

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.18371

肥料检测中喹钼柠酮溶液沉淀剂的有效性验证方法研究

谭冬明, 石相莉, 莫浩越, 彭 慎

(桂林市产品质量检验所, 广西 桂林 541004)

摘要: 建立了一种肥料检测中喹钼柠酮溶液沉淀剂的有效性验证方法。对磷酸二氢钾称样量、硝酸溶液等方面进行了研究, 确定了方法条件。采用验证方法分析磷酸二氢钾中五氧化二磷含量, 与理论值(52.21%)进行比较, 考虑测定的误差, 分析结果小于52.0%时, 判定喹钼柠酮溶液失效。该方法精密度良好, 准确度高, 适用于肥料检测中喹钼柠酮溶液沉淀剂的有效性验证。

关键词: 肥料; 喹钼柠酮; 有效性; 验证

目前, 国家对化学试剂尚无保质期的具体要求和界限, 化学试剂标签只标注生产日期或生产批号, 未标注有效期或失效日期。GB 15346—2012《化学试剂 包装及标志》^[1]中对有效期标注未作强制规定。化学试剂在检验检测机构被广泛用于检测分析。试剂的有效性是影响实验结果准确性的重要因素。变质试剂是导致分析误差的主要原因之一, 造成检测数据不准确。肥料中磷含量检测方法大多采用磷钼酸喹啉重量法^[2-5], 检测过程中所使用的喹钼柠酮溶液配制时用到喹啉, 该试剂放置时间长容易变质, 配制的喹钼柠酮溶液也会随之失效。HG/T 2843—1997《化肥产品 化学分析常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液》^[6]规定了喹钼柠酮溶液的配制方法及贮存方法(暗处、避光、避热), 但未规定有效期。经查阅相关国家标准和文献资料, 都未见对该溶液有效性的验证方法。因此, 研究建立喹钼柠酮溶液有效性的验证方法在检测机构对保证检测数据准确和检测质量控制具有重要的意义, 是预防检测质量事故的一种有效的预防措施。为服务地方经济发展提供了强有力的技术支撑, 同时提高了实验室的科研创新能力和检验检测能力。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器设备: 电热恒温干燥箱(型号: GZX-GF101-II)、分析天平(型号: BSA224S-CW)。

试剂: 磷酸二氢钾(基准试剂)、喹钼柠酮溶液(按HG/T 2843—1997^[6]配制)、硝酸溶液(1+1)、实验用水(去离子水)。

1.2 实验步骤

将适量磷酸二氢钾(基准物质)于105℃烘干2 h, 置于干燥器中冷却。准确称取烘干后磷酸二氢钾1.000 0 g±0.000 2 g于250 mL容量瓶中, 加水溶解并定容至刻度, 摆匀, 过滤, 弃去最初滤液。准确吸取滤液10.0 mL于250 mL烧杯中, 加水至100 mL。将烧杯放置电炉上煮沸后取下, 加入35 mL喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿, 在沸水浴中放置1 min后取出冷却。用预先在180℃±2℃干燥箱中干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚抽滤, 用倾斜法将上层清夜滤完, 随后用水洗涤沉淀, 每次25 mL, 倾斜法抽滤, 用少量水将沉淀转移至坩埚中, 用水多次洗涤, 控制用水总共约150 mL, 将带有沉淀的坩埚置于180℃±2℃干燥箱中干燥45 min, 取出移至干燥器中冷却, 称量。

空白实验: 除不加磷酸二氢钾外, 其余操作相同。

结果按公式(1)计算, 以五氧化二磷计, 计算结果保留两位小数:

$$w = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.032\ 07}{m \times \frac{10.0}{250.0}} \times 100 \quad (1)$$

收稿日期: 2018-09-10; 录用日期: 2018-12-22

作者简介: 谭冬明(1982-), 男, 湖南茶陵人, 高级工程师, 硕士, 主要从事产品质量检测分析工作。E-mail: 273220653@qq.com。

式中：

w——磷酸二氢钾中磷含量(以五氧化二磷计), 单位为g/100 g;

m_1 ——测定样品所得磷钼酸喹啉沉淀的质量, 单位为g;

m_2 ——空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀的质量, 单位为g;

10.0——吸取试样溶液体积的数值, 单位为mL;

250.0——试样溶液总体积的数值, 单位为mL;

m——称取的样品质量, 单位为g;

0.032 07——磷钼酸喹啉质量换算为五氧化二磷质量的系数。

测定结果取平行测定结果的算术平均值, 平行测定结果的绝对差值不大于0.20%。

1.3 有效性判定

磷酸二氢钾(基准物质)中五氧化二磷含量的理论值为52.21%, 考虑测定的误差, 测定结果小于52.0%时, 判定喹钼柠酮溶液失效。

表1 磷酸二氢钾不同称样量的五氧化二磷检测值

磷酸二氢钾 称样量(g)	分取体积 (mL)	定容体积 (mL)	分取的五氧化二磷的含量 (mg)	检测值(%)		理论值 (%)
				失效的喹钼柠酮 溶液(a)	有效的喹钼柠酮 溶液(b)	
0.500 0	10.0	250.0	10.44	52.16	52.18	52.21
0.600 0	10.0	250.0	12.53	51.21	52.22	
0.800 0	10.0	250.0	16.70	47.52	52.14	
1.000 0	10.0	250.0	20.88	38.02	52.20	

2.2 硝酸溶液的影响研究

GB/T 8573—2017^[7]中沉淀反应时加入10 mL硝酸溶液(1+1)。为了确定本方法中硝酸溶液对验证结果的影响, 采用有效的喹钼柠酮溶液, 分别取不同体积的硝酸溶液加入样品溶液中进行试验, 比较检测结果与理论值的偏差, 结果见表2。从表2结果可知, 加入一定体积硝酸溶液或未加入均不影响检测结果, 且与理论值一致。喹钼柠酮溶液配制时已加入大量的硝酸, 反应时具备酸性条件。肥料样品中可能含有多种形式的多聚磷酸盐(如焦磷酸、偏磷酸等), GB/T 8573—2017中规定, 加入10 mL硝酸溶液, 加热沸腾后再加入喹钼柠酮溶液, 目的为将其酸解成磷酸根, 再与喹钼柠酮溶液发生沉淀反应。因此, 本方法中不加入硝酸溶液。

2 结果与分析

2.1 磷酸二氢钾称样量的确定

参考GB/T 8573—2017^[7]中用于沉淀反应的分取溶液体积中含有五氧化二磷的量(10~20 mg), 将称样量分别取0.5、0.6、0.8、1.0 g, 磷酸二氢钾中五氧化二磷理论值为52.21%, 同时分别用失效的(a)和有效的(b)喹钼柠酮溶液进行测定, 结果见表1。从表1结果可知, 分取的五氧化二磷含量为10.44 mg时, 两种溶液检测结果都与理论值一致。分取的量越多, 溶液(a)的检测值越低, 与理论值相差越大, 溶液(b)的检测值未发生变化, 与理论值一致。失效的喹钼柠酮溶液的检测结果与理论值相差大, 与溶液的失效程度相关即溶液中的喹啉因变质导致喹啉含量降低, 从而影响反应。为了提高验证方法的准确性, 按最大的反应量确定称样量, 因此, 确定称样量为1.000 0 g。

表2 加入不同体积的硝酸溶液的检测结果

磷酸二氢钾 称样量(g)	加入硝酸溶液 的体积(mL)	检测结 果(%)	理论值 (%)
1.000 0	0.0	52.20	52.21
	2.0	52.15	
	5.0	52.12	
	10.0	52.16	

2.3 方法精密度

取磷酸二氢钾1.000 0 g, 按验证方法检测五氧化二磷含量, 重复测定6次, 计算相对标准偏差值, 结果见表3。由结果可知, 本方法精密度良好。

2.4 实际肥料样品检测

选用3个复合肥料样品分别用失效的和有效的喹钼柠酮溶液, 按照GB/T 8573—2017^[7]进行磷含

量检测,结果见表4。由表4可知,失效的喹钼柠酮溶液检测结果明显低于有效的喹钼柠酮溶液检测结果。

表3 精密度测定结果

磷酸二氢钾 称样量(g)	6次检测结果 (%)	相对标准偏差 (%)
1.000 0	52.19, 52.11, 52.20, 52.17, 52.20, 52.09	0.09

表4 实际肥料样品检测结果

样品	检测值(%)	
	失效的喹钼柠酮溶液	有效的喹钼柠酮溶液
①	12.2	16.3
②	12.8	16.6
③	11.0	14.5

3 结论

本文建立了肥料检测中喹钼柠酮溶液沉淀剂的有效性验证方法。方法的精密度检验相对标准偏差为0.09%,精密度良好,结合国家标准方法喹钼柠酮溶液测定肥料中五氧化二磷含量的规定误差,本

方法规定重复性误差为≤0.2%,磷酸二氢钾中五氧化二磷含量理论值为52.21%,当理论值减去最大误差0.2%,即采用验证方法检测磷酸二氢钾中五氧化二磷含量小于52.0%时,喹钼柠酮溶液为失效。该验证方法精密度好,准确度高,适用于喹钼柠酮溶液有效性的验证。该方法可以作为日常的一种质控方法,即定期进行验证或者当检测样品时检测结果出现异常,可以采用本方法进行分析,保证肥料中五氧化二磷含量检测数据准确和预防检测质量事故。喹钼柠酮溶液中不稳定成分为喹啉,喹啉长期放置后期,喹啉会慢慢变质,通过试验确定喹钼柠酮溶液的有效期值得进一步研究。

参考文献:

- [1] GB 15346-2012, 化学试剂 包装及标志 [S].
- [2] GB/T 18877-2009, 有机无机复混肥料 [S].
- [3] GB/T 15063-2009, 复混肥料 [S].
- [4] NY 1107-2010, 大量元素水溶肥料 [S].
- [5] NY 1106-2010, 含腐植酸水溶肥料 [S].
- [6] HG/T 2843-1997, 化肥产品化学分析常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液 [S].
- [7] GB/T 8573-2017. 复混肥料中有效磷含量的测定 [S].

Research on validation method for quimoline phosphomolybdate solution in determination of fertilizer

TAN Dong-ming, SHI Xiang-li, MO Hao-yue, PENG Shen (Guilin Product Quality Testing Institute, Guilin Guangxi 541004)

Abstract: A method in the study of validation for quimoline phosphomolybdate solution in determination of fertilizer was developed. The sample weighing of potassium dihydrogen phosphate and the influence of nitric acid solution were studied, and the method conditions were determined. The content of phosphorus pentoxide in potassium dihydrogen phosphate was analyzed by validation method and compared with the theoretical value (52.21%). Considering the measurement error, the failure of quimoline phosphomolybdate solution was judged when the analysis result was less than 52.0%. The method has good precision and high accuracy, and is suitable for the validation verification of quimoline phosphomolybdate solution in determination of fertilizer.

Key words: fertilizer; quimoline phosphomolybdate; validation; verification