

普钙、磷矿中磷的螯溶-差示光度法 测定的研究*

崔盛本 尤传芳
(江苏农学院)

摘 要

本文介绍了螯溶-差示光度分析技术用于分析高含量磷的普钙、磷矿样品。提出螯溶反应的机理及其示意式,由测定条件试验得到了螯溶剂在螯溶条件下的极限浓度及其 pH 值。控制溶解液中柠檬酸溶液浓度,即可防止柠檬酸对钼黄显色的抑制影响,氟离子对钼黄显色的干扰由铝离子络合以消除。

用酸溶-螯溶-钼酸喹啉重量法作对比试验以及磷的回收试验,验证了螯溶-差示光度法的精密度和准确度。所获结果表明,与酸溶-钼酸喹啉重量法结果比较,含磷高的磷矿,本法的相对误差小于 $\pm 1\%$; 含磷较低的普钙,其相对误差约为 $\pm 1.5\%$ 。磷的回收率均在 99.0—100.4% 之间。本法干扰少、无污染,节省设备、试剂,溶样手续简便快速,分析结果准确可靠。

普钙、磷矿中磷的测定方法,普遍应用酸溶-钼酸喹啉重量法或容量法^[1]。但样品用硝酸、盐酸或王水加热溶解,对不同类型磷矿的效果不完全相同。若将含铁高的试样溶液蒸干,高温下形成干渣难溶解又会招致磷的分析结果偏低^[2]。长时间加热产生的酸蒸汽以及磷矿中释出的氟气会严重污染环境;样品的溶解、沉淀、洗涤、烘干称重或溶解滴定等操作手续繁琐费时,周期太长。若操作不善,误差较大。酸溶-钼黄光度法^[3]测定,则因高浓度磷对朗伯-比耳定律的偏离和高氟试样中氟离子的干扰而影响结果的准确度。

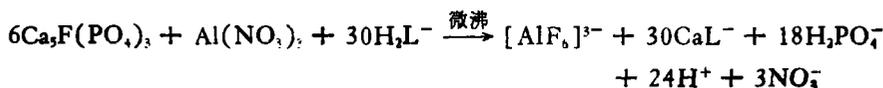
本文提出的螯溶-差示光度法,即用硝酸铝-柠檬酸酸性溶液作普钙、磷矿的螯溶剂,在微沸条件下将磷快速定量溶出,再用差示光度法测定。控制溶解液中柠檬酸溶液的浓度,即可防止柠檬酸对钼黄显色的抑制影响;铝离子与氟离子的络合,消除了氟离子对钼黄显色的干扰。差示光度法能显著扩展光度分析的测量范围,降低仪器测量误差的影响,提高分析结果的精密度,使五氧化二磷在 40—80ppm 浓度范围内仍呈线性。这样,不仅可使螯溶-差示光度法应用于普钙、磷矿中磷的测定,而且还简化样品溶解手续,节省设备试剂,消除酸气、氟气污染,凡高含量难溶性磷酸钙盐的无机试样,均可采用本法进行快速测定。

本工作完成了江苏各地普钙和国内外不同类型磷矿的 23 个样品中千余次全磷含量的定量测定,并以酸溶-螯溶-钼酸喹啉重量法的结果验证了方法的准确度。肯定了螯溶-差示光度法的应用价值。

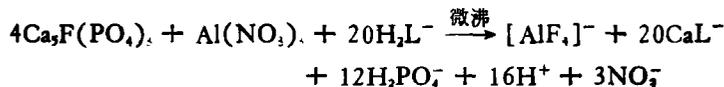
* 本文第一部分曾蒙李西开教授(北京农业大学)、史瑞和教授(南京农业大学)审阅,特此致谢。

一、螯溶反应的机理

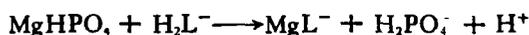
一般磷酸钙盐均有随着溶液的 pH 降低而逐渐增加其溶解度的趋势,而钙螯合物的生成则能显著增加磷酸钙盐的溶解度。铝离子和柠檬酸在酸性溶液中螯合作用受到强烈抑制,钙-柠檬酸螯合物则在较低的 pH 时生成。因此,用硝酸铝-柠檬酸的酸性溶液作普钙、磷矿的螯溶剂,在微沸条件下,铝离子与氟磷酸钙盐矿物中的氟离子即迅速形成稳定的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 或 $[\text{AlF}_4]^-$ 络离子,促使氟磷酸钙盐矿物的溶解;柠檬酸是一个三元羟基羧酸型螯合剂 (H_3L),其柠檬酸根离子则具有较强的螯合能力,能强烈地螯溶磷酸钙盐矿物,与钙离子形成特殊稳定的 $[\text{CaL}^-]$ 螯合络离子(具有五原子螯环和六原子螯环),而使磷酸根释出,其主要的螯溶反应示意式如下:



根据 $\text{Al}^{3+}-\text{F}^-$ 体系中平均配位数 \bar{n} 与 $[\text{F}^-]$ 的依赖关系^[4], \bar{n} 总是随 $[\text{F}^-]$ 而增大,氟磷酸钙盐矿物中 F^- 含量一般在 1—3%,所以,螯溶反应时, $[\text{F}^-]$ 应为 $5.3 \times 10^{-3} - 1.6 \times 10^{-2} \text{mol/L}$,求得 $\bar{n} = 3.3 \sim 4.1$ 。显然,平均配位数 \bar{n} 不可能是 6,因为只有在 $[\text{F}^-] > 1 \text{mol/L}$ 时才能达到。因此,应修正示意式为:



普钙、磷矿中有效磷部分由螯溶剂中柠檬酸提取,其螯合反应如下:



同时,由于水溶性钙-柠檬酸螯合物的生成和硝酸铝-柠檬酸混合溶液体系本身所具的强酸性 ($\text{pH} = 1.33 \pm 0.02$) 对磷酸钙盐矿物的溶解,可以防止在溶解过程中钙、镁、铁、铝的氢氧化物及其磷酸盐的次生沉淀的形成。实际上,在这种低 pH 溶液中,不与氟离子络合的铝会以羟基络合物存在。

二、测定步骤

(一) 试剂的制备

1. 硝酸铝-柠檬酸酸性溶液 ($\text{pH} 1.33 \pm 0.02$): 称取硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 90 克和柠檬酸 15 克(勿过量)混合,加蒸馏水定容至 1 升。

2. 浓硝酸(比重 1.42): 需煮沸除去氧化氮。

3. 钒钼酸铵显色剂(硝酸系统): (1) 5% 钼酸铵溶液: 溶解钼酸铵 50 克于 800 毫升热水中 (60°C),冷却稀释至 1 升。(2) 0.25% 钒酸铵(偏钒酸铵)溶液: 溶解钒酸铵 (NH_4VO_3) 2.5 克于 400 毫升沸水中,冷却后加 500 毫升浓硝酸,冷却稀释至 1 升。

在不断搅拌下,将 (1) 溶液倾入 (2) 溶液中,贮于棕色试剂瓶中。

4. 五氧化二磷标准溶液: (1) 称取在 90°C (不超过 96°C) 干燥 1 小时后的基准无水磷酸二氢钾

0.9587 克,溶于少量水中,然后移入 1000 毫升量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此即为 500ppm P_2O_5 标准液。(2) 吸取 100 毫升溶液(1)于 500 毫升量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即为 100ppm P_2O_5 标准液。

(二) 仪器

721 型分光光度计; pH5-3 型酸度计。

(三) 测定步骤

1. 工作曲线的绘制: 吸取 100ppm P_2O_5 标准液 0、5、10、15、20、25、30、35、40 毫升分别放入 50 毫升容量瓶中,加蒸馏水至 35 毫升左右,准确加入 10 毫升钒钼酸铵显色剂定容,即为 0、10、20、30、40、50、60、70、80ppm P_2O_5 标准系列。半小时后,用 721 型分光光度计在 450 毫微米波长处,在 1 厘米比色皿中,先用空白显色液作参比,测 10—40ppm P_2O_5 , 这一系列溶液的吸光度,再以 20ppm P_2O_5 的显色溶液为参比,测 40—80ppm P_2O_5 系列溶液的吸光度,在室温条件下,绘制两条工作曲线(图 1)。

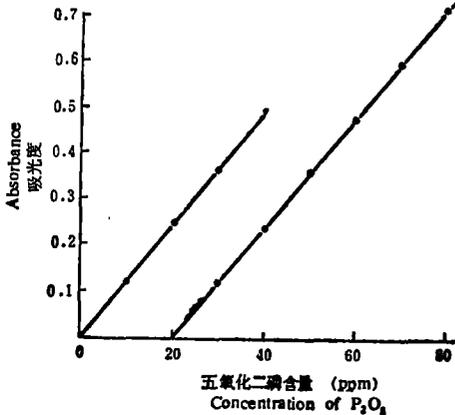


图 1 五氧化二磷工作曲线

Fig. 1 Working curve P_2O_5

高吸光度差示法以某一适当的调百参比,向右放大标尺,五氧化二磷高达 40—80 ppm 范围仍符合朗伯-比耳 (Lambert-Beer) 定律。显然,为了减少差示光度法的仪器吸光度值读数过小 (< 0.1) 而造成的误差,待测液含磷较低 (五氧化二磷小于 30ppm) 时,应采用普通光度法。

2. 分析程序: (1) 试样溶解: 准确称取普钙(或磷矿粉)风干样品(过 100 目筛) 0.1000 克 (W) 于 50 毫升 (V) 量瓶中,加入硝酸铝-柠檬酸酸性溶液 10 毫升,加热煮沸 5 分钟,冷却后加水至刻度,摇匀,干过滤。(2) 差示比色: 准确吸取滤液 5 毫升 (V_1) 于 50 毫升 (V_2) 量瓶中,加水约 30 毫升,再加钒钼酸铵显色剂 10 毫升(水温低于 15℃ 时,宜在 30—40℃ 水浴中放置 10 分钟后,再加入显色剂), 20—30 分钟后,在 721 型分光光度计上用 1 厘米比色皿、450 毫微米波长,以含 20ppm P_2O_5 的显色液为参比,测量吸光度。然后,从 P_2O_5 的工作曲线上查得含磷量 (x, ppm), 并按下式计算普钙(或磷矿粉)试样的 P_2O_5 的百分含量:

$$P_2O_5, \% = x \times \frac{V}{W} \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^{-4}$$

(3) 钼酸喹啉重量法: 准确称取普钙(或磷矿粉)试样 0.2 克加硝酸铝-柠檬酸酸性溶液 20 毫升,按上述溶解方法处理。准确吸取滤液 25 毫升,按钼酸喹啉重量法测定五氧化二磷含量。

三、测定结果

(一) 几种测定方法的比较

为了确定螯溶-差示光度法测定普钙、磷矿中磷的可靠性,将螯溶-差示光度法、螯溶-重量法和酸溶-重量法对同一普钙、磷矿样品进行分析比较(表 1, 2)。对所测的江苏 8 个普钙和国内外 15 大磷矿的结果表明,待测含磷量在 20—35% 磷矿样品,螯溶-差示光度

表 1 三种方法对普钙样品测定的结果比较

Table 1 Comparison of results for calcium superphosphate samples by three methods

普钙 样品 号 No.	P ₂ O ₅ (%)			相对误差 (%) [*] Relative errors	
	酸溶-重量法 Acid dissolution- gravimetric	螯溶-重量法 Chelate dissolution- gravimetric	螯溶-差示光度法 Chelate disso- lution-diffe- rential photometric	螯溶-重量法 Chelate disso- lution- gravimetric	螯溶-差示光度法 Chelate disso- lution- differential photometric
1	18.07	18.07	17.95	0	-0.7
2	13.87	13.69	12.80	-1.3	-7.7
3	16.00	15.83	15.93	-1.1	-0.4
4	15.82	15.66	15.53	-1.0	-1.8
5	17.04	16.93	16.80	-0.6	-1.4
6	17.25	17.47	17.55	+1.3	+1.7
7	13.16	13.16	12.58	0	-4.5
8	14.36	14.32	13.83	-0.3	-3.7

* 与酸溶-重量法结果的比较。

表 2 三种方法对磷矿样品测定的结果比较

Table 2 Comparison of results for rock phosphate samples by three methods

磷矿 样品 号 No.	P ₂ O ₅ (%)			相对误差 (%) [*] Relative errors	
	酸溶-重量法 Acid dissolution- gravimetric	螯溶-重量法 Chelate dissolution- gravimetric	螯溶-差示光度法 Chelate disso- lution-diffe- rential photo metric	螯溶-重量法 Chelate disso- lution- gravi- metric	螯溶-差示光度法 Chelate disso- lution- differential photometric
1	34.52	34.74	34.45	+0.6	-0.2
2	33.31	33.31	33.30	0	0
3	30.36	30.36	30.22	0	-0.5
4	28.61	28.72	28.55	+0.4	-0.2
5	24.77	24.67	24.65	-0.4	-0.5
6	29.66	29.59	29.40	-0.2	-0.9
7	28.72	28.61	28.77	-0.4	+0.2
8	23.70	23.59	23.43	-0.5	-1.1
9	19.97	20.08	20.03	+0.5	+0.3
10	16.38	16.54	16.50	+1.0	+0.7
11	32.92	32.92	32.68	0	-0.7
12	35.49	35.38	35.20	-0.3	-0.8
13	31.01	31.16	31.13	+0.5	+0.4
14	28.28	28.12	28.00	-0.6	-1.0
15	32.28	32.21	32.18	-0.5	-0.6

* 与酸溶-重量法结果比较。

法、螯溶-重量法与酸溶-重量法的相对误差分别小于±1%和±0.5%；而待测含磷量在15—20%的普钙样品，它们的相对误差则分别小于±1.7%和±1.3%。

本法测得含磷量较低(小于15%)的第2、7、8号普钙样品，则因低吸光度(小于0.1)

造成测定结果较大负误差。

(二) 普钙、磷矿溶解液中磷的回收试验

在一定量的普钙、磷矿溶解液中, 分别加入三份不同量的 P_2O_5 (以 KH_2PO_4 形式加入), 用差示光度法测定其中五氧化二磷的含量, 并计算其回收量(表 3, 表 4)。试验结果表明, 当加入 P_2O_5 为 200 微克, 测定 P_2O_5 总量为 350 微克以上, 试验回收率均在 99.0% 以上; 加入 P_2O_5 为 250 微克, 测定 P_2O_5 总量为 400 微克以上, 试验回收率在 99.5—100.4%, 方法准确度可靠。

表 3 普钙溶解液中 P_2O_5 的回收率

Table 3 Recovery rates of P_2O_5 added in calcium superphosphate solution

样号 Sample No.	加入 P_2O_5 (μg) Added	测得 P_2O_5 (μg) Determined	回收 P_2O_5 (μg) Recovery	回收率(%) Recovery rate
1	0	181	—	—
	150	328	147	98.0
	200	379	198	99.0
	250	430	249	99.6
3	0	158	—	—
	150	304	146	97.3
	200	356	198	99.0
	250	407	249	99.6
5	0	169	—	—
	150	316	147	98.0
	200	367	198	99.0
	250	418	249	99.6

表 4 磷矿溶解液中 P_2O_5 的回收率

Table 4 Recovery rates of P_2O_5 added in rock phosphate solution

样号 Sample No.	加入 P_2O_5 (μg) Added	测得 P_2O_5 (μg) Determined	回收 P_2O_5 (μg) Recovery	回收率(%) Recovery rate
1	0	208	—	—
	150	357	149	99.3
	200	407	199	99.5
	250	458	251	100.4
3	0	182	—	—
	150	329	147	98.0
	200	380	198	99.0
	250	431	249	99.6
11	0	198	—	—
	150	347	148	98.7
	200	398	199	99.5
	250	448	251	100.4

四、测定条件试验

(一) 螯溶剂中硝酸铝与柠檬酸的用量

用硝酸铝-柠檬酸酸性螯溶剂加热溶解普钙、磷矿试样, 简便快速。但要定量溶出则与两者的用量有关。并随柠檬酸和硝酸铝用量的增加, 磷份溶出量增多。

图 2 是微沸 5 分钟的溶解曲线。结果表明, 螯溶剂中不同柠檬酸和硝酸铝用量溶解普钙和磷矿, 溶解出的相对磷量虽有显著差异, 但溶出的相对磷量均随两者的用量的增加而上升。螯溶剂中柠檬酸用量低于 0.15 克和硝酸铝用量低于 0.9 克时, 均因用量不足, 磷份不能定量溶出; 当柠檬酸用量在 0.15 克和硝酸铝用量在 0.9 克时, 均可将 0.1 普钙、磷矿中 P_2O_5 定量溶出, 说明螯溶剂已达到螯溶条件下的极限浓度。图 2a 还表明, 当硝酸铝用量在 0.9 克时, 柠檬酸用量超过 0.15 克, 磷份虽能定量溶出(曾用容量法验证), 但溶解液中柠檬酸浓度太高, 已明显抑制钼黄显色反应, 招致差示光度法测定结果偏低, 相对磷量就开始下降; 图 2b 清楚表明, 当柠檬酸用量在 0.15 克时, 即使硝酸铝用量超过 0.9 克, 也不致影响测定结果, 相对磷量保持不变。

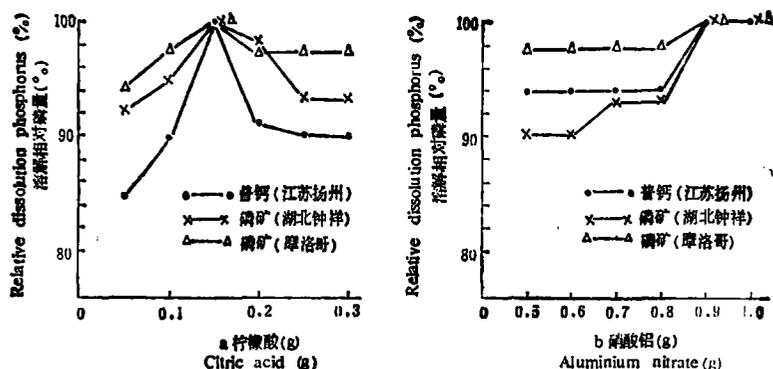


图 2 普钙和磷矿的硝酸铝-柠檬酸溶解曲线

Fig. 2 Dissolution curve of aluminium nitrate-citric acid in calcium superphosphate and rock phosphate

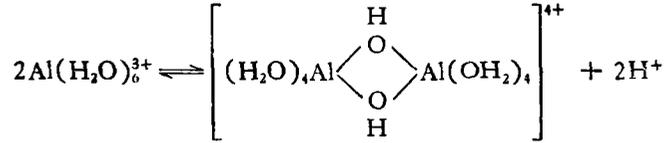
(二) 螯溶剂的 pH 值

螯溶剂的 pH 值直接影响螯合剂(指柠檬酸)的配位基的解离, 因而影响其螯合能力, 所以螯合物的稳定性随 pH 值而变化, 钙-柠檬酸螯合物 (CaL^-) 在较低 pH 时生成。

应当指出, 酸性螯溶剂的 pH 值随硝酸铝和柠檬酸浓度的增高而降低。作者曾用 pHS-3 型酸度计重复测定两者混合溶液 pH 的结果表明, 按 1.5% 柠檬酸分别与 5%、6%、7%、8%、9%、10% 硝酸铝用量进行混合, 其混合溶液体系的 pH 值分别为 1.54、1.48、1.42、1.39、1.35、1.32。由此获得螯溶剂达到螯溶条件下极限浓度时的 pH 值为 1.33 ± 0.02 。

酸性螯溶剂 pH 值的降低, 除由柠檬酸的羧基解离出氢离子外, 而主要依靠硝酸铝用

量的适当增加,并由硝酸铝中铝离子的水解作用产生氢离子而显示酸性。铝离子的水解,往往有多核羟基络合物(絮状凝胶)生成:



这种多核羟基络合物的存在,能稳定酸性螯溶剂的低 pH 值,并不影响螯溶剂的溶解能力。

不难理解,难溶性磷酸钙盐当溶液 pH 下降时,



的水解过程加强,促使磷酸钙盐矿物上的磷酸根释放。J. K. Syers 认为¹⁾,即使在酸性条件下,氟磷灰石的溶解度也是很低的。由此可见,这种由螯溶剂本身所具的高酸度(低 pH 值)条件下,由于钙-柠檬酸螯合物和氟铝络合物的生成而加强对普钙、磷矿的螯溶作用远比直接的酸溶作用更为重要。

(三) 螯溶反应的温度与时间

酸性螯溶剂溶解普钙、磷矿,在水浴恒温控制 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃ 五种温度,溶解 10 分钟,螯溶反应随温度升高而加快,溶解量急剧增多,沸水浴中已完全溶解。所得结果如图 3 所示。在室温 20℃ 下,随着放置时间的延长螯溶作用逐渐增强,磷份溶解缓慢(如图 4a)。从沸水浴中的溶解时间曲线(如图 4b)表明,沸水浴中(或直接加热至微沸)保持 3 分钟,螯溶反应迅速达到平衡,磷份定量溶出。因此,确定溶解的温度和时间应为微沸 4—5 分钟。

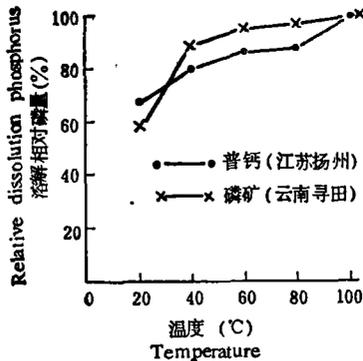


图 3 温度对溶解磷量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the dissolution of phosphorus

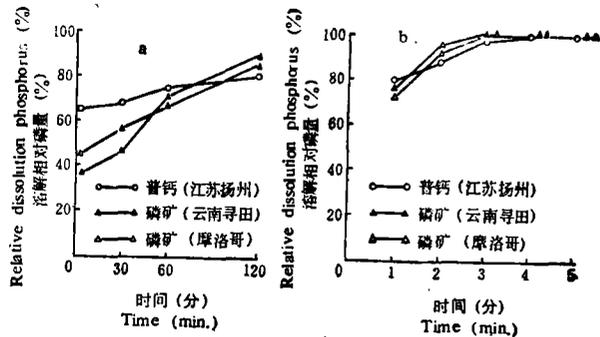


图 4 在室温(a)和沸水(b)中放置时间对溶解磷量的影响

Fig. 4 Effect of time of placement in room temperature (a) and boiling water (b) on the dissolution of phosphorus

1) J. K. Syers (南京土壤所译), 1984: 土壤磷素化学(讲稿), 2 页。

(四) 钼黄显色时柠檬酸的抑制影响

众所周知,普通光度法所测量的五氧化二磷浓度范围(小于 40ppm),柠檬酸浓度超过 0.2% 时,对钼黄显色,产生明显抑制影响^[1]。然而,在差示光度法测量五氧化二磷更高浓度范围(40—80ppm)内,柠檬酸稀溶液对高含量磷的钼黄显色的抑制影响则更为明显,随待测液中含磷量的增加,其抑制作用增强。

从图 5 看出,差示光度法所测量的 P_2O_5 浓度区间,柠檬酸浓度超过 0.03%, 即有抑制影响,产生黄绿色,使吸光度显著降低。因此,本文拟定的操作方法,钼黄显色时,柠檬酸溶液浓度的极限值为 0.03%。即使五氧化二磷较低(小于 40ppm)的样品,待测液吸取量亦不宜多于 5 毫升。

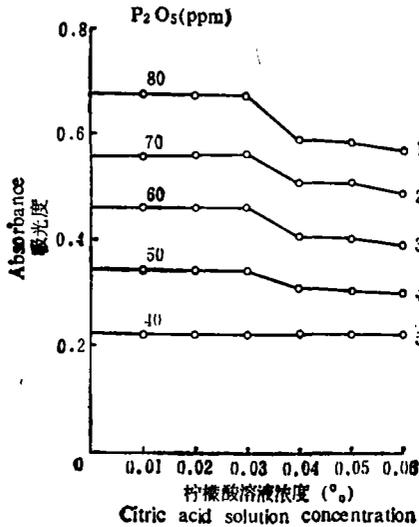


图 5 柠檬酸溶液浓度对钼黄显色的影响

Fig. 5 Effect of citric acid solution concentration on the colour developing reaction of molybdenum yellow.

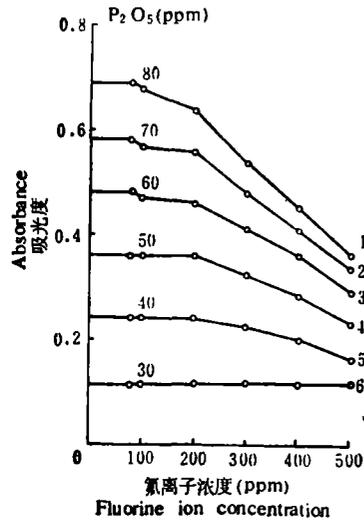


图 6 氟离子浓度对钼黄显色的干扰

Fig. 6 Interference of fluorine ion concentration on the colour developing reaction of molybdenum yellow.

(五) 钼黄显色时氟离子干扰的消除

五氧化二磷低于 30ppm, 氟离子浓度高达 500ppm 未发现对钼黄显色产生干扰。但在 P_2O_5 40—80ppm 浓度区, 氟离子已使钼黄色度变浅, 吸光度下降(图 6)。在此浓度范围内, 磷的浓度越高, 干扰作用越显著, 并能观察到氟离子会延缓显色。图 6 的结果是在显色 2 小时后进行测定。

图 6 表明, P_2O_5 为 40—50ppm 时, 氟离子干扰浓度大于 200ppm, P_2O_5 在 60—80ppm 时, 氟离子干扰浓度大于 80ppm。

普钙和磷矿中难溶性磷, 主要以氟磷酸钙盐存在, 即使在酸溶试样的待测液中, 一般不致达到干扰程度。本法由于螯溶剂中铝离子存在, 并与氟离子络合形成氟铝络合物, 因此, 氟离子对钼黄显色的干扰, 可不予考虑。

(六) 差示的光吸收曲线与测量误差

五氧化二磷与钼酸铵、钼酸铵在硝酸溶液中形成黄色络合物三元杂多酸 ($P_2O_5 \cdot$

$V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$), 普通光度法测定, 其吸收峰在 380 毫微米, 可以在 400—490 毫微米较宽的波长范围内进行比色。差示光度法是以显色后的某一浓度的标准溶液作为参比液并进行测定之后, 求出吸光度之差的一种方法。差示的光吸收曲线如图 7 所示。 P_2O_5 浓度越高, 吸收峰就越向波长长的一侧移动。

差示法所以能提高测定的精密度, 是由于利用仪器的灵敏度, 扩展了读数标尺的结果。而适当提高参比液的浓度, 降低浓度差, 则进一步提高测定结果的精密度。图 7 表明, 在 440—460 毫微米波长范围内, 随着 P_2O_5 浓度的增高, 浓度差相同, 吸光值的差异度小, 从而减少了读数误差。与普通光度法比较, 差示光度法读出的吸光值误差相同, 但相对误差却大为降低。

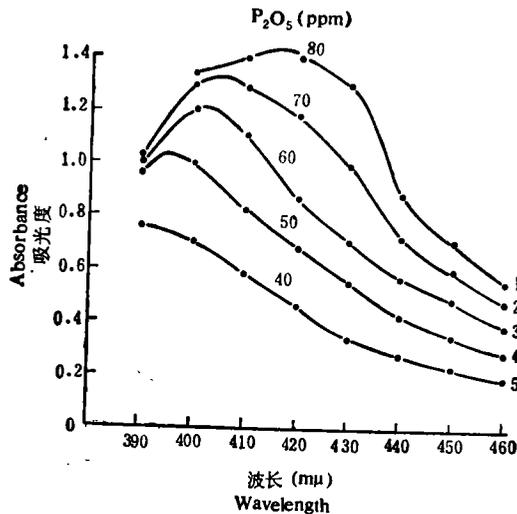


图 7 钼黄络合物的差示的光吸收曲线

Fig. 7 Absorption curve of differential of "molybdenum yellow" complex compounds

铁含量高时, 由于铁的颜色, 在短波长一侧的吸收增大。为此, 差示光度法应选择 450 毫微米波长进行比色。

参 考 文 献

- 【1】石油化学工业部标准, 1975: 过磷酸钙(饲料、肥料)。HG1-792-75。
- 【2】岩石矿物分析编写小组, 1973: 岩石矿物分析。132—133 页, 地质出版社。
- 【3】中国科学院南京土壤所, 1981: 土壤理化分析。307—310 页, 上海科技出版社。
- 【4】【美】I. M. 科尔索夫等著(南京工学院分析化学教研组译), 1983: 定量分析化学(上册)。156—161 页, 人民教育出版社。
- 【5】崔盛本、尤传芳, 1983: 用柠檬酸一步萃取和光度法测定普钙中的有效磷。化学世界, 第 24 卷 5 期, 142—143 页。

STUDIES ON THE CHELATE DISSOLUTION-DIFFERENTIAL PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF PHOSPHOROUS IN CALCIUM SUPERPHOSPHATE AND ROCK PHOSPHATE

Cui Shengben and You Chuanfang

(Jiangsu College of Agriculture)

Summary

This paper deals with the chelate dissolution-differential photometric method for determination of phosphorus in calcium superphosphate and rock phosphate samples.

A mixed chelate solvent consisting of 1.5% of citric acid-9% of aluminium nitrate which can control the interference of citric acid and fluorine ion is proposed. The pH value of this mixture solution system is 1.33 ± 0.02 .

The results obtained has showed that relative error of the chelate dissolution-differential photometric methods, as compared with acid dissolution-gravimetric method, is lower by $\pm 1\%$ But for calcium superphosphate with lower phosphorus content, a relative error about $\pm 1.5\%$ is obtained. It is found that the recovery of P_2O_5 added is about 99.0—100.4%.