

# 阻燃纺织品中磷含量的测试方法

刘平华, 卢霜

(广东德美精细化工股份有限公司, 广东 佛山 528305)

**摘要:**关于磷系阻燃纺织品中磷含量的测定,介绍了磷钼蓝比色法和磷钼黄比色法,即先用浓硫酸与过硫酸钾消解棉或涤纶纺织品,然后使用一定助剂进行显色反应,最后测试吸光度并根据标准曲线计算磷的含量,此方法简便,易于绝大部分工厂快速地进行磷含量的定量分析。磷钼黄比色法与磷钼蓝比色法的对比显示,5 mg/L磷钼蓝比色法标准曲线所得结果与20 mg/L磷钼黄比色法标准曲线所得结果接近;由于磷钼黄比色法线性回归R值较高,故可信度高,推荐工厂采用此方法;但对极其微量的磷而言,磷钼蓝比色法的分辨率要高于磷钼黄比色法。

**关键词:**阻燃纺织品;磷系阻燃剂;卤系阻燃剂;磷含量;标准曲线;消解;显色

**中图分类号:** TS 187

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-4033(2012)05-0064-03

卤系阻燃剂因对环境友好性差而逐渐受到限制;磷系阻燃剂<sup>[1-2]</sup>正逐渐推向市场,但关于纺织品中磷系阻燃剂中磷含量的测试鲜见报道。本文尝试使用浓硫酸和过硫酸钾消解涤或棉纺织品,溶解液呈无色透明状,然后采用磷钼蓝或磷钼黄比色法测试计算纺织品中磷的含量。此方法快速、简单,对设备要求低,只需一台高温烘箱和一个普通分光光度计即可;且此方法比原子-质谱分析法更易推广,可作为一般印染厂的测试参考方法。

## 1 试验

### 1.1 织物

灰色棉织物、涤纶漂白织物。

### 1.2 试剂

浓硫酸、过硫酸钾、氢氧化钠、1%酚酞指示剂、磷酸二氢钾、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸、钒钼酸铵等等,试剂均为分析纯。

### 1.3 仪器与设备

722型分光光度计(山东纺织科学研究所)、COD快速测试仪(连华科技有限公司)、电子分析天平(精度为0.01 g和0.001 g各1台);50 mL具塞碘瓶,100、250、500 mL容量瓶,10、50 mL单标移液管,0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL吸管;Rapid染色小样机、Rapid P-AO小轧车、101-2A烘箱(上海仪器总厂)、Rapid R-3定形机、标准家用洗衣机、1 kW电炉。

### 1.4 测试方法

磷钼蓝或磷钼黄比色法的具体测试过程<sup>[3-9]</sup>为:棉织物会溶于浓硫酸,而涤纶织物会被浓硫酸裂解。使用浓硫酸处理棉或涤纶织物后会得到褐色溶液或乳液,然后用过硫酸钾处理使褐色溶液或乳液氧化脱色,与此同时织物里含有的有机磷会转化为正磷酸盐,得到近乎无色透明的溶液。磷钼蓝

方法是在酸性条件下,正磷酸盐可与钼酸铵、酒石酸锑钾发生反应,生成磷钼杂多酸,加入还原剂抗坏血酸后可转变为蓝色络合物,通常称为磷钼蓝,其最大吸收波长为710 nm;磷钼黄方法是在酸性溶液中,用钒钼酸铵处理正磷酸盐溶液,会生成黄色的磷钒钼黄络合物,通常称为磷钼黄,其最大吸收波长为400 nm。最后用比色法测定并计算出织物中微量磷元素的含量。

## 2 磷标准曲线的确立

### 2.1 磷钼蓝比色法

#### 2.1.1 主要试剂配制

1:1硫酸:往蒸馏水中缓慢加入等量的浓硫酸,冷却后待用。此容易需配制300 mL以上。

2.0 mg/L磷标准溶液:将磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)于110℃烘干2 h,然后称取0.2197 g溶于少量蒸馏水中,并转移入500 mL容量瓶,

**作者简介:**刘平华(1977—),男,助理工程师。主要从事纺织印染助剂的应用研究工作。

另吸取 1:1 硫酸 5 mL 一并移入容量瓶中,最后用蒸馏水稀释至容量瓶刻度线定容,此时溶液的浓度为 100.0 mg/L;用移液管从容量瓶中取 10 mL 溶液,转入另一 500 mL 容量瓶中,并用蒸馏水稀释定容至刻度线,则得到 2.0 mg/L 磷标准液,即开稀 50 倍。同样方法开稀 20 倍、5 倍以及 100 倍,可分别得 5.0 mg/L、20.0 mg/L 以及 1.0 mg/L 的磷标准液。

40 g/L 过硫酸钾 (4 °C 冰箱保存): 溶解 4 g 过硫酸钾于蒸馏水中,并最后定容至 100 mL。

60 g/L 抗坏血酸 (4 °C 冰箱保存): 溶解 6 g 抗坏血酸于蒸馏水中,并定容稀释至 100 mL。

26 g/L 钼酸盐溶液 (4 °C 冰箱保存): 溶解 13.0 g 钼酸铵于 100 mL 蒸馏水中,另溶解 0.35 g 酒石酸锑钾于 100 mL 蒸馏水中。在不断搅拌条件下,把 100 mL 钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 的 1:1 硫酸中,最后加入 100 mL 酒石酸锑钾溶液混合均匀。

### 2.1.2 消解与显色

各试剂消解的用量和显色的用量如表 1 所示。

消解: 取 9 只比色管,按表 1 中消解试剂的用量添加各试剂,然后加盖密封,在 COD 快速测定仪中,120 °C 消解 30 min,充分冷却后进行显色反应。

显色: 按表 1 中的显色试剂用量所示,先向各比色管中依次加入抗坏血酸,充分混匀 30 s,然后依次加入钼酸盐溶液,室温显色 60 min 后,于 710 nm 处测试各显色液的吸光度。

## 2.2 磷钼黄比色法

### 2.2.1 主要试剂配制

1:1 硝酸: 往蒸馏水中缓慢加入等量的浓硝酸。此溶液需配制

100 mL 以上。

20.0 mg/L 磷标准溶液: 如 2.1.1 中所述。

0.25% 偏钒酸铵: 溶解 0.25 g 偏钒酸铵于蒸馏水中,定容至 100 mL。

5% 钼酸铵 (4 °C 冰箱保存): 溶解 5.0 g 钼酸铵于蒸馏水中,定容至 100 mL。

40 g/L 过硫酸钾 (4 °C 冰箱保存): 如 2.1.1 中所述。

### 2.2.2 消解与显色

各试剂消解的用量和显色的用量如表 2 所示。

消解: 取 8 只比色管,按表 2 中消解试剂的用量添加各试剂,然后加盖密封,在 COD 快速测定仪中,120 °C 消解 30 min,充分冷却后显色。

显色: 先往各比色管中按表 2 所示用量依次加 1:1 硝酸、0.25% 偏钒酸铵以及 5% 钼酸铵,充分混匀

后,室温显色 20 min,最后于 400 nm 处测试各显色液的吸光度。

## 2.3 磷标准曲线

以磷含量为横坐标,吸光度为纵坐标,在 Excel 表格中作图并对数据进行回归分析,制作的标准曲线如图 1 和图 2 所示。

经分析,磷钼黄比色法与磷钼蓝比色法所得的回归曲线  $R$  值均 > 0.99,说明这两种测试方法重现性好,可信度高。

## 3 比色法测试磷含量

### 3.1 阻燃剂

棉持久阻燃剂 DM-3070、交联剂 DM-3522、催化剂 C-8、涤纶持久阻燃剂 DM-3084 (广东德美化工有限公司)。

### 3.2 自制磷阻燃剂整理织物

#### 3.2.1 阻燃整理处方

织物阻燃整理的处方如表 3 所示。

表 1 磷钼蓝比色法中磷标准曲线各试剂用量 mL

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
消解	5 mg/L 磷	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
	蒸馏水	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.0
	40 g/L 过硫酸钾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
显色	60 g/L 抗坏血酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	26 g/L 钼酸盐	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

表 2 磷钼黄比色法中磷标准曲线各试剂用量 mL

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	
消解	20 mg/L 磷	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
	蒸馏水	6.4	6.1	5.6	4.6	3.6	2.6	1.6	0.6
	40 g/L 过硫酸钾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
显色	1:1 硝酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	0.25% 偏钒酸铵	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	5% 钼酸铵	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

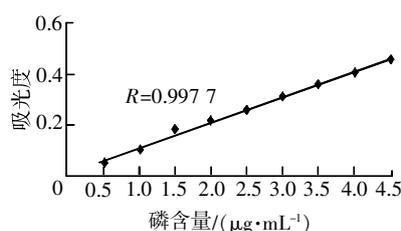


图 1 磷钼蓝比色法磷标准曲线

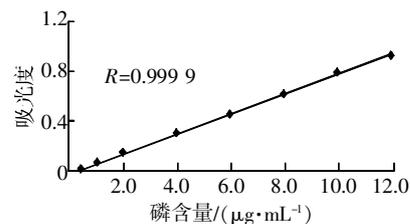


图 2 磷钼黄比色法磷标准曲线

表3 含磷阻燃剂整理处方 g/L

试剂	棉织物	涤纶织物
DM-3070	400	
DM-3522	100	
C-8	30	
DM-3084		200

3.2.2 阻燃整理工艺

两浸两轧→100℃烘干→定形(棉 160℃,3 min;涤 180℃,60 s)→清水洗1遍→烘干。

3.3 消解反应

浓硫酸与过硫酸钾消解过程:称取待测棉或涤纶织物各 0.2 g,剪碎放入 50 mL 定碘瓶中;各称入 4 g 过硫酸钾,并用吸管分别吸取 4 mL 浓硫酸小心移入定碘瓶中,摇匀;于电热炉上缓慢加热,待有泡沫冒出时,快速摇动定碘瓶,此时棉织物会快速溶解,继续加热直至有白色烟气冒出;涤纶织物加热会变成褐色乳液,稍冷却后,追加 1~2 g 过硫酸钾,摇匀继续消解氧化脱色反应,直至无色透明并出现白色烟气冒出为止。

消解液 pH 值调节:将消解所得的无色透明液体分别转入 100 mL 容量瓶中,用酚酞作指示,用 300 g/L 氢氧化钠中和至溶液显红色,再各滴入 1 滴浓硫酸,摇匀,使红色消失;完全冷却后,定容此溶液至刻度线。

3.4 比色法测试

参照 2.1 与 2.2 中所述的显色步骤进行显色反应,然后测试显色液的吸光度,并按照相应的线性曲线计算出磷含量,即可得到织物上阻燃助剂中磷元素的含量;除以被消解的织物质量,即可得到磷元素占织物的质量百分比。测试结果如表 4 所示。

值得注意的是,为了测试磷钼蓝比色法标准曲线准确度,参照 2.1 所述方法,分别又做了 1.0 mg/L

表4 阻燃整理织物的磷含量

项目	棉-阻燃	棉-空白	涤-阻燃	涤-空白
磷钼蓝比色法	3.353 9	0.085 2	1.536 5	0.089 5
磷钼黄比色法	3.470 1	0.235 7	1.537 2	0.084 4
方法间误差	0.116 2		0.000 7	
误差百分率/%	0.033 5		0.000 5	

注:空白指织物不经过阻燃整理。

和 2.0 mg/L 的标准曲线。结果发现,对于所测试的阻燃纺织品中磷的含量,仅 5 mg/L 磷钼蓝比色法标准曲线所得结果与磷钼黄比色法所得结果接近,而 1.0mg/L 和 2.0 mg/L 磷钼蓝比色法标准曲线折算出的纺织品含磷量与磷钼黄比色法测出的结果相差较大,这可能与低浓度磷钼蓝显色随时间推移变异性较大有关,即显色到达吸收峰值时间与溶液中磷浓度有关,但深层原因还有待进一步研究。

虽然磷钼蓝比色法显色的稳定性受磷浓度的影响,但对比磷钼蓝与磷钼黄比色法磷标准曲线中的横坐标以及空白组试验数据发现,磷钼蓝比色法对极其微量磷元素分辨率要高于磷钼黄比色法,这具有较高的应用与研究价值。

4 结论

4.1 采用浓硫酸与过硫酸钾消解棉或涤纶纺织品,然后使用磷钼蓝或磷钼黄比色法进行阻燃纺织品上磷含量的测试,此方法简便、快捷且相对安全,利于大多数工厂快速定量检测,为磷系阻燃剂的应用研究提供了定量测试依据。

4.2 磷钼黄比色法线性回归 R 值>0.999,可信度高,重现性好,推荐工厂采用。而磷钼蓝比色法线性回归 R 值>0.99,可信度比磷钼黄

比色法低一个级别,原因可能是磷钼蓝物质颜色变异性大所致。

4.3 5.0 mg/L 磷钼蓝比色法标准曲线所得结果与 20.0 mg/L 磷钼黄比色法标准曲线所得结果接近。虽然磷钼蓝比色法显色稳定性不太理想,且受到磷浓度的影响,但磷钼蓝比色法对极其微量磷元素的分辨率高于磷钼黄比色法,具有较高的应用与研究价值。

4.4 此法应用过程中,正确配制(包括加试剂顺序、用量等)所需溶液,合理保存显色试剂,反复校正制作的磷标准曲线,可以提高测试结果的准确性。

参考文献

[1]刘应杰,郭玉忠,陈冬华.磷系阻燃剂发展现状与趋势[J].贵州化工,2010,35(3):22-25.  
 [2]蔡哲,张宏,贺红武.有机磷阻燃剂研究新进展[J].精细化工中间体,2010,40(4):6-13.  
 [3]黄惠华.探讨钼锑抗分光光度法测定磷酸盐的最佳显色时间[J].中国测试技术,2005,31(5):81.  
 [4]杨明,路平,席永清,等.阻燃纤维中微量磷元素的测定方法研究[J].分析化学,2009,37(1):33-34.  
 [5]吴玉兰.总磷测试消解方法的选择与对比分析[J].甘肃环境研究与检测,2002,15(3):181.  
 [6]李星.总磷测定消解方法的比对试验[J].化学工程与装备,2010(7):148-150.  
 [7]丁春荣,石慧.钼锑抗分光光度法测定总磷问题的讨论[J].污染防治技术,2009,22(4):106-108.  
 [8]胡汉芳,马志领.含磷阻燃剂磷含量的测定[J].河北大学学报:自然科学版,2001,21(4):395-397.  
 [9]韩海雁.ICP-MS 法测定纺织品中痕量重金属的研究[J].湘潭师范学院学报:自然科学版,2009,31(2):48-49.

收稿日期 2011年11月16日