

## 流动注射法测定磷石膏制水泥中铝含量

吴孟强\*

邓 艳

(电子科技大学信息与材料工程学院 成都 610054) (长征制药有限公司 乐山 614006)

**【摘要】** 研究了反相流动注射分光光度法测定磷石膏制水泥中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量。通过微波熔样, 采用铬天青 S 作显色剂, 抗坏血酸作干扰抑制剂, 校正曲线并校正氟干扰。在波长 540 nm 条件下测定, 线性范围为  $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差为 3.1%, 回收率为 95%~105%。样品测定速度为 100 样/h。

**关键词** 流动注射; 分光光度法; 三氧化二铝; 磷石膏; 水泥  
中图分类号 O60.04

$\text{Al}_2\text{O}_3$  是磷矿、磷石膏和水泥的重要成分之一, 其含量是磷石膏制水泥中重要的技术指标<sup>[1]</sup>。因此, 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行准确快速的测定是很必要的。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的测定已有报道<sup>[2,3]</sup>, 但还不能满足工业控制中简便快速的需求。文献[4]采用流动注射(Flow Injection Analysis, 简称 FIA)一分光光度法测定沉积物中铝含量, 但未考虑氟干扰。由于样品中氟的存在, 严重干扰铝的测定, 本文采用铬天青 S(CAS)作显色剂, 抗坏血酸(Vc)作干扰抑制剂消除铁(III)干扰, 校正曲线并校正氟干扰<sup>[5]</sup>。同时, 为了提高检测灵敏度、稳定性和重现性, 建立了双流路双汇合点的反相流动注射体系, 对磷石膏制水泥中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行快速测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

实验采用流动注射分析仪, 721A 分光光度计和 NN-5208 型微波炉。

### 1.2 试剂

铝标准溶液: 贮备液( $3.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 中间液( $0.3000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 工作液( $0.01500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 氟标准溶液:  $0.05000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 磷酸根标准溶液:  $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 抗坏血酸(Vc)溶液:  $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 六次甲基四胺—盐酸缓冲液:  $200.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH=5.5); 2,4-二硝基酚指示剂:  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。铬天青 S(CAS)溶液: 贮备液为 0.12% 的(1+1)乙醇水溶液; 工作液为 0.05%, 其中含  $1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  Vc 的溶液。

铝和氯化钠为光谱纯, 其他所用试剂均为分析纯, 所用水均为二次交换水。

### 1.3 实验方法

准确称样 0.1000 g 于聚四氟乙烯容器中, 加入适量氢氧化钠粉, 在微波炉中熔样, 用热水浸取熔块, 转移并加入(1+1)盐酸 10.0 mL 酸化, 加热煮沸 1 min~2 min, 冷却, 定容于 100 mL 容量瓶中, 干过滤。移取适量滤液于 50 mL 容量瓶中, 加入一定量磷酸根溶液, 加水至约 35 mL, 摇匀。滴加 1 滴 2,4-二硝基酚, 混匀。滴加(1+5)氨水至出现黄色, 用(1+5)HCl 调到黄色恰好消失, 用水定容。

按图1流程,将各溶液引入测试系统,以缓冲液与试液汇合液为参比进行测定。记录稳定的吸光度值,以此定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 条件试验

#### 2.1.1 吸收曲线

试验结果如图2所示。为了保证较高的灵敏度,本文选择540 nm为测定波长。

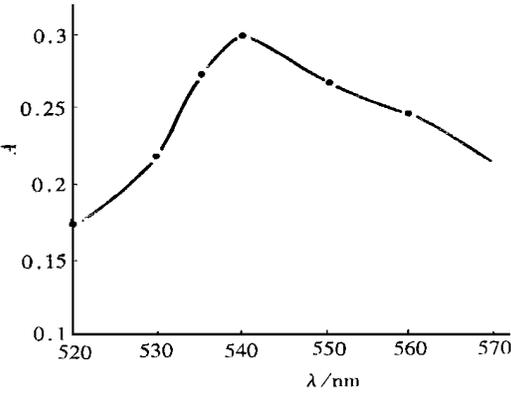


图2 流动注射显色体系吸收曲线

#### 2.1.2 流动注射系流优化

泵管内径一定时(试液泵管内径 $\phi_{id}=1.4$  mm,缓冲液泵管内径 $\phi_{id}=1.0$  mm,显色液泵管内径 $\phi_{id}=1.2$  mm),泵速、进样量、采样时间和进样时间等对基线回零状况、分析效率及方法灵敏度有影响。实验结果表明,泵速45 RPM,进样时间25 s,采样时间10 s,预混合管长500 mm,反应管长1900 mm并绕成盘管,采样管长130 mm(内径 $\phi_{id}=1.0$  mm,仪器结构所限最短长度,其采样量约 $0.102 \times 10^{-3}$  L)作为测试条件可获得满意的结果。

#### 2.1.3 显色条件的选择

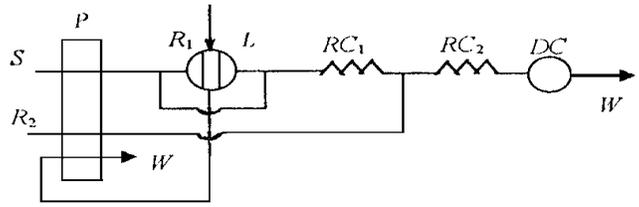
实验发现,显色剂浓度在 $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,显色剂用量的影响恒定且使吸光度值达最大值。本文选择显色剂浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;六次甲基四胺一盐酸作缓冲液,其浓度为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH=5.5,缓冲效果较好。

### 2.2 共存离子的影响及消除

磷矿、磷石膏及水泥中共存离子较多。试验发现, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 基本无干扰, $\text{CO}_3^{2-}$ 的影响可通过制样过程中酸化煮沸赶走 $\text{CO}_2$ 而消除,仅有 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{F}^-$ 严重干扰 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的测定。

#### 2.2.1 $\text{PO}_4^{3-}$ 干扰的消除

试验表明,在 $6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, $\text{PO}_4^{3-}$ 的含量对吸光度的影响恒定。实验中选择 $\text{PO}_4^{3-}$ 含量为 $9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为基体从而消除 $\text{PO}_4^{3-}$ 的干扰。



P: 蠕动泵; L: 多功能进样阀; DC: 721A 分光光度计; S: 试样溶液  
R<sub>1</sub>: 显色剂溶液; R<sub>2</sub>: 缓冲液; RC<sub>1</sub>: 预混合管; RC<sub>2</sub>: 反应盘管; W: 废液

图1 FIA—分光光度法测定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 流程示意图

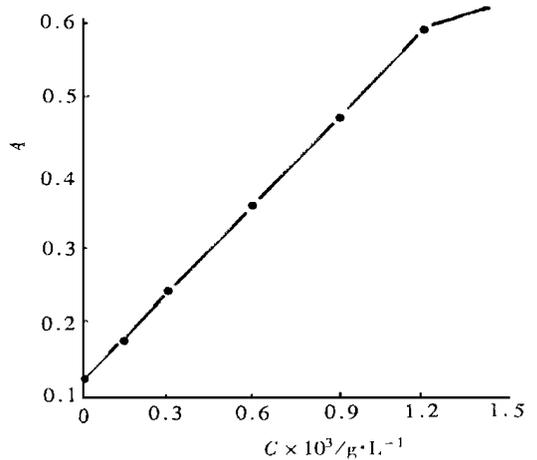


图3 工作曲线

### 2.2.2 Fe<sup>3+</sup> 干扰的消除

试验表明, 在 100 mL 显色液中加入 8.0 mL 20.0 g·L<sup>-1</sup> 的 Vc 可有效地消除 8 倍于 Al<sup>3+</sup> 量的 Fe<sup>3+</sup> 的干扰。

### 2.2.3 F<sup>-</sup> 的干扰及校正

F<sup>-</sup> 与 Al<sup>3+</sup> 形成稳定的无色络合物 ( $K_{\text{稳}} = 10^{19.8}$ ) 造成严重的负干扰。目前还没有简单、快速、有效消除 F<sup>-</sup> 对 Al<sup>3+</sup> 测定干扰的方法。由于氟化物的含量已知或容易测定, 故可用校正曲线来消除 F<sup>-</sup> 的干扰<sup>[5]</sup>。

## 2.3 标准曲线

标准工作曲线如图 3 所示。回归方程为

$$A = 0.123 + 393C_{\text{Al}^{3+}}$$

式中  $C_{\text{Al}^{3+}}$  为 1 L 试液中 Al<sup>3+</sup> 的克数。相关系数  $\gamma = 0.999$ , 线性范围为  $0 \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.4 样品分析

实验测得含 F<sup>-</sup> 试液的吸光度值 (称为表观吸光值)。根据试液中 F<sup>-</sup> 含量, 从 F<sup>-</sup> 校正曲线上查得与真实 Al<sup>3+</sup> 含量对应的吸光值 (称为真实吸光值), 由真实吸光值从工作曲线上查得 1 L 试液中 Al<sup>3+</sup> 含量, 从而计算出样品中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量。采用本法用于测定磷矿、磷石膏和水泥中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量, 结果如表 1 所示。

表 1 样品测定结果

样品号	测定值/(%)	推荐值/(%)	相对偏差/(%)	RSD/(%)	$\overline{RSD}/(\%)$	回收率/(%)
1	4.08	4.06	+0.49	2.9		102
2	2.62	2.58	+1.60	3.0		105
3	0.56	0.58	-3.40	3.2		95
4	5.20	5.18	+0.39	3.0	3.1	103
5	5.96	6.00	-0.67	3.0		98
6	5.60	5.65	-0.88	3.3		95
7	0.34	0.36	-5.60	3.1		95
8	2.18	2.22	-1.80	3.3		96

注: 1~3 为磷矿样; 4、5 为磷石膏样; 6~8 为水泥样

结果表明: 相对标准偏差为 3.1%, 回收率为 95%~105%, 满足工业控制分析的需求。

## 2.5 体系分散度及测样速率

本文设计的流动注射流路分散度  $D(t) = 7.0$ , 属中等分散体系。试验结果表明, 该体系测样速率为 100 样/h。

# 3 结论

本文选用双流路双汇合点反相 FIA 体系提高体系稳定性及检测灵敏度。微波碱熔样品, 在优选的实验条件下成功地测定了磷矿、磷石膏和水泥样品中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量。该法具有简单、快速、可靠的优点, 适用于工厂控制分析, 具有较大的实用价值。

## 参 考 文 献

- 1 化工部化肥司编. 固体磷铵的生产与应用. 成都:四川科学技术出版社, 1986
- 2 杨元, 陈远慧. 铝-氟-苯基荧光酮-表面活性剂体系的分光光度研究, 分析化学, 1987, 15(8): 683~686
- 3 陈小萍, 刘桂华, 戴超. 铝-铬天青S-锌-8-羟基喹啉混合多核配合物显色反应的研究. 理化检验(化学分册), 1995, 31(2):77~78
- 4 赵珍义. 沉积物中铝含量的流动注射分光光度法测定. 分析化学, 1996, 24(4):456~458
- 5 美国公共卫生协会编, 宋仁元译. 优质水标准检验法. 北京:中国建筑工业出版社, 1985

## Determination of Aluminium Oxide in Producing Cement from Phospho-cypsum by Flow Injection Analysis

Wu Mengqiang

(Inst. of Materials and Information Eng., UEST of China Chengdu 610054)

Deng Yan

(Chang Zheng Pharmaceutical Co. LTD Leshan 614006)

**Abstract** The method of determination of  $Al_2O_3$  in cement from phospho-cypsum by flow injection analysis is developed by means of melting samples by microwave oven and using CAS as chromogenic reagent and Vc as interference-free reagent for  $Fe^{3+}$ . The interference of  $F^-$  can be eliminated by means of calibration curves. The amounts of  $Al_2O_3$  are detected in the range of  $0 \sim 1.2 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}$  with *RSD* 3.1%, recovery rate 95%~105% and the detection rate 100 samples  $\cdot h^{-1}$ .

**Key words** flow injection analysis; spectro-photometry; aluminium oxide; phospho-cypsum; cement

编辑 叶红