

分光光度法测定模拟高放废液中的磷含量

孔雪艳, 夏峰林, 刘 燕, 高永萍, 李 琴

中核四〇四有限公司 第二分公司, 甘肃 兰州 732850

摘要:建立了模拟高放废液中磷含量的分析方法。该法是在铋盐存在下,溶液中的正磷酸与钼酸铵形成磷钼黄(磷钼杂多酸),磷钼黄经抗坏血酸还原后形成磷钼蓝,于分光光度计上测量吸光度从而获得样品中的磷含量。开展了磷钼蓝吸收波长、形成酸度、显色试剂用量、稳定时间、干扰离子、重加回收率、精密度等实验。结果表明:在0.8 mol/L硝酸溶液中,依次加入硝酸铋、钼酸铵、抗坏血酸能使磷完全形成磷钼蓝,在室温下、40 min内磷显色稳定,于分光光度计695 nm处有最大吸收,同时硅(0.3 mg/L)、铁(4.0 mg/L)、镍(2.9 mg/L)、铀(0.8 mg/L)、钍(0.8 mg/L)、镁(0.4 mg/L)、锰(1.0 mg/L)、铝(2.0 mg/L)、铜(1.6 mg/L)、铈(0.2 mg/L)、镱(0.4 mg/L)不影响磷含量(0.2 mg/L)的测定。采用该法测定模拟高放废液中磷的含量,重加回收率为99.80%~103.34%,测量的相对标准偏差优于3.0%($n=6$),满足分析要求,可用于真实高放废液中磷含量的测量。

关键词:模拟高放废液;分光光度法;干扰离子;磷含量

中图分类号:O615.45; TL941.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)05-0305-06

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2017076

Determination of Phosphorus in Simulated High Level Liquid Waste by Spectrophotometry

KONG Xue-yan, XIA Feng-lin, LIU Yan, GAO Yong-ping, LI Qin

The 2th Branch of the 404 Ltd., China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850

Abstract: A method for the determination of phosphorus in simulated high level liquid waste was established. In the presence of bismuth salt, orthophosphoric acid reacts with ammonium phosphomolybdate to produce phosphomolybdenum yellow (PMo₁₂ heteropoly acid), which can be reduced to phosphomolybdenum blue by the ascorbic acid. The absorbance was measured on the spectrophotometer to obtain the phosphorus content in the sample. Experiments were carried out on the absorption wavelength of phosphorous molybdenum blue, the formation of acidity, the amount of color reagents, the stabilization time, interference ions, regain recovery, precision, etc. The results show that in 0.8 mol/L nitric acid solution, phosphorous molybdenum is formed completely after adding strontium nitrate, ammonium molybdate, ascorbic acid sequentially, which can stable 40 min in room temperature, $\lambda_{\max}=695$ nm. Under the selected experimental conditions, the influence of interfering ions on the

收稿日期:2017-11-26;修订日期:2018-04-16

作者简介:孔雪艳(1984—),女,云南曲靖地区宣威人,工程师,应用物理专业,E-mail: 13649374253@163.com

网络出版时间:2018-09-10;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180908.1452.004.html

determination of 0.2 mg/L phosphorus can be neglected, if the masses of the interfering ions are less than those as shown in the round brackets: Si(0.3 mg/L), Fe(4.0 mg/L), Ni(2.9 mg/L), U(0.8 mg/L), Ce(0.8 mg/L), Mg(0.4 mg/L), Mn(1.0 mg/L), Al(2.0 mg/L), Cu(1.6 mg/L), Nb(0.2 mg/L), Sr(0.4 mg/L). The relative standard deviation is less than 3.0% ($n=6$), and the recovery of standard addition is 99.80%–103.34%, which meets the requirement of analysis. The method can be used to measure the content of phosphorus in real high level liquid waste.

Key words: simulated high level liquid waste; spectrophotometry; interfering ions; phosphorus content

高放废液的放射性水平高、腐蚀性强,长期存放于不锈钢大罐中存在较大安全隐患,需对其进行处理处置。目前,玻璃固化技术作为高放废液处理处置的有效手段,已被我国列为重要工程项目。为配合高放废液玻璃固化技术工艺研究,需对高放废液的物理、化学特性和化学组分进行检测,其中磷是化学组分中一项重要的检测项目。

关于磷含量的测定方法中,分光光度法^[1-10]因其具有准确、快速、简便、易掌握的优点,现已广泛应用于工业循环水、海水、土壤、植物、矿石等样品中磷含量测定,如扈传昱等^[9]用磷钼蓝分光光度法测定海水和沉积物中磷;高颖剑^[7]采用分光光度法测定银-铜合金中的磷含量;梁文君等^[8]采用钼磷钼蓝分光光度法测定金属硅中的磷;国家标准^[10]介绍分光光度法测定硅铁中磷含量等。与上述分析方法中分析样品相比,高放废液体系复杂、阳离子种类多,且含量相差极大,快速简便的分光光度法能否适用于高放废液中磷含量的测定还未可知。

本工作拟在上述实验基础上,研究钼磷钼蓝的形成条件,以及高放废液中存在的一些能形成杂多酸中心体元素如硅、铁、铈等元素对磷含量测定的影响,并测定模拟高放废液中的磷含量。

1 实验部分

1.1 实验原理

试样中不同形态的磷经高氯酸氧化为正磷酸,在钼盐存在下,正磷酸与钼酸铵形成磷钼杂多酸(磷钼黄),磷钼杂多酸经抗坏血酸还原后形成磷钼蓝,在波长 695 nm 有最大吸收,采用分光光度计测量显色溶液的吸光度,通过计算从而可得到样品中磷的含量。

1.2 试剂材料和设备

磷酸根标准溶液,光谱纯,钢研纳克检测技术股份有限公司;放射性标准溶液,中国原子能科学

研究院提供;二氧化钪标准物质,GBW 04245,不确定度不大于 0.04%,中核四〇四有限公司第二分公司提供;八氧化三铀标准物质,核工业北京化工冶金研究院;其它化学试剂均为市售,纯度为分析纯或优于分析纯。

722S 分光光度计,北京谱析科技有限公司,测量波长 380~1 000 nm,光谱带宽 2 nm;自动取样器,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司,200 μ L、1 000 μ L、5 mL、10 mL。

1.3 实验方法

根据实验原理,移取一定体积的磷酸根标准溶液,加入一定量的显色试剂,于分光光度计上测量不同波长下显色溶液的吸光度,确定最佳吸收波长。改变显色条件中的任一条件如酸度,控制其他条件不变,逐一进行酸度、钼酸铵、抗坏血酸等对磷显色的条件实验,确定磷显色的最佳条件;在确定的最佳条件下,观察可能的干扰离子对磷测定影响;最后测定模拟高放废液中磷含量,检验实验方法的可靠性。

模拟高放废液的配制:配制元素含量不同的两种溶液(1号、2号溶液),按比例移取1号溶液和2号溶液混合后加入磷标准溶液和 U、Np、Am、Pu、Sr-Y、Cs、Tc 放射性标准溶液,配制成模拟高放废液。模拟高放废液中元素种类及采用的化合物列入表 1。

2 结果与讨论

2.1 显色实验

2.1.1 吸收曲线 取一定体积的磷酸根标准溶液,顺序加入显色剂后显色,于分光光度计上在 600~820 nm 波长范围内,测量不同波长时显色溶液的吸光度,以吸光度-波长作图,结果示于图 1。由图 1 可知,在波长 690~700 nm 显色溶液的吸光度最大,后续实验选择 695 nm 作为磷测定波长。

表 1 模拟高放废液中元素及加入的化合物

Table 1 Elements of simulated high level liquid waste and added compounds

序号	元素	化合物	序号	元素	化合物
1	Na	NaNO ₃	14	Ce	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
2	Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	15	Nd	Nd(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O
3	Cr	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	16	Sr	Sr(NO ₃) ₂
4	Al	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	17	Ni	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
5	Fe	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	18	Mn	MnSO ₄ · H ₂ O
6	Ba	Ba(NO ₃) ₂	19	P	磷酸根标准溶液
7	Mg	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	20	Pu	二氧化钚标准溶液
8	Zr	ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	21	Am	放射性标准溶液
9	Eu	EuCl ₃ · 6H ₂ O	22	Np	放射性标准溶液
10	Ru	RuNO(NO ₃) ₃	23	Sr-Y	放射性标准溶液
11	Pd	Pd(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	24	Tc	放射性标准溶液
12	F	NaF	25	Cs	放射性标准溶液
13	Nb	K ₃ NbO ₄	26	U	八氧化三铀标准物质

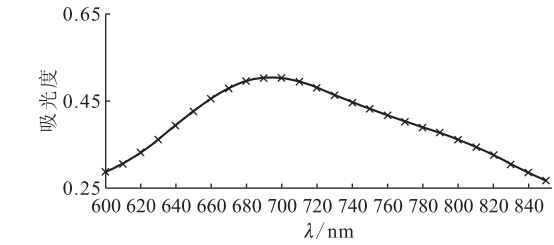
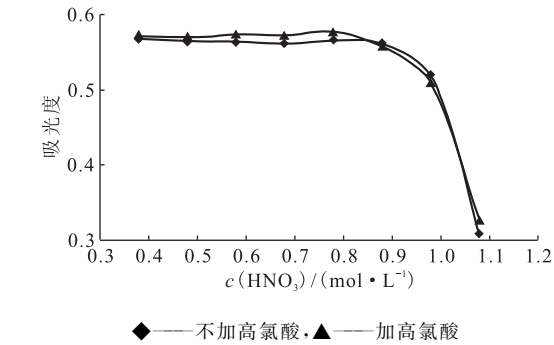


图 1 磷吸收曲线
Fig. 1 Phosphorus absorption curve

2.1.2 酸度的影响 改变显色溶液酸度,观察不同酸度下磷的吸光度,结果示于图 2。由图 2 可知,酸度在 0.4~0.9 mol/L 时,显色溶液的吸光度最大且稳定。实验也考察了在 0.4~0.9 mol/L



◆——不加高氯酸,▲——加高氯酸
图 2 不同酸度下磷的吸光度
Fig. 2 Absorbance of phosphorus in different acid solutions

范围内硅的显色实验,结果示于图 3。由图 3 可知,当显色溶液酸度小于 0.7 mol/L 时,有小部分硅钼蓝形成,但酸度在 0.7~1.0 mol/L 时,溶液中的硅不形成硅钼蓝,不影响磷的测定。故确定后续实验酸度为 0.8 mol/L,即加入硝酸的体积为 3.5 mL。

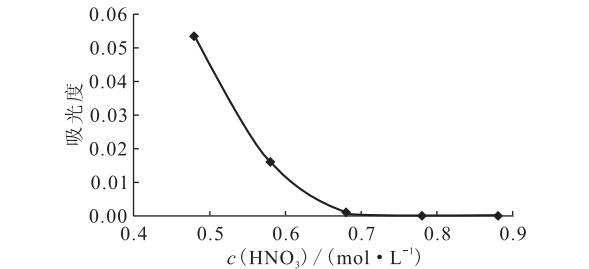


图 3 不同酸度下硅的吸光度
Fig. 3 Absorbance of silicon in different acid solutions

2.1.3 硝酸铋体积的影响 改变硝酸铋体积,观察硝酸铋体积对磷吸光度的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,硝酸铋的加入量对磷的测定无显著影响,后续试验中加入 4.0 mL 硝酸铋。

2.1.4 钼酸铵体积的影响 改变钼酸铵体积,观察钼酸铵体积对磷吸光度的影响,结果示于图 5。由图 5 可知,当钼酸铵体积为 3.0~6.0 mL 时,

满足磷钼蓝显色要求,且吸光度稳定,随着钼酸铵体积的增加,溶液由清亮变浑浊,故确定后续实验钼酸铵体积为 5.0 mL。

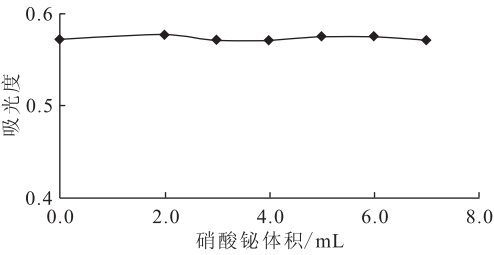


图 4 不同硝酸铋体积下磷的吸光度
Fig. 4 Absorbance of phosphorus
in different volumes of bismuth nitrate

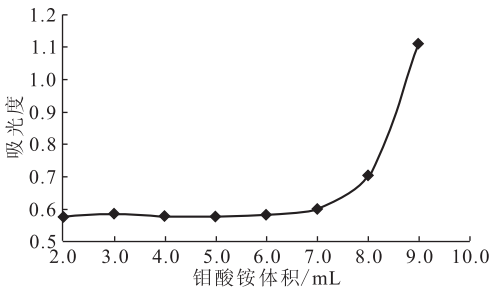


图 5 不同钼酸铵体积下磷的吸光度
Fig. 5 Absorbance of phosphorus
in different volumes of ammonium molybdate

2.1.5 抗坏血酸-乙醇体积的影响 改变抗坏血酸-乙醇体积,观察其对磷吸光度的影响,结果示于图 6。由图 6 可知,当抗坏血酸-乙醇体积为 2.0~9.0 mL 时,吸光度稳定,可保障溶液中磷钼黄完全转化为磷钼蓝,随着抗坏血酸体积的增加,溶液由清亮变浑浊,吸光度增大,在后续实验中选择抗坏血酸-乙醇加入体积为 5.0 mL。

2.1.6 高氯酸的影响 由于高放废液中磷元素可能存在多种形态,为保障测量时试样中磷的价

态统一,需采用氧化剂将溶液中其他价态的磷氧化为正磷酸,文献[4,8,10]中分别选用 5、10、3 mL 高氯酸为氧化剂对测量样品中的磷进行价态调节。本工作考察结果表明:在 3.0 mL 高氯酸下,10 μg 偏磷酸的吸光度与 10 μg 磷酸根的吸光度相同,可认为 3.0 mL 高氯酸将 10 μg 的偏磷酸全氧化为正磷酸,再结合高放废液的酸度和存放年限,其中的偏磷酸根、焦磷酸根等非正磷酸根含量极少,即 3.0 mL 高氯酸能将样品中不同形态的磷酸根完全调节为正磷酸根。

2.1.7 稳定时间对吸光度的影响 磷钼黄转变为磷钼蓝的速度非常快,观察了稳定时间对磷吸光度的影响,结果示于图 7。由图 7 可知,在 40 min 内,磷的吸光度变化不大,后续实验中磷显色后放置 10 min 再测量,并在 40 min 内完成测量。

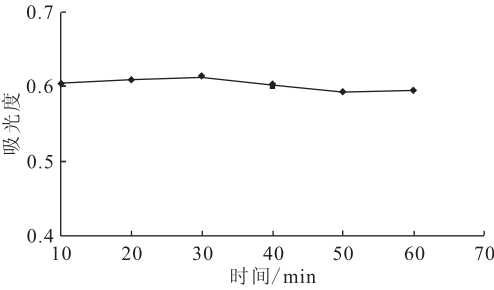


图 7 不同稳定时间下磷的吸光度
Fig. 7 Absorbance of phosphorus
at different stable times

因实验室条件有限,未进行温度对吸光度影响的实验,本实验均在室温下进行(约 22 $^{\circ}\text{C}$)。通过上述实验可知,室温下,在 0.8 mol/L 硝酸溶液中,顺序加入 4.0 mL 硝酸铋、5.0 mL 钼酸铵、5.0 mL 抗坏血酸,10 μg 磷显色完全,在 40 min 内磷钼蓝显色稳定。

2.2 干扰实验

杂多酸是含有两个或更多不同酸酐的酸,如磷钼杂多酸是一个磷酸分子结合四个三钼酸酐而生成的,其中磷是中心原子(形成体),钼酸酐是配位体。文献[1]显示可形成杂多酸的元素几乎遍布元素周期表各族,如表 2 所示。

由表 2 可知,很多元素都能形成杂多酸。结合以往高放废液的分析可知,铁、镍、铀、铝等离子含量是磷酸根含量的几倍到几十倍不等,这些元素在本实验的条件下是否会形成相应的杂多酸而

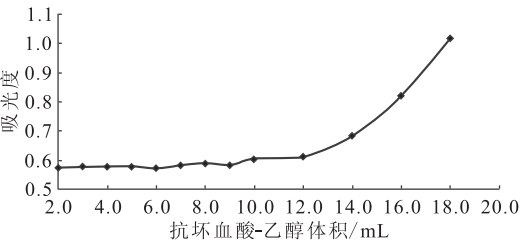


图 6 不同抗坏血酸-乙醇体积下磷的吸光度
Fig. 6 Absorbance of phosphorus
in different volumes of ascorbic acid-athanol

影响磷的测定还需进行实验。根据高放废液中化学成分组成和表 2 所列元素,选取了硅、铁、镍、铀、钽、铯、钼等元素进行实验,观察其对分光光度法测磷含量的影响。样品中锶、铯的放射性强度虽然很高,但其化学含量较低,且锶、铯两种元素并不在表 2 所列范围内,在干扰实验中也进行锶的干扰实验,另外,铯对磷含量测定的影响在精密度实验中也进行了验证,结果列入表 3。由表 3 可知,硅、铁、镍、铀、钽、铯、钼、铝、铜、铷、锶不影响磷含量(0.2 mg/L)的测量,当溶液中的铜达到 60 mg/L 时,吸光度增大,影响磷含量的测量。

表 2 可作为杂多酸中心形成体的元素^[1]
Table 2 Center of hetero poly acid
from body elements^[1]

族数	元素
Ⅷ	Fe,CO,Ni,Rh,Os,Ir,Pt
Ⅶ	Tc,Mn
Ⅵ	Cr,Mo,W,U,S,Se,Te
Ⅴ	V,Nb,Ta,P,As,Sb
Ⅳ	Ti,Zr,Th,Si,Ge,Sn,Ce
Ⅲ	B,Al,Ga,In
Ⅱ	Be,Mg,Ca
Ⅰ	H,Cu

2.3 工作曲线

准确移取不同体积的磷工作标准溶液,按 2.1 节方法显色,测量显色溶液的吸光度(50 mL 比色管,5 cm 比色皿),以吸光度-磷的质量作图,结果示于图 8。由图 8 可知,在本工作选择的条件下,磷含量测定的工作曲线拟合方程为:

表 4 模拟高放料液中磷含量测定
Table 4 Content of hosphorus insimulated high level liquid waste

No.	A	$m_{\text{det}}(\text{P})/\mu\text{g}$	$\rho_{\text{det}}(\text{P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\bar{\rho}(\text{P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	标准偏差/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$s_r/\%$
1	0.525	10.102	10.102	9.880	0.259	2.62
2	0.527	10.141	10.141			
3	0.523	10.063	10.063			
4	0.510	9.807	9.807			
5	0.498	9.572	9.572			
6	0.499	9.591	9.591			

注: $\rho_{\text{理论}}(\text{P})=10.0\text{ mg/L}$

$A=0.050\ 9m+0.010\ 8$
式中: A 为吸光度; m 为显色体系中磷的质量, μg 。线性相关系数为 $r^2=0.999\ 6$ 。

表 3 干扰实验汇总表
Table 3 Table of interference test

元素	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Si	0.3	Cu	1.6
Ni	2.9	Nb	0.2
Mg	0.4	U	0.8
Ce	0.8	Mn	1.0
Fe	4.0	Sr	0.4
Al	2.0		

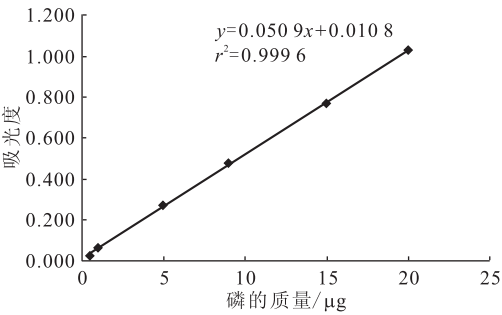


图 8 工作曲线
Fig. 8 Working curve

2.4 模拟高放废液中磷含量的测量

准确移取 1.0 mL 模拟高放废液 6 份,按实验方法显色,测量显色溶液的吸光度,由工作曲线计算试样中磷含量,结果列入表 4。由表 4 可知,6 次独立测量的相对标准偏差为 2.62%,且模拟高放废液中的放射性核素不影响磷含量测量。

2.5 重加回收率

准确移取 0.5 mL 模拟高放废液 2 组,一组加入磷工作标准溶液,两组溶液按实验方法显色,测量显色溶液的吸光度,进行重加回收率实验,实验结果列入表 5。由表 5 可知,该法重加回收率为 99.80%~103.34%。

表 5 重加回收率
Table 5 Recovery of standard addition

序号	$m_0(\text{P})/\mu\text{g}$	$m_{\text{add}}(\text{P})/\mu\text{g}$	$m_{\text{det}}(\text{P})/\mu\text{g}$	重加回收率/%
1	4.621	5.000	9.788	103.34
2	4.523	5.000	9.690	103.34
3	4.680	5.000	9.670	99.80

3 结 论

- (1) 研究了磷钼蓝分光光度法测定模拟高放废液中磷含量的测定条件,建立了模拟高放废液中磷含量的测量方法。
- (2) 建立的磷钼蓝分光光度法测定磷含量方法的重加回收率为 99.80%~103.34%,6 次独立测量的相对标准偏差优于 3.0%。
- (3) 在选定条件下,硅、铁、镍、铀、钍、镭、铯、钡、铜、铷、锶不影响磷含量(0.2 mg/L)的测定,加入的放射性核素也不影响磷的测量,即该法可

用于真实高放废液中磷含量的测量。

参考文献:

[1] 潘教麦,陈亚森,严恒太. 显色剂及其在冶金分析中的应用[M]. 上海:上海科学技术出版社,1981:63-84.

[2] 李沪萍,罗康碧. 分光光度法测磷显色剂比较[J]. 云南工业大学学报,1996,12(1):21-24.

[3] 宋丽君,朱辉. 分光光度法测定钢铁中的磷[J]. 化学分析计量,2000,9(4):22-23.

[4] 黄城,周燕,曾淦宁,等. 抗坏血酸-钼蓝分光光度法测定海藻中磷的研究探讨[J]. 海洋环境科学,2009,28(增刊 1):76-78.

[5] 刘长松,郭捷,魏雁声. 在非离子表面活性剂存在下,硅钼钼蓝、磷钼钼蓝-罗丹明 B 缔合物分光光度法测定痕量硅和磷的研究[J]. 分析化学,1988,16(3):211-215.

[6] 何久康. 铁矿石中磷的测定:抗坏血酸还原磷钼蓝光度法[J]. 内蒙古大学学报,1982,13(3):275-280.

[7] 高颖剑. 银-铜合金中磷的测定[J]. 矿冶,2009,18(3):96-99.

[8] 梁文君,杨泽彪,王齐光,等. 吸光光度法测定金属硅中的磷、锰[J]. 云南冶金,2002,31(1):51-52,60.

[9] 扈传昱,王正方,吕海燕. 海水和海洋沉积物中总磷的测定[J]. 海洋环境科学,1999,18(3):48-52.

[10] 马树屏. GB/T 4333.2-1988 硅铁化学分析方法 钼磷钼蓝光度法测定磷量[S]. 北京:中国标准出版社,1988.