

磷矿磷肥及土壤中活性磷的准确测定

郑大中

四川省地矿局中心实验室, 成都

摘要 研究了 CaH_2PO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 MgH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、磷灰石、鸟粪石、磷铝石及红磷铁矿在乙酸-乙酸钠体系中的溶解行为, 建立了测定活性磷的条件。样品中的活性磷用乙酸-乙酸钠混合溶液溶解, 用光度法或滴定法进行测定。二十多种共存矿物在一定范围内不干扰测定。此新方法应用于磷矿、磷肥和土壤中活性磷的测定, 获得满意的效果。

活性磷(常称为有效磷)是磷矿、磷肥及土壤中常测的主要项目, 它对于地质找矿、地学研究、矿床评价、工艺实验、磷肥的定价、土壤肥力评价、指导磷肥生产及其

合理施用都有重要意义。一般用柠檬酸或柠檬酸铵提取^[1-3], 然后用磷钒钼黄光度法或磷钼酸喹啉-酸碱滴定法进行测定。山添文雄^[1]发现“柠檬酸所萃取的磷与肥效不一定

一致……而用中性柠檬酸铵法,问题也较多。”有的文献^[2]指出,这样测出的活性磷“为一实验值。”

我们也曾长期使用过这种方法,但用它所得磷矿的活性磷严重偏高,且再现性很差,磷矿选矿实验中活性磷的浓度平衡不好。所得磷肥(磷酸氢二铵,含有较多的铁、铝磷酸盐等惰性磷)中活性磷几乎与全磷等同。究其原因,是柠檬酸及其盐类对钙、铁、铝等有相当强的络合能力^[4],柠檬酸的酸性较强($K_1 = 1 \times 10^{-3}$),致使磷灰石、磷酸铝、磷酸铁等惰性磷大量溶解。在其它条件固定的情况下,取样量越少,得到的活性磷越高。此外,如用磷钒钼光度法进行测定,则柠檬酸及其盐类只允许少量(0.2g/50ml显色溶液)存在,因它们能逐渐将显色剂中五价钒还原为四价,被测量溶液的颜色,随柠檬酸及其盐类的浓度、溶液温度、加入显色剂后放置时间的变化而变化,即使向标准溶液中加入相应的柠檬酸或其盐,亦不能完全消除其影响;如用磷钒钼黄-酸碱滴定法,则不宜用柠檬酸铵溶液提取,因为铵盐使磷沉淀不完全,当它大量存在时可导致磷完全不沉淀。因此,有人推荐了二氧化碳饱和的水^[3]或吹气搅拌法^[5],但二氧化碳在水中溶解度受温度、压力等因素的影响很大。故寻求新的准确、简便、精密的方法,是十分重要和必要的。

为使活性磷的测定,建立在矿物学的可靠基础上,研究了磷的自然与工艺矿物在乙酸-乙酸钠体系中的溶解行为,发现它能定量溶解活性磷的矿物,而对惰性磷的矿物则几乎不溶,许多共存矿物对测定无干扰,从而建立了一个准确度与精密度高,选择性好,简便实用的测定活性磷的新方法。并历经多年生产实践检验,效果良好。这就从根本上消除了柠檬酸或柠檬酸铵等法的弊端。

实验部分

1. 仪器、试剂与标准矿物

- (1) 微量天平 Mettler H54 AR;
- (2) 光度计 ELKO II 型;
- (3) 电磁振荡器 Q2D-1 型。
- (4) 磷标准溶液 1 mg P_2O_5 /ml 及 10 μ g P_2O_5 /ml, 用光谱纯磷酸二氢钾溶于水制得;
- (5) 乙酸-乙酸钠溶液 pH 为 4.7 取二级纯含三个结晶水的乙酸钠 136 g 溶于水中, 加入冰乙酸 58ml, 用水定容为 1 升。
- (6) 磷灰石 纯度 97.20%;
- (7) 磷铝石 纯度 98.01%;
- (8) 磷铁矿 纯度 98.22%;
- (9) 鸟粪石 纯度 96.53%;
- (10) 沉淀磷酸钙 纯度 99.30%;
- (11) 沉淀磷酸镁 纯度 99.01%;
- (12) 重过磷酸钙 纯度 99.53%;
- (13) 磷酸氢二铵 纯度 96.14%;
- (14) 磷酸氢二钾 纯度 99.20%;
- (15) 磷酸二氢钾 纯度 99.40%。

2. 实验方法

称取 0.0500~0.5000g 矿物于 200ml 容量瓶中, 加入 50ml 选择性溶剂, 置于振荡器上, 室温振荡一定时间, 定容, 立即进行干过滤。抽取部分滤液, 用磷钒钼黄光度法或磷钒钼黄-酸碱滴定法进行测定。并按实验目的, 改变相应的个别条件。

结果与讨论

1. 选择性溶剂的筛选

实验结果(表 1)表明: 5% 的乙酸铵或氯化铵或硝酸铵或硫酸铵对沉淀磷酸钙的溶出率均低于 15%; 5% 的柠檬酸铵或 3% 的酒石酸或柠檬酸或乙酸虽能将沉淀磷酸钙完全溶解, 但它们对磷灰石的溶出率都较大, 故均不可取。1 mol·L⁻¹ 乙酸-乙酸钠

既能将天然和工艺磷矿物中活性磷完全溶解，又使惰性磷的矿物的溶出率低于1%。它的pH值与植物根部周围土壤的pH值基本一致^[3]，且不影响以后的测定，是较理想的选择性溶剂。

2. 测定条件实验

表 1 溶剂的选择性实验结果(室温振荡2h)

矿物分类	矿物名称	重量(克)	溶剂名称、浓度	溶出率(%)
活性磷矿物	沉淀磷酸钙	0.1000	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5%	5.5
	同上	0.1000	NH_4Cl 5%	8.3
	同上	0.1000	NH_4NO_3 5%	8.3
	同上	0.1000	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5%	14.9
	同上	0.1000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 5%	100.0*
	同上	0.1000	CH_3COOH 3%	100.0
	同上	0.1000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ 3%	100.0
	同上	0.1000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3%	100.0
	同上	0.0500	1mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$	100.0
	鸟粪石	0.1000	同上	100.0
	重过磷酸钙	0.1000	同上	100.0
	沉淀磷酸镁	0.1000	同上	100.0
	磷酸氢二铵	0.1000	同上	100.0
	磷酸二氢铵	0.1000	同上	100.0
	磷酸氢二钾	0.1000	同上	100.0
	磷酸二氢钾	0.1000	同上	100.0
惰性磷矿物	磷灰石	0.2000	CH_3COOH 3%	3.5
	同上	0.2000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ 3%	61.0
	同上	0.2000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3%	40.7
	同上	0.2000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 5%	20.4*
	同上	0.2000	1mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$	0.8
	同上	0.5000	同上	0.6
	磷铝石	0.5000	同上	0.3
	磷铁矿	0.5000	同上	0.1

* 用浓硝酸反复处理破坏铵盐后测定。

实验表明,试样粒度从-150~-200目;取样量磷矿从0.1~0.5g,磷肥从0.05~0.1g,土壤为0.2~0.5g;乙酸-乙酸钠浓度从0.5~1.5mol/L,加入体积为50~100ml;室温(5~30℃)振荡1.5~2h,均无明显影响。混合溶剂中含有较多的乙酸盐,在调整显色或沉淀溶液的酸度时,需考虑此一因素。

3. 共存矿物的干扰实验

实验表明,允许常与磷矿伴生,共生矿物及构成土壤的主要矿物量如下(括号内为mg数):石英(500),长石(400),高岭石

(300),方解石、白云石、菱镁矿(100),褐铁矿、赤铁矿、磁铁矿、钛铁矿、角闪石、重晶石、绿豆岩、石膏(50),辉石、绿帘石、软锰矿、云母、萤石、金红石、蛇纹石、滑石、绿泥石(40),纤维素、腐植酸(15)。

4. 准确度实验

用人工模拟样品对本法的准确性、精密性及合理性进行了考察,从所得结果表2表明,磷矿、磷肥和土壤中活性五氧化二磷可允许在很大范围内变化、活性磷与惰性磷按任意比例组合,其准确性、再现性均好。经

表 2 人工模拟样品分析结果

样品编号	人 工 模 拟 样 品 组 合 情 况	活 性 P_2O_5 %	
		加入值	测 得 值
磷矿1	80% 磷灰石-10% 白云石-5% 方解石-5% 重过磷酸钙	3.00	2.95, 3.00
2	90% 磷灰石-5% 白云石-4.5% 方解石-0.5% 重过磷酸钙	0.30	0.28, 0.29
3	50% 磷灰石-20% 石英-20% 白云石-8% 长石-2% 重过磷酸钙	1.20	1.30, 1.30
4	90% 磷灰石-1% 石英-1% 高岭石-8% 重过磷酸钙	4.80	4.90, 4.90
磷肥1	90% 重过磷酸钙-5% 石膏-2.5% 磷灰石-2.5% 磷铝石	54.05	53.80, 53.70
2	95% 重过磷酸钙-2% 石膏-1.5% 磷灰石-1.5% 磷铁矿	57.05	57.20, 57.33
3	90% 鸟粪石-5% 磷灰石-5% 磷铝石	44.92	44.80, 44.76
4	95% 鸟粪石-2.5% 磷灰石-2.5% 磷铁矿	47.41	47.58, 47.65
土壤1	50% 石英-25% 长石-20% 高岭石-4.9% 云母-0.1% 重过磷酸钙	0.06	0.05, 0.05
2	55% 石英-20% 方解石-20% 高岭石-4.8% 磷灰石-0.2% 重过磷酸钙	0.12	0.13, 0.13
3	24.5% 石英-5% 方解石-50% 长石-20% 褐铁矿-0.5% 重过磷酸钙	0.30	0.29, 0.28
4	30% 石英-9% 白云石-50% 长石-10% 褐铁矿-1% 重过磷酸钙	0.60	0.58, 0.58

长期用于磷矿、磷肥分析, 所得结果满意。
用于磷矿的选矿实验, 活性磷的浓度平衡良好。

样品分析

1. 磷矿

称取0.2000g样品于200 ml 容量瓶中, 加入50ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠溶液, 置电磁振荡器上振荡1.5~2 h, 以水定容, 立即乾过滤。抽取部分滤液, 按每10ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠加1.25ml 硝酸(1+1)后再过量5ml, 摇均, 加钒钼酸铵显色剂10ml, 以水定容为50ml, 静置30min后, 用3 cm液池于420nm处测量吸光度。

2. 磷肥

称取0.0500~0.1000g 样品于300 ml 三角瓶中, 加入50~100ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠溶液, 置电磁振荡器上振荡2h, 立即过滤, 用水洗涤10次, 滤液按每50ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠加入酸盐(1+1) 8.5ml 后再过量15ml, 加入50ml 12% 柠檬酸-6% 钼酸钠-

14% 盐酸混合液, 搅匀, 置电炉上加热至沸, 于不断搅拌下加入5% 喹啉溶液20 ml, 继续加热至沸, 取下冷却至室温, 过滤, 用水洗至无游离酸后, 沉淀溶于 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准氢氧化钠溶液中, 用酸碱滴定法进行测定。

3. 土壤

称取0.2000~0.5000g 样品, 以下操作手续同1。如活性磷含量很低, 则可用钼蓝光度法^[2]进行测定。

参考文献

- (1) 山添文雄著, 韩辰极译, 《肥料分析方法详解(修订本)》, 112页, 化学工业出版社, 1983年。
- (2) 岩岩矿物分析编写小组编, 《岩石矿物分析》, 138—140, 880—882页, 地质出版社, 1974。
- (3) 南京农学院主编, 《土壤农化分析》, 66页, 农业出版社, 1980。
- (4) 常文保、李克安编, 《简明分析化学手册》, 90、147、149、153、154页, 北京大学出版社, 1981。
- (5) 王天中、李令英、方世经, 《土壤》, 17(4), 210, 1985。

〈收稿日期: 1988年3月11日〉

Accurate Determination of Active Phosphorus

ZHENG Dazhong

(Central Laboratory Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources)

Conditions for the efficient extraction of active phosphorus in phosphorus ores, phosphate fertilizers, and soils were investigated, and a digestion with 1 mol/L acetic acid and sodium acetate mixture was found to be appropriate. The extracted phosphorus was determined by photometry or titrimetry. Interference effects of some twenty coexisting minerals were tested and tolerable amounts were given. The method gives satisfactory results.