11.4	10.2	12.4
2#	13.9	11.0	10.3	11.7

由表 4 可知,磷含量最大值均出现在泥样的上层部分.随着深度的增加,磷含量减少.受抽滤过程的影响,黄磷在泥饼厚度上也分布不均匀.因此,不能只是在表面挑取泥样,取样时应将吸管贯穿上层、垂直向下、完全插至底部.

2.3 精密度试验

由于黄磷在磷泥中二维空间上分布不均匀,因此要棋盘式全层取样.先将泥饼均分为若干份,用取样器在每一份内全层取一次样,混合为一个重 2 g 样品,共取 6 个样品,测定每个样品磷含量,结果见表 5.

表 5 精密度试验结果

Table 5 The results of precision analysis

磷质量分数/%						平均值/%	RSD/%
1#	2#	3#	4#	5#	6#		
9.2	9.1	9.3	8.8	9.1	8.8	9.1	2.1

由表 5 可知,磷泥样品磷含量的测定 RSD 为 2.1%,采取棋盘式全层取样后,有效减少误差,能满足测量要求.

3 结 语

a.采用“正己烷萃取+紫外分光光度法”可测定磷泥中的磷含量,对磷泥中黄磷萃取效率高.当磷泥重 2 g 时,在正己烷用量 20 mL、振摇 10 min 的条件下,一次萃取即可完全.

b.黄磷在泥饼中二维空间上分布不均匀,平面上测量相对误差为 51%,深度上测量相对误差为 44%.采用棋盘式全层取样,测定结果的 RSD 为

2.1%,既可以减少平面上分布不均匀的情况,又可以解决在深度上分布不均匀的问题。

致谢

感谢武汉工程大学为本研究提供实验平台。

参考文献:

- [1] 刘艳娟.废水中总磷测定方法的研究[J].唐山学院学报,2004,17(3):98-99.
LIU Yan-juan. Study of method measuring total quantity of phosphorus in waste water[J]. Journal of Tangshan College,2004,17(3):98-99.(in Chinese)
- [2] 吴鹏,於香湘,缪建军.水中单质磷测定方法的改进[J].环境监测管理与技术,2013(1):33-36.
WU Peng, YU Xiang-xiang, MIAO Jian-jun. Improvement of method for the determination of phosphorus in water[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013(1):33-36.(in Chinese)
- [3] 王学军.环境试样中黄磷的气相色谱测定[J].环境监测管理与技术,1998,10(4):28-29.
WANG Xue-jun. Determination of phosphorus in environmental samples by gas chromatography[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 1998,10(4):28-29.(in Chinese)
- [4] 陈晓娟,李勤,孙欣阳.火焰光度气相色谱法测定水中的黄磷[J].环境研究与监测,2007,20(2):26-27.
CHEN Xiao-juan, LI Qin, SUN Xin-yang. Gas chromatography flame photometric determination of yellow phosphorus in water[J]. Environmental Study and Monitoring, 2007,20(2):26-27.(in Chinese)
- [5] 刘汉初.孔雀绿光度法测定河湖底泥中微量黄磷[J].中国环境监测,1996,12(3):18.
LIU Han-chu. Spectrophotometric determination of microamounts of phosphorus yellow in drainage deposit with malachite green[J]. Environmental Monitoring in China,1996,12(3):18.(in Chinese)
- [6] 张肖静,高健磊,刘航航,等.城市污水厂剩余污泥中总磷的测定[J].环境监测管理与技术,2010,22(5):39-41.
ZHANG Xiao-jing, GAO Jian-lei, LIU Hang-hang, et al. Determination of total phosphorus in surplus sludge of urban sewage treatment plant[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2010,22(5):39-41.(in Chinese)
- [7] 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.
CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, LIU Wen-yuan, et al. Ultraviolet visible spectrophotometry[M]. Volume 1.Beijing: Atomic Energy Press.1983:7-41.(in Chinese)
- [8] 马军,李莉.水和废水中黄磷的测定[J].环境监测管理与技术,2001,13(3):31-33.
MA Jun, LI Li. Determination of yellow phosphorus in water and waste water[J].The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2001,13(3):31-33.(in Chinese)

Determination of yellow phosphorus in phosphorus mud

MIN Jie¹, HU Ren-hai², TANG Ya-fei¹

1.School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2.Xianning Dissemination Centre of Environmental Protection Practical Technologies, Xianning 437100, China

Abstract: The yellow phosphorus in phosphorus mud was determined by ultraviolet spectrophotometry with hexane as extraction agent. The effects of extraction time, hexane dosage, the sampling method of phosphorus mud and other factors on the determination results of phosphorus content were discussed. The results show that: the extraction rate of the yellow phosphorus from 2 g phosphorus mud is 99% using 20 mL hexane and shaking 10 min. On the plane of a mud cake, the maximum content of phosphorus is 15.7% and the minimum content is 9.7%. In the vertical direction, the maximum content is 15.7% and the minimum content is 10.2%. The problem that phosphorus is unevenly distributed in the two-dimensional space is well solved by the full layer chessboard sampling, and the Relative Standard Deviation of determination results is 2.1%. Using hexane as extraction agent and ultraviolet spectrophotometric analysis to determine phosphorus in phosphorus mud is simple and feasible.

Keywords: extraction with hexane; ultraviolet spectrophotometry analysis; determination of yellow phosphorus; phosphorus mud

本文编辑:龚晓宁