

## 磷矿粉中有效磷的分析和检定

中国科学院土壤研究所磷矿粉工作组

关于磷矿粉中有效磷的分析和检定,分为两部分来介绍:(1)有效磷的化学分析;(2)有效磷的物理检定。因为化学分析操作比较简单,应用一般的化学仪器和药品即能进行测定,所以这里作比较详细的介绍和说明,以便于具有一般化验室设备的单位在工作中可以参考。物理的检定方法要应用贵重的仪器设备,而且技术较为复杂,因此只介绍一些典型的资料,简略说明其与磷矿粉中有效磷的关系。

### 一、有效磷的化学分析

磷矿粉中有效磷的化学测定方法,通常都用弱有机酸的提取液,其中以2%柠檬酸和中性柠檬酸铵应用最为广泛。其他还有用2%蚁酸、乳酸和酒石酸等。也有人认为2%蚁酸的可溶性磷与作物生长的相关性较2%柠檬酸更好,这可能是因为在用2%柠檬酸提取可溶性磷时,提取液和磷矿粉的比例虽然很大(100:1),但是对于含 $\text{CaCO}_3$  20%以上的磷矿粉,往往有大部分的柠檬酸溶液为中和 $\text{CaCO}_3$ 而消耗,以至提出的磷量偏低。从我们的分析资料看来,2%柠檬酸溶性磷与磷矿粉的有效性(通过生物试验测得)虽有良好的相关性,但对有些有效性中等以下的磷矿粉,2%柠檬酸溶性磷偏高,与生物试验并不相符,而这些磷矿粉,通常并不含游离的碳酸钙。因此我们怀疑,某些磷矿粉中的柠檬酸溶性磷不一定都能为作物所吸收。中性柠檬酸铵溶液一般都作为提取各种磷肥中有效磷的标准方法。对于磷矿粉来说,柠檬酸铵提取出的磷量与其有效性也有明显的相关性,特别是对于强石灰性的磷矿粉比用2%柠檬酸提取液更为合适。但是也有一部分有效性强的磷矿粉,2%柠檬酸溶性磷占全磷的20%以上,而中性柠檬酸铵提取的磷量占全磷的百分数却很低,与实际情况很不相符。根据这些数据看来,如果把两个提取剂一起来考虑,则对一部分有效性弱和有效性强的磷矿粉的判别比较确切。国外的一些文献也曾指出,这两种方法应用于化学组成和物理性质比较接近的磷矿粉,则与有效性的相

关性更为良好。因此一般讲来,对于检定性质相近的,尤其是同一矿区不同品位的磷矿粉,化学方法测定的有效磷数据还是可以参考的。

### 柠檬酸溶性磷的测定

#### 试剂:

1. 2%柠檬酸:称取20克柠檬酸,溶于适量蒸馏水中,然后稀释至1000毫升。

#### 2. 钒钼酸铵试剂:

硝酸:1:2,1000毫升。

钒酸铵溶液:0.25%,溶解 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  2.5克于500毫升沸水中,冷却后加浓硝酸20毫升,稀释至1000毫升。

钼酸铵溶液:5%,溶解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  50克于800毫升温水中(约 $50^\circ\text{C}$ ),冷却后稀释至1000毫升。

将上述三项溶液按次1:1:1混合<sup>1)</sup>,过滤后貯于棕色瓶中。

#### 3. 标准磷溶液:

称取0.9586克磷酸二氢钾, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (分析纯),溶于200毫升水中,然后稀释至1000毫升。吸取出100毫升再稀释至500毫升,此溶液每毫升含0.1毫克 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,即相当于100ppm $\text{P}_2\text{O}_5$ 的标准溶液。

#### 标准曲线:

吸取100ppm $\text{P}_2\text{O}_5$ 的标准液0,2,4,8,12,16,20毫升于50毫升容量瓶中,加蒸馏水至约30毫升体积,钒钼酸铵试剂15毫升,再稀释至刻度,放置半小时后,用蓝色滤光片(波长420毫微米)在光电比色计上比色(以试剂空白作为对照),将结果在半对数纸上绘成标准曲线。

#### 操作步骤:

称取磷矿粉(通过100目)1.0克,置于250毫升三角瓶中,加入2%柠檬酸溶液100毫升,用橡皮塞塞紧,振荡半小时后,立即用于滤纸(无磷)过滤。吸取适量滤液(一般1—5毫升,视磷矿粉中

1) 混合时要缓慢地进行,边加边搅拌。

的含磷量而定)于 50 毫升容量瓶中, 稀释至大约 30 毫升体积, 准确加入钒钼酸铵试剂 15 毫升, 加水至刻度, 摇匀, 放置半小时后比色。方法同标准曲线步骤。

### 柠檬酸铵溶性磷的测定

#### 全磷量

##### 试剂:

1. 硝酸: 1:1。
2. 钒钼酸铵: 配法同前。
3. 标准磷溶液: 配法同前。

##### 操作步骤:

称取 0.10 克磷矿粉(通过 100 目)于 100 毫升三角瓶中, 用水湿润后, 加 10—15 毫升 1:1 硝酸, 加一小漏斗, 在电热板上徐徐加热 20 分钟, 溶好后, 用水洗净小漏斗, 将溶液低温蒸发至约 1 毫升(不能蒸干)。加入 20 毫升沸水, 热至微沸, 用 9 厘米致密定性滤纸过滤, 滤液盛接在 100 毫升容量瓶中。烧杯用热水洗 4—5 次, 滤纸洗 8—10 次, 冷却后用水稀释至刻度, 摇匀。吸取 10—20 毫升(视磷矿粉中的含磷量而定)溶液于 50 毫升容量瓶中, 加水至约 30 毫升体积, 准确加入 15 毫升钒钼酸铵试剂, 稀释至刻度, 摇匀。放置半小时后比色, 方法同前。

#### 柠檬酸铵不溶性磷量

##### 试剂:

1. 标准 pH 溶液<sup>1)</sup>:

溶液 1, 称 0.20 克分子硼酸, 0.05 克分子  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.05 克分子琥珀酸, 溶解后稀释至 1000 毫升, 摇匀。

溶液 2, 称 0.05 克分子硼砂, 溶解后稀释至 1000 毫升, 摇匀。

将溶液 1 和溶液 2 按下述比例配制成不同 pH 的标准溶液。

pH	溶液 1	溶液 2
6.5	49.7	50.2
7.0	47.6	52.4
7.5	43.4	56.8

2. 酚红: 称取适量酚红, 配制成 0.02% 的酒精溶液。

3. 中性柠檬酸铵: 溶解 370 克晶体柠檬酸于 1.5 升水中, 加 345 毫升  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28—29%  $\text{NH}_3$ ) 使其接近中和。如  $\text{NH}_4\text{OH}$  浓度小于 28%, 则相应地增加  $\text{NH}_4\text{OH}$  用量并减少溶解柠檬酸所用水

的体积。冷却后, 用下列方法调节恰至中性。

吸取上述溶液 10 毫升于 pH 比色管中, 加 0.5 毫升 0.02% 酚红, 用刻度滴管加几滴 1:7 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 摇匀。应用比色器<sup>2)</sup> 与加有同样量指示剂的标准 pH 溶液比较。需要时, 再加入一些  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 使颜色与 pH 7.0 的标准溶液相似。如果已经超过 pH 7.0, 则另取 10 毫升溶液重新滴加少量的  $\text{NH}_4\text{OH}$  试验。从 10 毫升柠檬酸中所加的  $\text{NH}_4\text{OH}$  量, 可以计算出中和全部柠檬酸溶液的  $\text{NH}_4\text{OH}$  量。加入计算出的  $\text{NH}_4\text{OH}$  量后, 同前法重新试验, 使整个溶液校正到 pH 7.0。此溶液在 20°C 时比重为 1.09, 必要时可以稀释校正。溶液必须贮存于紧塞的玻璃瓶中, 并经常用酚红来校正 pH。

##### 操作步骤:

称取磷矿粉 0.5 克于 100 毫升三角瓶中, 加 50 毫升已经预热至 65°C 的柠檬酸铵, 用橡皮塞塞紧, 摇混后放在水浴中, 水面要超过三角瓶内的溶液面。保持瓶内温度 65°C, 并每隔 5 分钟摇动一次。经 1 小时后移出瓶子, 立即用致密细孔滤纸(相当于 Whatman No. 5) 抽气过滤。残留物用 65°C 蒸馏水洗滌至 175 毫升。如滤液混浊, 可用 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗滌。

残留物用 1:1 硝酸按照上述全磷量的测定方法, 测出柠檬酸铵不溶性磷量。将全磷量减去柠檬酸铵不溶性磷量, 即为柠檬酸铵溶性磷量。

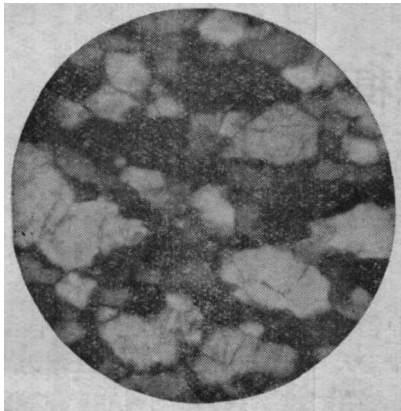
## 二、有效磷的物理检定

磷矿石中磷灰石的晶体好坏, 是决定磷矿粉有效性强弱的主要因子之一。要检定晶体的结晶程度, 可以利用偏光显微镜、X-衍射仪和电子显微镜。关于这些仪器的使用技术, 这里不准备作详细的说明, 只就某些磷矿的结晶程度及其与肥效的关系加以阐述。

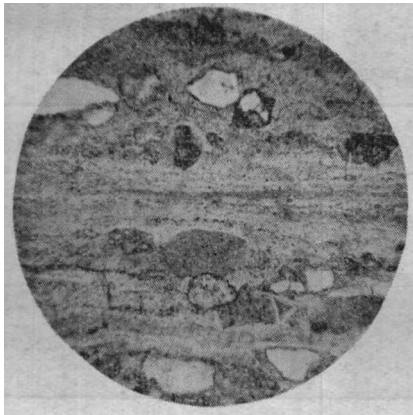
我们检定了三种类型的磷矿: (1) 东海型, (2) 昆阳型和 (3) 溶洞型。这三种磷矿的矿床类型可以作为我国主要磷矿的典型代表, 而且可以概括地说明其结晶程度与肥效的相互关系。从偏光显微镜的检定结果表明(图 1): 沉积变质型的东海磷矿都呈六角形粒状晶体, 光性清晰, 结构致密; 沉积型的昆阳磷矿和溶洞型的磷矿在偏光显

1) 标准 pH 溶液亦可参考其他方法配制。

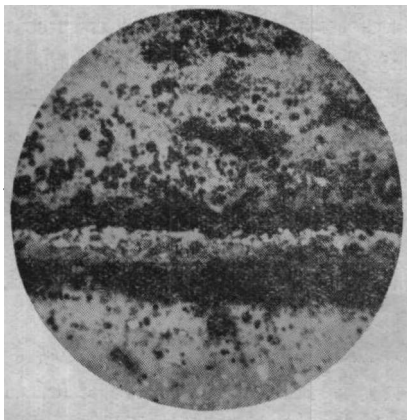
2) 比色器即一般 pH 比色箱中所用的黑色小木匣, 没有比色器时在试管架上亦可比较。



(1)东海型磷矿：黑色、白色的都是六角状晶体磷灰石，光性清晰。线理状构造，结构致密，稍含有石英、白云石等杂质



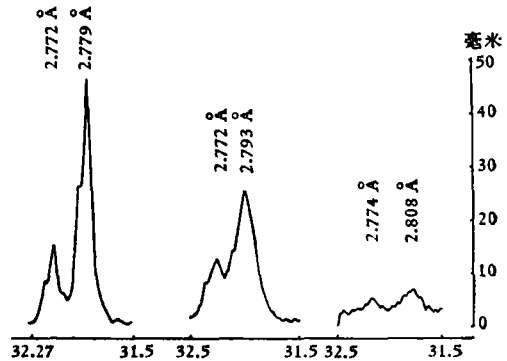
(2)昆阳型磷矿：磷层具明显层理结构，隐晶质，稍含有石英（无色透明）和氧化铁杂质



(3)溶洞型磷矿：灰白色的磷层呈明显的层状构造，黑色和黄褐色的是锰铁杂质的沾染，胶状。含有少量方解石、石英、白云母等杂质

图 1 三种典型磷矿的偏光显微镜照片

显微镜的观察下，看不出两者在结晶程度上有什么差异，都呈隐晶质或胶状的层状构造。但从X-衍射线图谱(图2)中可以看到，代表磷灰石结晶程度的主峰(2.799)，东海型磷矿(1)的峰形尖而细，



入射角度  $\times 2$   
 东海型 昆阳型 溶洞型  
 图 2 三种典型磷矿的 X-衍射线图谱

表明结晶相当良好，昆阳型磷矿(2)的峰形次之，溶洞型磷矿(3)结晶最差。峰高和峰高 1/2 处的宽度，分别为 2.8/46.2 (分母代表峰高，毫米；分子代表峰高 1/2 处的宽度，下同)、4.5/24.7 和 4.0/3.9，其比值相应为 0.061、0.18、和 1.03。根据测得的有效磷占全磷百分数的数据，分别为 3.4%、20.9% 和 > 50%。这些结果充分说明，结晶程度愈好，可给性愈差，结晶程度愈差，可给性愈好，这与很多次的肥效试验结果是完全吻合的。虽然 X-衍射线的检定技术目前还不能达到定量的阶段，但是这种检定方法与化学方法比较，似乎可以进一步说明磷矿粉有效性的实质。