

УДК 546.18:543.422.3

Определение суммарного содержания фосфорорганических соединений по общему фосфору в промышленных отходах фотометрическим методом

© 2013. О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора,
Т. П. Толоконникова, н.с., Р. М. Панкова, инженер, С. Н. Черников, с.н.с.,
Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: info@sar-ecoinst.org

Разработана методика измерения содержания общего фосфора в промышленных отходах. Определение проводится в виде молибденовых гетерополикислот с предварительной минерализацией фосфорорганических соединений нитратом калия в серной кислоте. Выбор окислительной системы для минерализации пробы проведён на основании экспериментальных исследований по окислению растворов метилфосфоновой кислоты различными наиболее употребительными окислителями. Методика отработана на модельных смесях реакционных масс, соответствующих по составу и соотношению исходных компонентов, используемых при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ).

For the purposes of ecological control the procedure for measuring the total phosphorus content in industrial waste has been suggested. Assessment is performed in the form of molybdenum researched pre mineralization of organophosphorus compounds by potassium nitrate in sulfuric acid. The choice of oxidative system for mineralization of samples has been made on the basis of experimental research on oxidation of solutions methylphosphonothioic acid by variety of the most common oxidants. The methodology has been tested on model mixtures of reaction mass corresponding to the composition and the ratio of initial components, used in the destruction of organophosphorus toxic substances (FOV).

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, общий фосфор, промышленные отходы, фотометрический метод, экологический контроль

Keywords: organophosphorus compounds, total phosphorus, industrial waste, photometric method, ecological control

Разработка методик анализа химического состава отходов для контроля соблюдения условий технологического процесса, а также при проведении паспортизации отходов является актуальной задачей. В процессе деструкции ФОВ методами, предполагаемыми для использования в Российской Федерации, образуются сложные по составу реакционные массы, содержащие как органические, так и неорганические компоненты [1, 2]. Процедура определения состава указанных отходов по всем присутствующим компонентам мало эффективна, длительна и сложна, требует использования десятка методик, соответствующих стандартных образцов, аппаратного оформления. Гораздо более эффективной и оправданной является схема, при которой проводится анализ нескольких «общих» компонентов, по содержанию которых можно судить о соблюдении технологического процесса или контролировать соответствие состава отхода паспортным данным.

Деструкция ФОВ проводится методом моноэтаноламинирования в случае зарина и зомана и методом алкоголиза в сильно основных

средах в случае вещества типа Vx и «вязкого» зомана. После осуществления процесса компоненты не разделяются [1], следовательно, общее содержание гетероатомов, например, фосфора, азота или серы, должно оставаться неизменным с учётом метрологических характеристик технологии. Поэтому в качестве такого «общего» компонента выбран «общий фосфор», дополнительно можно определять общий азот и общую серу. Настоящая работа посвящена разработке фотометрической методики определения общего фосфора в отходах (в том числе реакционных массах процесса уничтожения ФОВ). В работе изучена окислительная минерализация метилфосфоновой кислоты (МФК) в различных условиях, а также влияние других компонентов, присутствующих в реакционной массе, на ход аналитического определения. Выбор МФК в качестве модельного соединения определялся тем, что её производные являются наиболее химически стойкими из фосфорорганических соединений, используемых в промышленности и имеющих санитарно-гигиенические нормативы.

Анализ технологий уничтожения зарина и зомана моноэтаноламинированием, вещества типа Vx методом алкоголиза бутилатом калия показывает, что в реакционных массах, образующихся после уничтожения ФОВ, основными компонентами являются производные МФК (30–50%), растворители (20–45%), в качестве примесей присутствуют амины, меркаптаны, вода.

Базовой схемой для разработки методики определения выбрана схема окислительной минерализации пробы с последующим определением фосфат-ионов в виде синего молибденового комплекса фотометрическим методом. Конечным продуктом окисления МФК являются фосфаты. Определение фосфатов в составе молибденовых гетерополикислот [3] является наиболее отработанной и высокочувствительной фотометрической методикой, которая используется практически всеми лабораториями при проведении экологического и санитарно-гигиенического контроля [4, 5], что обеспечит быстрое внедрение разработанной методики определения общего фосфора в промышленных отходах.

Подбор оптимальных условий минерализации на модельных смесях реакционных масс (МСРМ) соответствующего состава для зарина, зомана и вещества типа Vx проведён, исходя из расчётных значений содержания основных компонентов в реакционной массе (табл. 1).

В качестве окислителей исследованы стандартные смеси: перекись водорода в щелочной среде, перманганат калия в кислой среде, персульфат аммония в кислой и щелочной средах, смеси азотной и серной кислот (табл. 2). При использовании перекиси водорода, перманганата калия окисление МФК не происхо-

дит или протекает медленно и не полностью, применение персульфата даёт неполное окисление. Наилучшие результаты получены при использовании смеси азотной и серной кислот. Однако такая минерализация сопровождается значительным выделением газов и приводит к сильноокислотной среде, что требует нейтрализации перед проведением аналитической реакции. Использование нитрата калия вместо азотной кислоты позволяет устранить отмеченные недостатки. Окислительная система нитрат калия – серная кислота показала высокую эффективность, минерализация протекает за 30–45 мин. Фотометрическую реакцию фосфат-ионов проводят на основе их взаимодействия в кислой среде с молибдатом аммония с образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмяно-виннокислого калия с образованием окрашенного в синий цвет соединения. Максимум светопоглощения соответствует длине волны 700 нм. Предел обнаружения в растворе МФК составляет 0,001 мг/кг общего фосфора.

Обнаружено, что дополнительные к производным МФК компоненты (алифатические спирты, аминомеркаптаны, моноэтаноламин), которые могут присутствовать в реакционной массе, окисляются до оксидов серы, азота, углерода и не оказывают существенного влияния на ход аналитического определения.

В найденных оптимальных условиях изучено мешающее влияние мышьяка и кремния, которые также участвуют в образовании молибденовых гетерополисоединений. Мешающее влияние изучали путём введения в раствор с известной концентрацией МФК различных концентраций соединений мышьяка и кремния.

Таблица 1

Состав модельных смесей реакционных масс (МСРМ), использованных для подбора оптимального режима минерализации

МСРМ зарина		МСРМ зомана		МСРМ вещества типа Vx	
Компонент	Содержание, мг/кг	Компонент	Содержание, мг/кг	Компонент	Содержание, мг/кг
Метилфосфоновая кислота	$3,20 \cdot 10^5$	Метилфосфоновая кислота	$2,40 \cdot 10^5$	Метилфосфоновая кислота	$1,40 \cdot 10^5$
Моноэтаноламин	$4,30 \cdot 10^5$	Моноэтаноламин	$4,00 \cdot 10^5$	N-метилпирролидон	$2,94 \cdot 10^5$
Изопропиловый спирт	$1,50 \cdot 10^5$	Пинаколиновый спирт	$1,00 \cdot 10^4$	Изобутиловый спирт	$1,35 \cdot 10^5$
Вода	Остальное	Вода	Остальное	Гидрохлорид диэтиламиномеркаптана	2,14
				Вода	Остальное

Таблица 2

Минерализация модельного раствора МФК ($V = 50$ мл) с содержанием общего фосфора $0,02$ мг/л

Состав смеси для минерализации	Аналитический эффект	Содержание общего фосфора после окисления (в пересчете с содержания МФК), мг/л	Степень превращения МФК, %
15 мл 2 М КОН + 2 мл H_2O_2	В присутствии смешанного реактива окраска развивается медленно и слабо. Окисление МФК происходит медленно и не полностью.	0,0021	11
15 мл 2 М КОН + 15 мл 10% $(NH_4)_2S_2O_8$	Окраска раствора в присутствии смешанного реактива не развивается. Окисление МФК не происходит.	0,0006	3
5 мл раствора 1 г-экв/л $KMnO_4$ + 5 мл H_2SO_4	Окисление МФК в результате минерализации не происходит. Обесцвечивания раствора не происходит.	–	–
1,5 г (4 г) $(NH_4)_2S_2O_8$ + 2 мл H_2SO_4	Даже в присутствии 4 г персульфата аммония полное окисление МФК не происходит.	0,0082	41
3 мл HNO_3 + 1 мл H_2SO_4	Наблюдается существенное газовыделение. В сильнокислой среде окисление происходит довольно эффективно, однако для проведения аналитической реакции требуется нейтральная среда. Такой подход неудобен из-за высокой кислотности раствора.	0,0195	98
1 г KNO_3 + 2 мл H_2SO_4	Оптические плотности исследуемого раствора МФК и контрольного раствора PO_4^{3-} совпадают. Существенного газовыделения не наблюдается. Минерализация протекает в течение 30–45 мин.	0,0198	99

Обнаружено, что мышьяк мешает определению фосфора при их совместном присутствии с фактором избирательности $< 0,5$, что объясняется образованием в данных условиях мышьякмолибденовой сини. В то же время обнаружено, что кремний не мешает определению фосфора (фактор избирательности ≥ 20), т. к. в данных условиях большинство форм SiO_2 мало реакционноспособны и не образуют молибденовых гетерополисиоцидов.

Построение градуировочных графиков.

Для проведения фотометрической реакции на фосфат-ионы готовили смешанный реактив. В коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 мл последовательно вводят 50 мл 14%-ного раствора серной кислоты, 20 мл 3%-ного раствора молибдата аммония, 20 мл 2,16%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл 0,07%-ного раствора сурьмяновиннокислого калия и перемешивали. Раствор готовили в день проведения анализа.

Для построения градуировочного графика при определении общего фосфора в отходах в термостойкие стаканы, вместимостью 250 мл, вносили 0,01–0,50 мг стандартного раствора фосфат-ионов, добавляли нитрат калия и серную кислоту, выпаривали досуха. После охлаждения сухой остаток растворяли при нагревании. Далее для устранения мешающего влияния нитрит-ионов, образующихся при минерализации, добавляли сульфаниловую кислоту. Полученный раствор нейтрализовали 32 % щелочью до pH 4–6 и переносили в мерные колбы на 50 мл, добавляли 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и 5 мл раствора смешанного реактива и разбавляли до метки. Через 15 мин измеряли оптическую плотность растворов при 700 нм в кюветах с расстоянием рабочих граней $l = 5$ см для растворов с концентрацией фосфат-ионов 0,01–0,05 мг и $l = 2$ см для растворов с концентрацией фосфат-ионов 0,05–0,50 мг. В тех же условиях проводили холостой опыт с добавлением реактивов, что и для испытуемых проб. Оптическую плотность холостой пробы вычитали из оптической плотности испытуемой пробы.

Градуировочные графики линейны для диапазонов концентраций

$$0,01-0,05 \text{ мг } (y = 7,1x);$$

$$0,05-0,5 \text{ мг } (y = 1,45x + 0,1).$$

Подготовка и анализ отобранной пробы.

Отбор точечных проб отходов реакционных масс должен производиться в соответствии с ПНДФ 12.4.2.1–99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения». От-

бранные пробы смешивали в чистой и сухой стеклянной банке и герметично закрывали пробкой. Объем пробы – не менее 200 мл. Перед взятием навески реакционную массу необходимо тщательно перемешать.

Навеску пробы около 0,2 г растворяли в 25 мл воды, добавляли 3 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 г KNO_3 , нагревали на плитке до кипения, выпаривали досуха (до исчезновения паров SO_2). Если при выделении густых паров SO_2 масса в колбе остаётся тёмного цвета, добавляли по 0,05 г KNO_3 до исчезновения тёмной окраски. Сухой остаток растворяли при небольшом нагревании. После охлаждения раствор переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводили до метки водой и перемешивали.

В зависимости от предполагаемого содержания общего фосфора в пробе отбирали аликвоту полученного раствора в объёме 1–10 мл, помещали в мерную колбу на 50 мл, прибавляли 20 мл воды. Для устранения мешающего влияния нитрит-ионов, образующихся при минерализации, вносили 10 мл 1% раствора сульфаниловой кислоты и выдерживали 5 минут. Далее раствор нейтрализовали раствором щелочи до pH 4–6. Избыток окислителей восстанавливали 2 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, затем добавляли 5 мл смешанного реактива, доводили раствор до метки водой и перемешивали. Через 15 минут измеряли оптическую плотность при длине волны 700 нм в кювете с толщиной окрашенного слоя 50 мм или 20 мм в зависимости от интенсивности окраски относительно воды. Параллельно в тех же условиях ставили холостой опыт на воде с теми же реактивами, что и для испытуемой пробы.

Правильность разработанной методики оценивали методом «введено – найдено». В таблице 3 приведены расчётные значения содержания общего фосфора в реакционных массах от уничтожения ФОВ. При проведении количественной оценки правильности предлагаемой методики содержание МФК в МСРМ задавали с учётом суммарного содержания общего фосфора производных МФК и диапазонов концентраций.

Результаты оценки достоверности определения содержания общего фосфора в отходах МСРМ зарина, зомана и вещества типа Vx приведены в таблицах 4–6.

На основе МСРМ с различным содержанием общего фосфора рассчитаны нормативы контроля измерения содержания общего фосфора в отходах. Ориентировочный диапазон концентраций разработанной методики

Таблица 3

Суммарное содержание общего фосфора в производных МФК

Компонент	Реакционная масса от уничтожения зарина	Реакционная масса от уничтожения зомана	Реакционная масса от уничтожения вещества типа Vx
Суммарное содержание общего фосфора в производных МФК, мг/кг	$1,04 \cdot 10^5$	$7,60 \cdot 10^4$	$4,50 \cdot 10^4$

Таблица 4

Анализ МСРМ зарина с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,40 \cdot 10^4$	$(0,39 \pm 0,09) \cdot 10^4$	0,19
$0,92 \cdot 10^5$	$5,50 \cdot 10^4$	$(5,50 \pm 1,1) \cdot 10^4$	0,16
$1,70 \cdot 10^5$	$1,04 \cdot 10^5$	$(1,05 \pm 0,25) \cdot 10^5$	0,19

Таблица 5

Анализ МСРМ зомана с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,50 \cdot 10^4$	$(0,38 \pm 0,09) \cdot 10^4$	0,21
$0,92 \cdot 10^5$	$4,00 \cdot 10^4$	$(4,00 \pm 0,80) \cdot 10^4$	0,17
$1,70 \cdot 10^5$	$7,60 \cdot 10^4$	$(7,80 \pm 1,10) \cdot 10^4$	0,17

Таблица 6

Анализ МСРМ вещества типа Vx с различным содержанием общего фосфора ($n = 5, P = 0,95$)

Содержание МФК в МСРМ, мг/кг	Содержание общего фосфора в МСРМ, мг/кг		s_r
	рассчитано, мг/кг	найдено, мг/кг	
$0,12 \cdot 10^5$	$0,40 \cdot 10^4$	$(0,42 \pm 0,1) \cdot 10^4$	0,19
$0,92 \cdot 10^5$	$3,00 \cdot 10^4$	$(3,00 \pm 0,6) \cdot 10^4$	0,16
$1,70 \cdot 10^5$	$4,50 \cdot 10^4$	$(4,50 \pm 0,9) \cdot 10^4$	0,16

определения суммарного содержания фосфора в отходах выбран с учётом содержания общего фосфора в реакционных массах уничтожения ФОВ и составляет $(0,4-11) \cdot 10^4$ мг/кг. Границы относительной погрешности измерений содержания общего фосфора в промышленных отходах с доверительной вероятностью $P = 0,95$ составляют $\delta = \pm 24\%$, предел повторяемости (сходимости) для двух результатов параллельных определений $d = 6\%$, предел промежуточной прецизионности для двух результатов анализа $D = 16\%$.

Разработанная методика внедрена в эко-аналитических лабораториях региональной системы экологического контроля объектов хранения и уничтожения химического оружия.

Литература

1. Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Радилов А.С. // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 135.
2. Уткин А.Ю., Либерман А.Ю., Кондратьев В.Б., Капашин В.П., Холстов В.И. // РХЖ (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. LI. № 2. С. 12.
3. Аналитическая химия фосфора / Под ред. Ю. С. Ляликова. М.: Наука, 1976. 222 с.
4. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. Хроматографическое определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием // ЖАХ. 2002. Т. 57. № 1. С. 24.
5. Современные методы анализа и оборудование в санитарно-гигиенических исследованиях. М.: ФГУП «Интерсэн», 1999. 413 с.