

磷比色測定的某些問題

SOME PROBLEMS IN THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHOROUS

鄭鴻元 王文韻

(中國科學院林業土壤研究所)

磷的比色測定在文獻中常見的有鉬黃和鉬藍法^[1,2]。鉬黃生色的原理是在某種濃度的酸溶液中，若有鉬酸根、钒酸根和磷酸根存在，能結合成一種深黃色的絡合物 $P_2O_5 \cdot R_2O_3 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$ ^[3]。鉬藍生色的原理是在一定條件下，磷酸和鉬酸所結合成的雜多酸 (heteropoly acids) $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ (磷鉬酸) 在還原劑的作用下能還原成深藍色的複雜氧化物 ($MoO_3 + Mo_2O_3$)^[1]。鉬黃與鉬藍所顯的顏色在一定條件下均符合於蘭姆貝特-畢耳 (Lambert-Beer) 定律，因此能用比色法測定磷的含量。

選用鉬黃或鉬藍法進行磷的測定雖各有優點，然而鉬藍的靈敏度要大於鉬黃；鉬藍——10 微克/50 毫升；鉬黃——50 微克/50 毫升。從圖 1 中各綫坡度的顯著差異足見鉬黃靈敏度小於鉬藍。當濃度一定時在相同的液槽及選用最適宜濾光片之下，鉬黃光密度要小於鉬藍 (相同的濾光片也如此，見圖 1)。

鉬藍靈敏度高，用它進行含磷量少的試料磷的測定是有利的，只要能選擇適當條件便可得到可靠的結果。

要使磷鉬酸還原形成藍色，需有一定條件。這條件隨着選用的還原劑、鉬酸與酸的比例、酸度及其他離子存在^[4]而有所不同。我們利用鉬藍比色法測定土壤全磷，得到了好的結果^[5]。

鉬藍的顯色條件

根據作者的試驗，鉬藍顯色首先決定於酸度，在低酸度下顯色快，酸度高時顯色慢，加熱能提高顯色強度，促進鉬藍反應，同時又能擴大顯色的酸度範圍(圖 2 和 3)。

硅和砷鉬酸的複合物與磷鉬酸一樣，在還原劑的作用下也要顯出藍色。磷的測定中最常遇的是硅。因此，比色測定磷時除去硅的影響是一個問題。在低酸度下硅鉬酸的結合要比磷鉬酸的結合快^[6]，因此在低酸度下進行磷的測定，

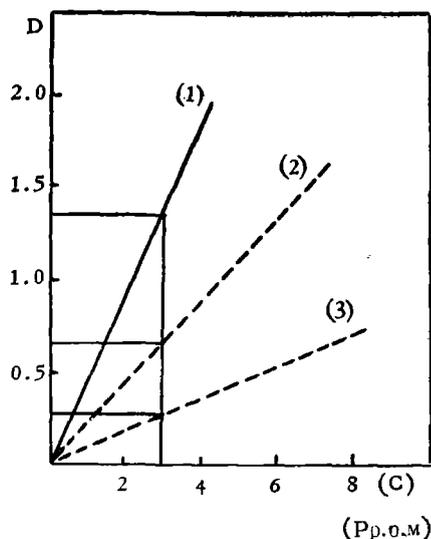


圖 1 幾種顯色劑靈敏度的比較

- (1) 綫，鉬藍濾光片 $\lambda = 650m\mu$
 - (2) 綫，鉬藍濾光片 $\lambda = 463m\mu$
 - (3) 綫，鉬黃濾光片 $\lambda = 463m\mu$
- (液槽長 5 厘米)

硅的影響也最大。測定磷時提高酸度可以防止硅的影響，因為增高酸度至某一值時，能抑制硅酸的離解，以致不能和鉬酸結合，故還原不顯出藍色；而較強的磷酸，在該酸度下還是游離，仍能與鉬酸結合形成磷鉬酸，還原時顯出藍色；但是酸度高時鉬藍顯色慢。提高溶液酸度而同時又要使顯色加快，可以用加熱方法；但加熱時硅的濃度如果高，仍然要顯出藍色，並不能達到防止硅干擾的目的。

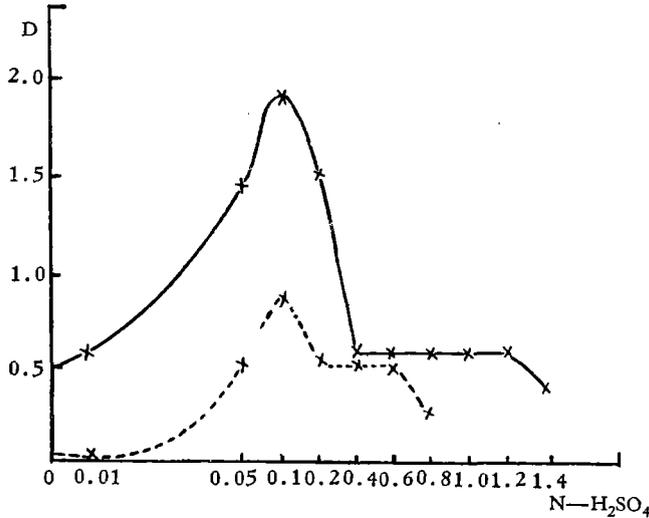


圖2 加熱對磷鉬酸還原顯色的關係

(1) 綫, 加熱2分鐘顯色 (2) 綫, 不加熱放置15分鐘顯色
 比色條件¹⁾: 濾光片 $\lambda=650m\mu$ 液槽長2厘米 還原劑1,2,4-氨基萘酚碳酸

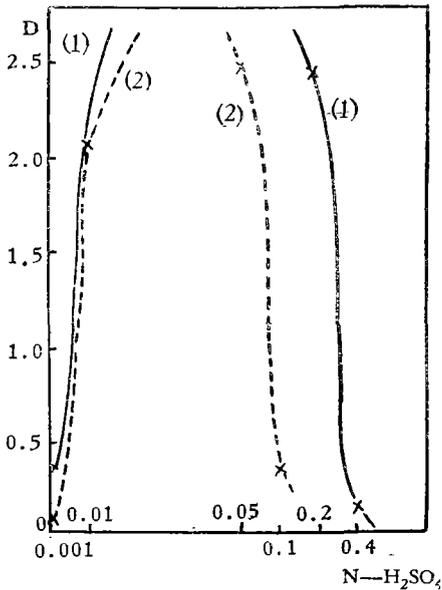


圖3 加熱對硅鉬酸還原顯色的關係

(1) 綫, 加熱2分鐘顯色
 (2) 綫, 不加熱放置15分鐘顯色

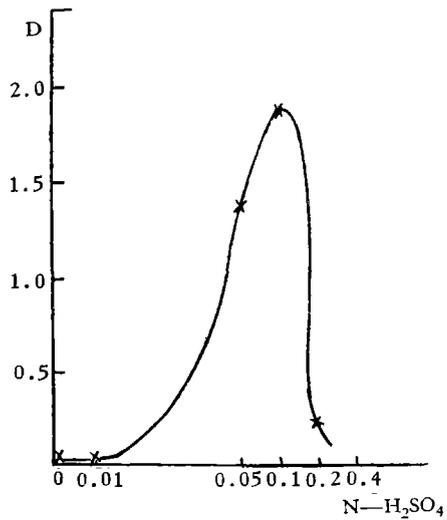


圖4 在加熱條件下, 酸度與試劑呈色的關係

1) 以下比色條件同此, 如果加熱, 還原劑在加熱後加入。

從圖2和圖3可看到測定硅和磷時顯色的酸度範圍,在不加熱情況下磷是 0.05—0.6N (圖2); 硅是 0.001—0.1N (圖3)(酸度均以最終體積 50 毫升中硫酸濃度計算)。在加熱情況下顯色酸度範圍可以擴大;磷是 0.01—1.2N (圖2); 硅是 0.001—0.2N。

加熱不僅使顏色強度提高,但同樣也能使鉬酸鉍試劑與還原劑作用形成藍色(圖4)。但這情況在低酸度(0.05—0.1N)出現,這也說明如果鉬酸試劑過量同樣也應影響比色準確度。比較圖2、3和4,可以得出測定硅時最適宜酸度是 0.001—0.01N;磷是 0.4—1.2N。這結果與查普(M. Л. Цан)對鉬藍形成條件研究所得到的結果相符合^[7,8]。

測定磷(或硅)時去除硅(或磷)的干擾

硅、磷共存時的比色測定在文獻上也不少,某些研究者曾用酒石酸來除去定硅時磷的影響^[9,10],但也有一些研究者利用酒石酸來除去定磷時硅的干擾^[11,5]。這些方法都獲得了好的結果。

可以這樣設想,酒石酸能與鉬酸結合成一種穩定絡合物^[12],在一定的酒石酸濃度下,硅和磷均不能與鉬酸結合形成硅鉬酸或磷鉬酸。但是,如果酸度較高並且在適宜的酒石酸濃度下,磷鉬酸的形成仍有可能,而硅在高酸度下本來就不能與鉬酸結合(如果硅的含量大,而且加熱,硅鉬酸的形成仍有可能,但酒石酸和鉬酸所形成的絡合物,可以防止硅鉬酸在較高酸度以及加熱情況下的結合),利用這一條件,有可能除去硅的影響。可以設想在這條條件下的反應式是(AB 代表假設的酒石酸與鉬酸結合的絡合物):



從假設的反應式中可以知道,反應的進行與酒石酸濃度有關,濃度大時反應是向左方進行,結果也要抑制磷鉬酸的形成。

這假設已由試驗證明(圖5,表1)。圖5可以說明,如酒石酸濃度低於4%(50 毫升中 10 毫升),在 0.4—0.8N 酸度範圍內,磷硅共存加入酒石酸曲綫,只磷存在加入酒石酸曲綫和不加入酒石酸曲綫相重合。這說明在這條件中硅的影響不存在。酒石酸濃度如果降低至 2%(10 毫升/50 毫升),則酸度範圍可擴大至 1.0N,仍然能除去硅的影響。酒石酸濃度增高對磷鉬酸形成的影響可從圖6看到。從這裏應得出,測定磷時利用酒石酸除去硅干擾的條件是:在較高酸度 0.4—1.0N 範圍內,酒石酸濃度低於 4%(50 毫升

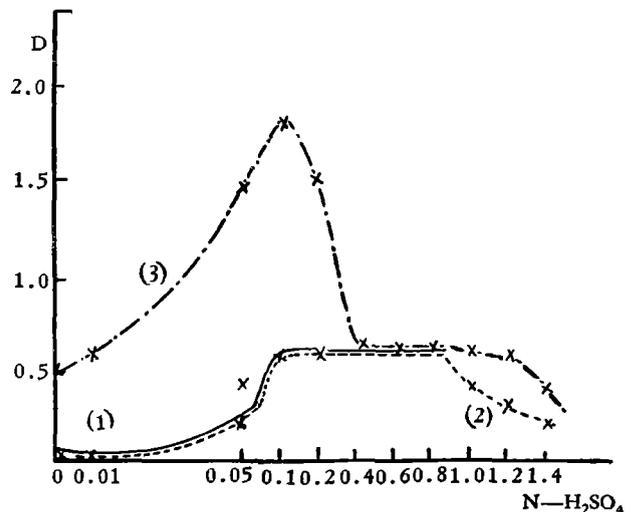


圖5 酒石酸濃度、酸度對於顯色的影響

- (1) 綫,磷硅共存時酒石酸(4%10 毫升)加入後,加入鉬酸鉍試劑
- (2) 綫,只磷存在,酒石酸(4%10 毫升)加入後,加入鉬酸鉍試劑
- (3) 綫,只磷存在,不加酒石酸

中10毫升),同時酒石酸應在鉬酸鉍試劑加入前加入。

至於利用酒石酸能除去磷的影響,可以認為在低酸度下硅鉬酸形成快,如果形成硅鉬酸後,所形成的硅鉬酸相當穩定,縱使增高酸度也不能破壞這複合物;酒石酸既然是弱酸,當然也沒條件破壞它。但是所形成的磷鉬酸則不然,酒石酸達到一定濃度後,能破壞形成了的磷鉬酸。利用這一特性,控制在低酸度下,首先先形成硅鉬酸,然後用酒石酸破壞已形成的磷鉬酸,除去磷的干擾作用,這反應式正好是上一反應式的逆式:

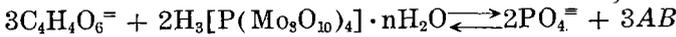


表 1 酒石酸濃度、酸度等對於顯色的影響

	最終體積 50毫升中 硫酸濃度	加入酒石酸 濃度(50毫 升/50毫升)	讀 數		
			先加酒石酸*	不加酒石酸	後加酒石酸*
Si	0.01	4%	不顯色	2.05	2.05
		6%	不顯色	2.05	2.05
	0.04	4%	不顯色	0.13	不顯色**
		6%	不顯色	0.13	不顯色**
P	0.05	4%	0.20	1.24	0.20
		6%	不顯色	1.24	不顯色
	0.8	4%	0.54	0.54	0.54
		6%	0.25	0.54	0.25

* 先加指在鉬酸鉍試劑加入前加入;後加指在鉬酸鉍試劑加入後加入。

** 由於酸度較高,硅的含量低,因而後加也不顯色。

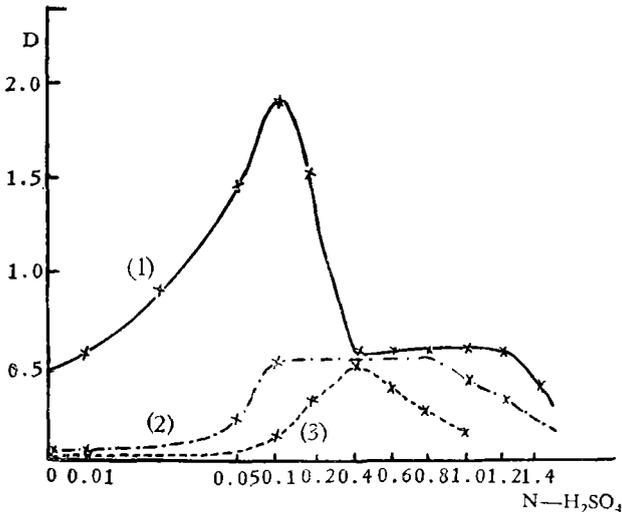


圖 6 酒石酸量對於顯色的影響

- (1) 綫,不加酒石酸
- (2) 綫,加入 4%(10 毫升/50 毫升)
- (3) 綫,加入 6%(10 毫升/50 毫升)

同樣當酒石酸濃度低時,即是磷鉬酸離子多時,反應也向左方進行,這樣硅的影響仍然存在。

事實也是如此(圖 7,表 1),從圖 7 看到,當硅鉬酸形成後,加入酒石酸(6%10 毫升/50 毫升)在低酸度下硅磷共存曲綫是循着硅的曲綫而變化;在高酸度下循磷的曲綫變化(因為在高酸度下,硅鉬酸本來就不能形成,而酒石酸已先與鉬酸結合成穩定的絡合物,因而能符合磷的曲綫變化規律)。在某過渡酸度範圍內二者都顯色。同時又從圖上看到,在 0.001—0.01N 酸度中,磷硅共存曲綫,和只硅存在加入與不加酒石酸曲綫相重合。比較各曲綫可得出測定硅時利用酒石酸除去磷影響條件是:在低酸度範圍內(0.001—0.01N),酒石酸濃度高於 5% (50 毫升中 10 毫升),同時酒石酸需在硅鉬酸形成後加入。

上述曾指出過量的鉬酸鉍試劑在某一酸度範圍內,在還原劑作用下也能顯色,因此也能影響測定的準確度。因為酒石酸能與鉬酸形成穩定的絡合物,可以抑制鉬酸還原生成藍色,因此測定時,酒石酸的加入仍然有好處,可以避免試劑的過量。

結 論

1. 鉬藍靈敏度高於鉬黃，因此更宜於含磷量較少試料磷的測定。

2. 加熱能促進藍色顯色速率，擴大鉬藍顯色酸度範圍（見圖 2、圖 3）。

3. 加熱情況下硅鉬酸還原形成藍色最適宜酸度是 0.001—0.01N；磷是 0.4—1.2N（最終體積 50 毫升中硫酸濃度）。

4. 利用加入的酒石酸量的不同，以及酒石酸在鉬酸試劑加入之先或後加入，有可能除去測定磷（硅）時硅（磷）的影響。

利用酒石酸除去定磷時硅的影響的條件：在較高酸度下（0.4—1.0N）酒石酸濃度低於 4%

（50 毫升中 10 毫升）（2% 10 毫升已够），同時在鉬酸鉍試劑加入前加入，這樣可以除去硅的影響。

利用酒石酸除去定硅時磷的影響的條件是：在較低酸度下（0.001—0.01N）酒石酸濃度高於 5%，同時在硅鉬酸形成後加入，這樣可以除去磷的影響。

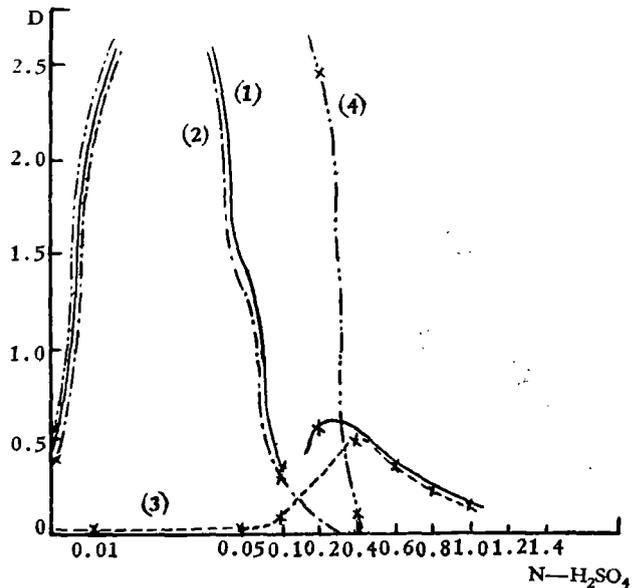


圖 7 酒石酸加入的先後次序對於顯色的影響

(1) 綫，磷硅共存時，鉬酸鉍試劑加入後加入 6% 酒石酸（50 毫升中 10 毫升）；(2) 綫，只硅存在，鉬酸鉍試劑加入後加入 6% 酒石酸（50 毫升中 10 毫升）；(3) 綫，只磷存在，鉬酸鉍試劑加入後加入 6% 酒石酸（50 毫升中 10 毫升）；(4) 綫，只硅存在，不加酒石酸

參 考 文 獻

- [1] А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, 247—81, 1951. Государственное научно-техническое издательство химической литературы.
- [2] F. D. Snell and C. T. Snell, Colorimetric methods of analysis, 630—700, 1953.
- [3] Н. В. Максимов и М. Т. Козловский, ЖАХ, 2: 363, 1947.
- [4] J. T. Woods and M. G. Mellon. Ind. Eng. Chem., Analy. Ed., 18: 760—14, 1941.
- [5] 鄭鴻元、王文韻，土壤全磷比色測定法（未發表）。
- [6] T. S. Harrison and H. Storr, J. Soc. Chem. Ind., 63: 154—157, 1944.
- [7] М. Л. Цап, Зав. лаб. 31: 10—17, 1955.
- [8] М. Л. Цап, Зав. лаб. 31: 281—285, 1955.
- [9] В. А. Пьянков и Б. Г. Морголис, Биохимия. 17: 39, 1952.
- [10] I. P. Aliguarin and V. S. Zverev, Mikrochemie. 22: 89—100, 1937.
- [11] T. W. Muir, Analyst. 915:313—317, 1952.
- [12] В. Н. Алексеев, 半微量定性分析（中文版）413, 1953.