

· 岩矿测试 ·

磷钼酸铵容量法误差探讨

谢 娟 兰斌明

(西安工程学院应用化学系, 西安, 710054)

摘 要 本文探讨了磷钼酸铵黄色沉淀的形成机理, 从理论上计算了返滴定曲线和不同终点 pH 时的滴定误差。指出了该方法重现性较差的原因, 一是由于黄色沉淀的形式较为复杂, 二是由于返滴定曲线在滴定终点附近无明显突跃范围。

关键词 磷钼酸铵容量法 杂多酸 滴定终点 滴定误差

磷钼酸铵容量法测定磷灰石及其他含磷矿物中 P_2O_5 是在有柠檬酸的硝酸溶液中, 加入钼酸铵使磷生成黄色沉淀。沉淀溶解于过量氢氧化钠标准溶液中, 用硝酸标准溶液滴定过剩的氢氧化钠。该法虽然应用广泛, 但实际操作中重现性较差, 本文对此从理论上进行探讨。

1 酸度在同多、杂多化合物形成及稳定性中的作用

酸化是制备杂多酸化合物的关键步骤^[1]。在水溶液中, 杂多阴离子一般对 pH 十分敏感, 往往 pH 差 0.01 产物就迥然不同。在水溶液中钼酸根离子的平衡反应式 (图 1) 表明: 在不同酸度下形成 $PM_{012}O_{40}^{3-}$ 、 $PM_{014}O_{39}^{7-}$ 、 $H_2PM_{09}O_{34}^{3-}$ 、 $P_2M_{05}O_{23}^{6-}$ 、 $HP_2M_{05}O_{23}^{5-}$ 、 $H_2P_2M_{05}O_{23}^{4-}$ 、 $P_2M_{017}O_{61}^{10-}$ 、 $P_2M_{018}O_{62}^{6-}$ 共 8 种磷钼酸根离子。除 $P_2M_{011}O_{39}^{7-}$ 和 $P_2M_{017}O_{61}^{10-}$ 外, 其余阴离子均能以钠盐形式从溶液中析出。

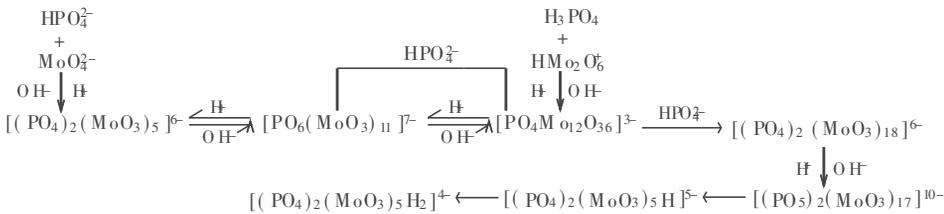


图 1 水溶液中磷钼酸根离子的平衡示意图

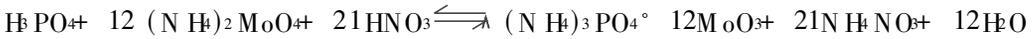
根据极谱研究资料可以算出取决于溶液酸度和原始 $Mo:P$ 的 12 和 11 等系列磷钼酸根离子的比例。结果表明, 溶液的酸度越高, 十二磷钼酸根离子的数量越多, 与此相反, 十一磷钼酸根离子的数量随 pH 的增加而增多。在低酸度下才存在五磷钼酸根离子, 其数量最低, 随 pH 增加, 五磷钼酸根离子增多, 当溶液中出现十一磷钼酸根离子时, 它变为常数。pH 值也显著地影响杂多化合物在溶液中的稳定性。

收稿日期: 1999-7-25

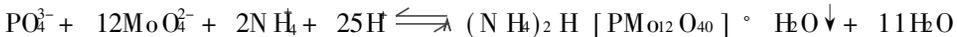
第一作者简介: 谢娟, 女, 1963 年生, 工程师, 1987 年毕业于原长春地质学院应用化学系, 主要从事工业分析教学及科研工作, 发表论文多篇。

2 磷钼酸铵沉淀形式与 pH 值的关系

从以上分析中看出, 酸度显著地影响杂多化合物的形成。不仅如此, 酸度不同, 形成杂多酸盐的形式也不同, 黄色沉淀能以正盐或酸式盐的形式析出。依据文献 [2] 的方法测定磷灰石、磷锰矿、蓝铁矿、磷钼矿、独居石和铝磷酸盐等含磷较高的矿物中的磷时, 在较低的酸度下进行^[2], 磷钼酸铵黄色沉淀为



国标^[3]在测定钢铁和矿石等试样中的磷时, 采用高于前者的酸度, 磷钼酸铵黄色沉淀为



有机物中磷的重量法测定^[4]是将含磷有机物用浓硫酸和硝酸混合物消化分解, 使磷变为正磷酸根离子, 再将后者转化成为磷钼酸铵沉淀 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 称重。理论上的换算因子应该是 $30.98 / (2 \times 155.33) = 0.01437$ 。但是普瑞格发现, 在本法中不能用这个换算因子计算样品中含磷量, 他测出了一个经验性的换算因子, 其值为 0.015524, 这个换算因子已得到普遍的承认。

理论换算因子和经验换算因子有差别的主要原因是磷钼杂多化合物种类繁多, 尽管在制备时严格控制条件, 仍然难以获得极为纯净的磷钼酸铵黄色沉淀。磷钼酸铵容量法中同样难以获得完全符合化学式的黄色沉淀, 实际操作时除严格控制试剂用量和实验条件外, 标准溶液的浓度用管理样标定和计算, 力求降低沉淀不纯带来的误差。

3 磷钼酸铵容量法的滴定曲线及滴定误差

磷钼酸铵容量法测定磷灰石中的磷, 若 $n(\text{P}) = 0.400 \text{ mmol}$, 在适量的 HNO_3 和 NH_4NO_3 存在下, 加过量 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 在 50°C 保温 15 min, 磷酸根呈磷钼酸铵黄色沉淀析出, 滤出沉淀, 用过量氢氧化钠标准溶液溶解后, 溶液中存在以下质子碱: OH^- 、 $\text{NH}_4\text{PO}_4^{3-}$ 和 MnO_4^{2-} 。若溶液体积为 20.00 mL, 过量的 $n(\text{NaOH}) = 0.200 \text{ mmol}$, $n(\text{NH}_4) = 0.800 \text{ mmol}$, $n(\text{PO}_4^{3-}) = 0.400 \text{ mmol}$, $n(\text{MoO}_4^{2-}) = 4.800 \text{ mmol}$ 。

用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 返滴定时, 溶液中存在 NaOH 、 NH_4 、 Na_3PO_4 和 Na_2MoO_4 体系是一个混合碱的体系。滴定中的 pH 值可以用下式^[5]计算:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n a\theta_i - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{c + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]} V_0$$

其中

$$\theta_i = \frac{\sum_{j=1}^n j \left(\prod_{k=1}^j \right) / [\text{OH}^-]^j}{\text{H} + \sum_{j=1}^n \left(\prod_{i=1}^j \right) / [\text{OH}^-]^j}$$

a 为第 i 种弱碱的浓度; c 为滴定剂强酸的浓度; V 为滴定剂强酸的体积; V_0 为初始体积。滴定曲线如图 2。

经计算^[6], 用 HNO_3 返滴定至 $\text{pH} \approx 8$ 时, 沉淀溶解后所产生的 PO_4^{3-} 转变为 HPO_4^{2-} , 需要消耗 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+$ 滴定至 NH_3 时, 消耗 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 这时候 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷钼酸铵沉淀实际只消耗 24 mol NaOH 因此, 磷的计量系数为 $\frac{1}{24}$

等当点时, $V(\text{HNO}_3) = 14.00 \text{ mL}$, $\text{pH} = 8.07$ 从滴定曲线看出, 等当点附近无明显突跃范围。这是由于 $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3$ 的终点并不重合所致

滴定终点误差 (TE) 的计算公式为^[6]:

$$\begin{aligned} \text{TE} &= \frac{cV_p - c_0V_0}{c_0V_0} \times 100\% \\ &= \frac{(14 - V(\text{HNO}_3))}{0.4000} \times \frac{1}{24} \times 100\% \end{aligned}$$

从表 1 可以看出: $\text{pH} = 8.1$, $\text{TE} = 0.7\%$; $\text{pH} = 8.2$, $\text{TE} = 2.9\%$ 。

文献 [2] 的方法黄色沉淀为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{M}_2\text{O}_3$, 磷的计量系数为 $\frac{1}{23}$, 滴定曲线与图 2 相似, 滴定误差与表 1 接近

4 讨论

磷钼酸铵容量法是广泛采用的方法, 由于 P 的计量系数很小, 所以方法灵敏度高, 在实际操作中应注意下面一些问题:

1. 标定标准溶液和滴定样品必须严格控制试剂用量, 溶液的体积, 洗涤条件等 保证足够时间陈化, 用致密滤纸过滤。快速磷钼酸铵容量法加入钼酸铵沉淀剂之后, 盖上表皿, 于电炉上加热至沸, 并保持微沸状态 $3 \sim 4 \text{ min}$, 取下冷至室温后立即过滤

2. 文献 [2] 采用 $1\% \text{KNO}_3$ 洗涤烧杯和沉淀; 文献 [3] 采用蒸馏水洗涤, 认为用蒸馏水洗涤时, 沉淀组分不发生变化, 如用 KNO_3 等洗涤, 因 K^+ 可部分置换沉淀中的 H^+ 和 NH_4^+ , 造成组成变化, 使测定结果不稳定

3. 硫酸根存在使结果偏高, 由于生成 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{M}_2\text{O}_3$ 溶解时多消耗 NaOH

4. 由于 $\text{pH} \approx 8.1$ 才能保证滴定误差最小, 所以文献 [2] 加入 $1\% \text{酚酞}$ 5 滴, 加入过量的酚酞可以使变色范围下移, 在 $\text{pH} \approx 8$ 时出现微红色。酚酞加量少时 $\text{pH} \approx 9$ 才出现粉红色, 造成较大的终点误差。

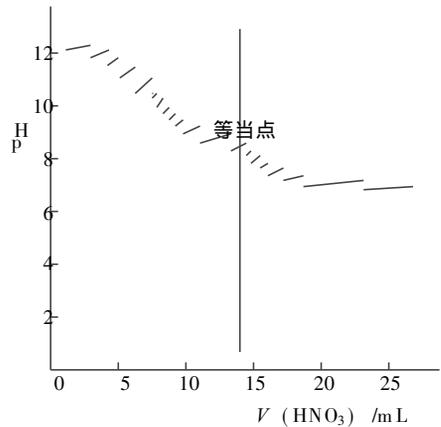


图 2 HNO_3 滴定混合碱的曲线

表 1 pH 滴定剂体积及滴定误差

pH	$V(\text{HNO}_3) / \text{mL}$	滴定误差 / %
9.00	11.20	29.2
8.50	13.00	10.5
8.40	13.26	7.7
8.30	13.50	5.2
8.20	13.72	2.9
8.10	13.93	0.7
8.07	14.00	0.0 (等当点)
8.05	14.03	-0.3
8.00	14.13	-1.4
7.95	14.23	-2.4
7.90	14.34	-3.5

· 测量与网络 ·

Virtuozo NT 数字摄影测量计算 机网络系统的构成

俞旭升

(福建省第二测绘院, 350003)

摘 要 本文以使用 PC 机进行数字摄影测量系统规模化生产为目的, 讨论了基于 Virtuozo NT 数字摄影测量计算机网络系统的构成方案、工艺流程、网络结构及系统的软、硬件构成等问题, 对实现摄影测量的数字化生产具有积极的作用。

关键词 Virtuozo NT 数字摄影测量 网络 系统

1 概述

随着计算机和网络技术的发展, 基于 PC 机的数字摄影测量系统已逐渐成熟, 正逐步替代传统的模拟、解析仪器, 成为摄影测量的主要手段。由于计算机的普及应用, 用户单位对数字化产品的需求愈来愈迫切, 测绘产品正由传统的地图向“4D”产品过渡。如何有效地组织进行规模化的摄影测量数字化生产, 是许多测绘生产单位面临的共同问题。本文提出了一套可行的基于 Virtuozo NT 数字摄影测量的计算机网络系统的构成方案, 该网络系统的建立, 将有效地改变传统摄影测量的生产方式, 为摄影测量数字化生产的规模化, 为测绘生产的计算机化、网络化打下良好基础。

2 Virtuozo NT 数字摄影测量的工艺流程

与传统的摄影测量方式不同, 数字摄影测量的整个生产过程都是在计算机中完成的。航

收稿日期: 1999-05-31

作者简介: 俞旭升, 男, 1964 年生, 工程师。1986 年 7 月毕业于武汉测绘科技大学摄影测量与遥感专业。

参 考 文 献

- 1 吴庆银, 王恩波. 酸度在多酸化学物中的作用. 化学通报. 1987, 7: 52-54
- 2 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析, 第 2 分册, 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 153
- 3 中华人民共和国国标 GB1369-78
- 4 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 1981: 177
- 5 Clar B Chemistry in Britain. 1980, 16: 251
- 6 分析化学编写组. 分析化学. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1992: 103, 133