

ICP-OES测定三氯化磷中Fe、Pb、As元素

吉 伟

南通江山农药化工股份有限公司 江苏南通 226017

摘 要: 本文采用标准曲线法, 利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES), 对三氯化磷中的铁、铅、砷3种元素进行了测定, 筛选出了最佳分析线, 其准确度、精密度等均符合要求。

关键词: ICP-OES; 三氯化磷; 微量元素Fe、Pb、As; 分析

Determination of Fe, Pb and As in phosphorus trichloride by ICP-OES

Wei Ji

Nantong Jiangshan Pesticide Chemical Co., Ltd Nantong, Jiangsu 226017

Abstract: The iron, lead and arsenic in phosphorus trichloride were determined by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) using standard curve method. The best analytical line was selected, and its accuracy and precision met the requirements.

Keywords: ICP-OES; phosphorus trichloride; trace elements Fe, Pb, As; analysis

1 前言

三氯化磷是生产有机磷化合物的常用原料, 广泛应用于农药、医药、染料、磷系列增塑剂及阻燃剂的生产。例如, 它可用于生产三氯硫磷、三氯氧磷亚磷酸、亚磷酸酯等农药中间体, 进而合成双甘磷、草甘磷、敌百虫等衍生产品; 在染料、香料、医药等生产中作催化剂、溶剂等; 近年来在生产水处理剂方面的用量也逐渐增加^[1]。我公司生产的三氯化磷是作为生产亚磷酸、亚磷酸二甲酯和亚磷酸三甲酯等中间体配套产品和商品销售。

三氯化磷被客户用于医药方面, 对微量元素的含量要求比较高, 其中As、Pb、Fe的含量要求均 ≤ 10 mg/Kg^[2]。行业中测定三氯化磷中砷含量的标准方法主要是砷斑法, 该方法仅可作限量的定性分析, 不能给出定量结果^[3]。三氯化磷中砷含量As有单独的分析方法, 而三个元素同时分析的分析方法未见报道。

本文笔者采用ICP-OES等离子发射光谱, 同时测定Fe、Pb、As的含量, 技术简单, 快速。精密度很高, 化

学干扰少, 波长选择的自由度很大, 可以作为企业生产过程质量控制和分析检测的参考方法。

2 生产过程

2.1 三氯化磷产品的物化性质

分子式: PCl_3

分子量: 137.35

物理性质: 三氯化磷为无色透明液体, 比重 D_4^{20} : 1.574, 沸点: 75.5°C , 熔点: -92°C , 可与醚、氯仿、苯和二硫化碳以任何比例混合, 易挥发, 有窒息性刺鼻气味, 对人体有强烈的灼伤作用, 吸入体内则与体内水化产生腐蚀性酸, 腐蚀肌体刺激粘膜, 严重的造成肺水肿。

化学性质: 三氯化磷呈不饱和性, 能被 O_2 、S、 Cl_2 等氧化生成五价磷化合物。与水反应生成亚磷酸和氯化氢, 反应十分激烈有爆炸危险。与甲醇、乙醇反应生成酯类化合物。

2.2 原料物化性质

2.2.1 黄磷

分子式: P_4

分子量: 123.9

物理性质: 在常温下是淡黄色, 蜡状固体, 在暗处

作者简介: 吉伟 (1985.11-), 男, 江苏海安人, 工程师, 现从事农药制造管理方面的工作。

发出磷光, 具有恶臭而近似蒜味。固态比重1.82 (20℃), 熔点44.1℃, 沸点280℃, 自燃点34℃, 微溶于热水中, 极易溶于二硫化碳中, 在冷水中只溶解0.003克/升。

化学性质: 黄磷氧化性很强, 在空气中自行燃烧后生成白色烟雾, 氧化后的产物五氧化磷, 与氧化剂接触会引起爆炸, 因而一般在贮运过程中都保存在水中。

2.2.2 氯气

分子式: Cl_2

分子量: 70.9

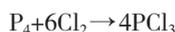
物理性质: 一种黄绿色有强烈窒息性气体, 空气中允许含氯量不得超过0.001毫克/升, 在标准状况下重度 3.214kg/m^3 , 比重2.485, 液体氯比重1.557, 熔点 -101°C , 沸点 $-33.9 \sim -34.6^\circ\text{C}$, 20℃时氯气在水中的溶解度为0.7g/100 mL。

化学性质: 干燥氯在低温下不甚活泼, 但有少量水分存在时反应即急剧增加, 常温下一体积水能溶3.5体积的氯气, 生成盐酸与次氯酸放出新生态氧, 腐蚀设备, 故检修和试水压后应及时把水除净, 以免腐蚀设备。氯气与氢气、乙炔等混合在日光照射下能爆炸。

3 生产工艺原理

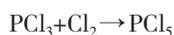
3.1 主反应

黄磷与氯气在沸腾状态下反应生成三氯化磷并放出大量热:



3.2 副反应

在反应过程中, 当黄磷不足时, 三氯化磷进一步氯化, 生成正方形白色结晶 PCl_5 :



五氯化磷遇黄磷还原成三氯化磷, 这一反应极其迅猛, 并放出大量热, 极易引起着火爆炸:



3.3 生产过程描述

液下泵将地下磷池的黄磷打入黄磷计量槽, 通过水定量槽中的水将黄磷计量槽中的熔融黄磷压入氯化器中, 熔融黄磷浸于 PCl_3 母液中, 液氯汽化工段送来的气氯直接进入氯气缓冲罐, 氯气缓缓通入氯化器在液相中与磷反应; 氯化器中一直保持磷过量, 反应所放出的热量一部分由三氯化磷蒸汽带走, 另一部分由夹套降温水带走, 反应温度一般控制在 80°C 左右。

生成的三氯化磷以气态进入至洗磷塔, 经塔顶冷凝器冷凝, 部分三氯化磷从塔顶回流至洗磷塔, 洗去夹带的游离磷和其它高沸杂质, 从塔底流至氯化器; 洗磷塔

保持一定的回流比, 收料调节阀控制氯化釜液位恒定在规定的范围内, 将产出三氯化磷收至三氯化磷贮槽。

从冷凝器出来的不凝气体经气液分离罐、尾气缓冲罐后, 由尾气吸收塔吸收处理后排空。尾气吸收塔的循环洗涤液达到2%~5%时送其他工段使用。

4 实验部分

4.1 试剂和标准溶液的配制

硝酸: 分析纯 (广东. 汕头市西陇化工厂);

稀硝酸溶液: 含量为2%~5%

ICP多元素混合标样 (含铁、铅、砷等): 100 mg/L

混合标样标准溶液的配制: 用移液管分别移取含砷、铅、铁等的混合标样 (100 mg/L) 0.5 mL, 1.0 mL, 5.0 mL于3个100 mL的容量瓶中, 用2~5%稀硝酸溶液稀释至刻度。配制的混标浓度及标准曲线相关系数如表1所示, 三种元素的标准曲线分别是:

Fe: 强度 = $113.65997 \times \text{浓度} + 6.89046$

As: 强度 = $540.27114 \times \text{浓度} + 4.46452$

Pb: 强度 = $8880.16508 \times \text{浓度} + 15.10971$

表1 混合工作标准溶液的浓度

元素	标1 (mg/L)	标2 (mg/L)	标3 (mg/L)	相关 系数
Fe	0.5	1.0	5.0	0.99997
Pb	0.5	1.0	5.0	0.99999
As	0.5	1.0	5.0	0.99999

4.2 仪器及材料试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪: Agilent 5110 ICP-OES; 高纯氯气: 99.99%以上; 雾化器: 普通玻璃同心雾化器。

4.3 ICP-OES操作条件

仪器所采用多元素优化的折中条件, 如表2所示。

表2 仪器工作条件

等离子体气流量/L/min	12.0
雾化器流量/L/min	0.7
辅助气流量/L/min	1.0
RF功率/W	1200
泵速/rpm	12
雾化压力/psi	35

4.4 测定步骤

4.4.1 样品来源

三氯化磷来自公司农一事业部。

4.4.2 样品处理

在100 mL容量瓶中加入一定量稀硝酸溶液, 准确移取10 mL (精确到0.01 mL) 三氯化磷样品至容量瓶中,

用稀硝酸定容, 充分摇匀放置半小时后备用。

4.4.3 测定

在上述操作条件下, 待光源稳定后, 将空白、标准溶液依次吸入, 制定标准曲线, 然后再将试样以同样的方法直接测定。

5 结果与讨论

5.1 分析线的选择

分析线选择是否恰当, 直接影响到测定结果的准确性以及测定方法的可信度。因此, 待测波长的选择是分析过程中的重要环节^[2]。选择被测元素的分析线必须考虑其灵敏度、背景干扰等因素。本试验从仪器分析线数据库中调取选择2-3条灵敏度较高的谱线, 依次用这些分析线做标准曲线, 通过软件自带技术, 对光谱干扰进行有效校正, 使其谱线基本上不受干扰。以其干扰最少、灵敏度高、线性最好者为本法分析线。由此确定各元素分析线如表3所示。在上述分析波长下, 相互间无谱线干扰。

表3 分析线的选择

元素	Fe	Pb	As
分析线/nm	238.204	182.143	193.696

5.2 分析方法的检出限

取10次平行测定空白溶液的结果, 按空白溶液标准偏差的3倍计算出仪器的检出限, 方法检出限的浓度为仪器检出限浓度的5倍, 如表4所示。

表4 方法检出限和测量限

元素	观测方向	仪器检出限/ μg/L	方法检出限/ μg/L
Fe	径向	10	50
Pb	径向	10	50
As	径向	10	50

5.3 分析方法的准确度试验

按工作条件, 选择试样后, 配制各元素的加标样品, 进行回收率试验。加标回收率为97.5%~101%, 说明本方法的精密度比较好, 能满足测定需求, 结果如表5所示。

表5 方法的准确度

元素	分析线/nm	加标量/mL	平均测得量/ mL	平均回收率/ %
Fe	238.204	2.00	1.95	97.5
Pb	182.143	2.00	1.96	98.00
As	193.696	2.00	2.02	101

5.4 分析方法的精密度试验

对处理好的样品进行重复测定6次, 相对标准偏差(RSD)在1.79%~3.95%之间, 说明本方法的精密度较好, 能满足测定需求, 结果如表6所示。

表6 方法的精密度

测定次数	Fe	Pb	As
1/ppm	0.94	0.86	0.84
2/ppm	0.96	0.83	0.87
3/ppm	0.98	0.85	0.82
4/ppm	0.93	0.78	0.86
5/ppm	0.96	0.82	0.86
6/ppm	0.95	0.76	0.84
平均值/ppm	0.95	0.82	0.85
RSD/%	1.79	3.95	1.84

6 结论

综上所述, ICP-OES法测定三氯化磷中Fe、Pb、As等元素, 有着快速、简便、检出限低、灵敏度高、线性范围宽等优点, 其准确度、精密度均能满足微量元素的检测要求, 还可广泛用于其他元素的测定。