

◆分析与检测◆

磷石膏中共晶磷含量检测方法研究

刘治年, 彭浩, 龚颖, 李小江, 陈雨

(瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 福泉 550501)

[摘要] 共晶磷是磷石膏中的重要有害杂质, 建立一种准确度高、精密度好的共晶磷检测方法具有重要意义。采用缓冲溶液联合振荡提取法, 以对照品共晶磷检出量高和难溶磷检出量低为考察指标, 采用单因素实验确定了提取共晶磷的最佳实验方案, 将该方案应用于实际磷石膏样品检测, 并进行对照实验、加标实验和颗粒晶体显微结构分析。结果表明: 提取共晶磷的最佳实验方案为 5 g 待测样加入 pH 5.5 的 0.1 mol/L 柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液 150 mL 并振荡 120 min, 该条件下共晶磷的提取率>91%, 难溶磷未检出; 实际磷石膏样品两次重复测试结果的绝对差值<0.05%, 精密度良好; 加标回收率 90.9%~97.6%, 准确度高; 磷石膏原渣有大量不规则晶体, 提取共晶磷后只有微量晶体, 该提取环境能破坏磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶格, 使被其包裹的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶出。该方法可实际应用于磷石膏中共晶磷含量检测。

[关键词] 磷石膏; 共晶磷; 缓冲溶液; 振荡提取; 测定

[中图分类号] TQ075

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2026) 03-0118-06

Study on determination method of eutectic phosphorus content in phosphogypsum

LIU Zhinian, PENG Hao, GONG Ying, LI Xiaojang, CHEN Yu

(Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

Abstract: The eutectic phosphorus in phosphogypsum is an important harmful impurity. It is of great significance to establish a detection method of eutectic phosphorus with high accuracy and good precision. The buffer solution combined oscillation extraction method is used to determine the optimal experimental scheme for extracting eutectic phosphorus by single factor experiment with the high detection amount of eutectic phosphorus in simulated samples and the low detection amount of insoluble phosphorus in simulated samples as the investigation indexes. The scheme is applied to detect actual phosphogypsum samples, and the control experiment, standard addition experiment and particle crystal microstructure analysis are carried out. The key findings are as follows: The optimal experimental scheme for extracting eutectic phosphorus is that 5 g sample is added to 0.1 mol/L citric acid-ammonium citrate buffer solution with pH 5.5 and dosage of 150 mL and then oscillates for 120 min. Under this condition, the extraction rate of eutectic phosphorus is more than 91%, and insoluble phosphorus is not detected. The absolute difference between the two repeated test results of actual phosphogypsum samples is < 0.05%, and the precision is good. The recovery rate is 90.9% - 97.6%, it has high accuracy. There are a large number of irregular crystals in the raw slag of phosphogypsum. After extracting eutectic phosphorus, only trace crystals can be seen, which proves that the extraction environment can destroy the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lattice in phosphogypsum and make the encapsulated $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolve out. This method can be practically applied to the detection of eutectic phosphorus content in phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; eutectic phosphorus; buffer solution; oscillation extraction; determination

磷石膏是磷矿石湿法制磷酸过程中的副产物, 其堆存量, 利用率低^[1-2]。磷石膏中二水石膏质量分数大于 85%, 但含有磷、氟、有机物、碱金属

盐等多种有害杂质^[3-4], 其中磷对磷石膏性能的影响最大, 具体表现为凝结时间延长、硬化体强度降低^[5-6]。磷石膏中的磷主要有可溶磷(游离态磷)、

收稿日期: 2025-01-03

作者简介: 刘治年(1997—), 女, 贵州锦屏人, 工程师, 主要从事磷化工分析检测工作。

通信作者: 陈雨(1989—), 男, 四川宜宾人, 高级工程师, 主要从事磷化工分析检测工作。

共晶磷和难溶磷 3 种形态^[7-8]。磷石膏中可溶磷主要以 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 及 HPO_4^{2-} 形态存在；由于 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 属单斜晶系，在一定条件下 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可进入 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶格形成固溶体，这种形态的磷称为共晶磷；另外磷石膏中还含有一些金属离子与 PO_4^{3-} 结合形成的难溶性盐，以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主，同时存在少量 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ （未分解的磷矿石）^[9-10]。磷石膏中各种磷对其资源化再利用的影响程度为可溶磷（游离态磷）> 共晶磷 > 难溶磷^[11]。

目前用于检测磷石膏中共晶磷含量的常见方法有：溶剂萃取法、煅烧结合萃取法、差值法等。溶剂萃取法^[12]用 pH 4.0 的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液和质量分数 10% 的硝酸钡溶液，但是未见系统的验证实验证明该溶剂提取的仅是共晶磷；煅烧结合萃取法^[13]是先将磷石膏煅烧成半水石膏，将微沸状态下的硫酸加入处理后的磷石膏中，作者认为过滤后所得滤液即为共晶磷，但从其原理进行分析，硫酸为强酸且酸性强于磷酸，根据强酸制弱酸可知，以硫酸为提取溶剂一定会提取出难溶磷；差值法^[14]是用磷石膏中的总磷含量减去用无机酸溶液（硝酸、盐酸）提取磷石膏中的磷含量，认为无机酸溶液提取的为水溶磷和难溶磷，而不能提取共晶磷（通过检测硫酸根含量，即 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不被破坏时共晶磷不能溶出），该方法很难做到难溶磷完全提取，因此检测到的共晶磷包含部分难溶磷。以上方法环保性差，操作过程复杂，检测结果准确性欠缺，不能满足对生产和下游产品及时指导的要求。因此，非常有必要开发一种新的磷石膏中共晶磷含量的检测方法，用于指导生产。

准确高效分离难溶磷和共晶磷是检测共晶磷含量的前提，选择一种提取共晶磷效率高且不能提取难溶磷或者提取率很低的萃取剂是能否准确检测共晶磷含量的关键。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料：磷石膏原渣，取自瓮福（集团）有限责任公司（以下简称公司），对原料进行 11 次磷含量分析，其 $w(\text{总磷})$ 平均值为 $(1.40 \pm 0.03)\%$ ， $w(\text{水溶磷})$ 平均值为 $(0.489 8 \pm 0.044 7)\%$ 。

试剂： $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸均为分析纯；磷矿石标样 GBW07210 ($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 36.89%，化学工业部化学矿产地地质研究院)；喹钼柠酮沉淀剂 (JC/T 2073—

2011)；磷矿石 ($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 36.60%，公司湿法生产磷酸所用磷矿石原料)；实验用水为实验室纯水系统制备二次纯净水。

1.2 仪器与设备

101-2AB 电热鼓风干燥箱（天津市泰斯特仪器有限公司）；METTLER TOLEDO 酸度计（梅特勒托利多集团）；BT-1 600 图像颗粒分析系统（丹东百特科技有限公司）；HY-4A 调速多用振荡器（常州国华电器有限公司）；SHZ-D 四氟循环水式多用空泵（上海析牛莱伯仪器有限公司）；M-02-06-0 万分之一电子天平（梅特勒托利多集团）。

1.3 实验方法

1.3.1 对照品配制

由于磷石膏基体过于复杂，故磷石膏中的不溶磷采用分析纯磷酸钙（难溶磷）、二水磷酸氢钙（共晶磷）、磷矿石标样（难溶磷，矿样中的磷主要为 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，其次以 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 存在）进行配制，用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、磷矿石标样 + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 模拟配制 $w(\text{总磷})$ 为 1.4% 的磷石膏，用对照品进行最佳提取共晶磷条件的研究。

(1) 模拟磷石膏 $w(\text{总磷})$ 为 1.40% 的难溶磷对照品 A（总磷用磷酸钙代替），称取 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.153 0 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.847 g，混匀。

(2) 模拟磷石膏 $w(\text{总磷})$ 为 1.40% 的共晶磷对照品 B（总磷用磷酸氢钙代替），称取 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.169 7 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.830 3 g，混匀。

(3) 模拟磷石膏 $w(\text{总磷})$ 为 1.40% 的难溶磷对照品 C（未分解的磷矿石用磷矿石标样代替），称取磷矿石标样 0.189 8 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.810 2 g，混匀。

1.3.2 对照品共晶磷提取

取 5.000 0 g 1.3.1 节配制的模拟对照品 A、B、C 于 250 mL 容量瓶中，加入配制好的缓冲溶液 150 mL 进行振荡提取一定时间后，用该缓冲溶液定容至 250 mL，摇匀过滤，取 50 mL 滤液按 JC/T 2073—2011 中的喹钼柠酮重量法进行磷含量分析。

1.3.3 供试品共晶磷提取

取一定量待分析的磷石膏样品于 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ 电热鼓风干燥箱干燥至恒质量，称取 5.000 0 g 试样于 250 mL 容量瓶，加入 150 mL 超纯水振荡提取 15 min，用超纯水定容至 250 mL，摇匀，抽滤留渣除去水溶磷；将抽滤所得渣全部转移至 250 mL 容量瓶中，加入 150 mL 缓冲溶液振荡提取一定时间后，再用缓冲溶液进行定容，摇匀过滤，取 50 mL

滤液用喹钼柠酮重量法分析共晶磷含量。

1.3.4 指标分析

共晶五氧化二磷按式 (1) 计算。

$$w = \frac{[(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)] \times 0.032\ 07}{m} \times f \times 100\% \quad (1)$$

式中, w 为试料中共晶五氧化二磷质量分数, %; m 为试料质量, g; m_1 为坩埚质量, g; m_2 为磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量, g; m_3 为空白实验坩埚的质量, g; m_4 为空白实验沉淀和坩埚的质量, g; 0.032 07 为磷钼酸喹啉摩尔质量换算为五氧化二磷摩尔质量的系数; f 为稀释倍数。

1.3.5 单因素实验设计

单因素实验用 1.3.1 节配制的 A、B、C 对照品进行最佳的提取方案选择。

(1) 缓冲溶液种类选择。草酸-草酸铵、柠檬酸-柠檬酸钠、柠檬酸-柠檬酸铵, 缓冲溶液浓度 0.2 mol/L, 缓冲溶液 pH 5.5, 振荡时间 15 min。

(2) 缓冲溶液 pH 选择。选择柠檬酸-柠檬酸铵作为缓冲溶液, 设计缓冲液 pH 为 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.5, 缓冲溶液浓度 0.2 mol/L, 振荡时间 15 min。

(3) 缓冲溶液浓度选择。选择柠檬酸-柠檬酸铵作缓冲溶液, pH 5.5, 设计浓度为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mol/L, 振荡时间 15 min。

(4) 振荡时间选择。选择柠檬酸-柠檬酸铵作为缓冲溶液, pH 5.5, 缓冲溶液浓度 0.10 mol/L, 振荡时间 5、15、25、35、45、60、75、90、105、120、135 min。

1.4 数据处理

每组数据进行 3 次平行实验, 实验数据均用平均值 $\pm$ 标准偏差表示; 应用 Excel 2019 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 对照品单因素实验结果分析

2.1.1 不同缓冲溶液对共晶磷提取的影响

不同缓冲溶液对共晶磷提取的影响见表 1。由表 1 可知, 在同等条件下草酸-草酸铵缓冲溶液提取到的模拟共晶磷含量最高, 但提取到的模拟难溶磷含量远高于柠檬酸-柠檬酸钠、柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液, 比柠檬酸-柠檬酸钠高 88%, 比柠檬酸-柠檬酸铵高 84%。同理分析, 柠檬酸-柠檬酸铵提取的模拟难溶磷与柠檬酸-柠檬酸钠相当, 但是柠檬酸-柠檬酸铵提取到的模拟共晶磷质量分数较柠檬酸-柠檬酸钠高 9%。综上, 缓冲溶液选择柠檬

酸-柠檬酸铵。

表 1 不同缓冲溶液对共晶磷提取的影响

Table 1 Effects of different buffer solutions on the extraction of eutectic phosphorus

样品	不同缓冲溶液下 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 检出值/%		
	草酸-草酸铵	柠檬酸-柠檬酸钠	柠檬酸-柠檬酸铵
A	0.211 0 $\pm$ 0.005 2	0.024 4 $\pm$ 0.001 8	0.033 6 $\pm$ 0.000 6
B	0.821 3 $\pm$ 0.003 1	0.618 9 $\pm$ 0.004 1	0.677 3 $\pm$ 0.007 7
C	0.149 7 $\pm$ 0.004 1	0.095 1 $\pm$ 0.004 3	0.091 9 $\pm$ 0.001 4

2.1.2 缓冲溶液 pH 对共晶磷提取的影响

缓冲溶液 pH 对共晶磷提取的影响见表 2。由表 2 可知, 当 pH 为 3.5 时, 以柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液提取到的模拟共晶磷含量最高, 但提取到的以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷和以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态存在的难溶磷含量也是最高的, 故不可选; 当 $\text{pH} \geq 6.5$ 时, 以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷未检出, 以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态存在的难溶磷含量检出也较低, 但模拟共晶磷的检出量也不理想, 此时共晶磷的提取率仅为 28%, 仍不可选; 当 pH 为 5.5 时, 模拟共晶磷检出含量相对较高, 且两种模拟难溶磷基本未检出。综上, 选择柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液 pH 为 5.5 较为适宜。

表 2 缓冲溶液 pH 对共晶磷提取的影响

Table 2 Effects of buffer solution pH on the extraction of eutectic phosphorus %

pH	A 样品检出 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$	B 样品检出 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$	C 样品检出 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$
3.5	0.905 5 $\pm$ 0.000 9	1.318 1 $\pm$ 0.002 4	0.167 1 $\pm$ 0.001 9
4.0	0.808 0 $\pm$ 0.007 2	1.117 3 $\pm$ 0.002 4	0.149 8 $\pm$ 0.001 8
4.5	0.316 7 $\pm$ 0.002 7	0.825 3 $\pm$ 0.001 3	0.132 1 $\pm$ 0.002 5
5.0	0.054 3 $\pm$ 0.000 7	0.711 0 $\pm$ 0.000 5	0.106 1 $\pm$ 0.003 9
5.5	0.033 6 $\pm$ 0.000 6	0.677 3 $\pm$ 0.007 7	0.091 9 $\pm$ 0.001 4
6.0	0.021 7 $\pm$ 0.000 5	0.608 0 $\pm$ 0.005 1	0.072 6 $\pm$ 0.002 4
6.5	未检出	0.390 0 $\pm$ 0.001 2	0.056 2 $\pm$ 0.001 8
7.5	未检出	0.170 4 $\pm$ 0.000 7	0.053 0 $\pm$ 0.001 8

2.1.3 缓冲溶液浓度对共晶磷提取的影响

缓冲溶液浓度对共晶磷提取的影响见表 3。由表 3 可知, 当 pH 5.5 的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲液浓度 ≤ 0.1 mol/L 时, 以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷未检出, 以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态存在的难溶磷的检出含量很低, 且模拟共晶磷的检出含量较高; 当缓冲溶液浓度 ≥ 0.15 mol/L 时, 难溶磷的检出量随着缓冲溶液浓度的增加而升高, 且模拟共晶磷的检出含量与缓冲溶液浓度为 0.1 mol/L 时相当。综上, 选择缓

冲液浓度为 0.1 mol/L 较为适宜。

表 3 缓冲溶液浓度对共晶磷提取的影响
Table 3 Effects of buffer solution concentration on the extraction of eutectic phosphorus

缓冲液浓度/ (mol·L ⁻¹)	3 种样品磷检出量 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$		
	A	B	C
0.05	未检出	0.560 6 ± 0.009 6	0.054 5 ± 0.000 9
0.10	未检出	0.627 9 ± 0.004 2	0.054 8 ± 0.000 4
0.15	0.017 9 ± 0.004 2	0.672 1 ± 0.016 5	0.055 2 ± 0.000 5
0.20	0.033 9 ± 0.001 3	0.676 4 ± 0.008 6	0.090 3 ± 0.001 0
0.25	0.048 0 ± 0.001 5	0.771 7 ± 0.009 6	0.101 6 ± 0.001 1

2.1.4 振荡时间对共晶磷提取的影响

振荡时间对共晶磷提取的影响见表 4。由表 4 可知，用 pH 5.5、浓度 0.1 mol/L 的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液振荡提取时，无论提取多长时间，以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷均未检出，用磷矿石标样配制的难溶磷检出量基本维持在 0.05%。通过对磷矿石样品和磷石膏样品中可能存在的难溶性磷进行分析，磷矿石中的磷主要以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 的形式存在，部分以 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的形式存在；难溶磷在磷石膏中充当惰性组分，主要以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形式存在，同时还有少部分未分解的磷矿石， $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 呈碱性易与强酸反应，因此磷石膏中的难溶磷不存在 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。进而可以推出，用该缓冲溶液提取出的磷来源为磷矿石标样中

的 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。模拟共晶磷的检出量随着提取时间的增加而增加，当提取时间达到 120 min 时，模拟共晶磷的提取率 >91%，再增加提取时间模拟共晶磷的检出量同 120 min 基本一致。综上，选择振荡时间为 120 min 较为适宜。

表 4 振荡时间对共晶磷提取的影响
Table 4 Effects of oscillation extraction time on extraction of eutectic phosphorus

时间/min	3 种样品磷检出量 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$		
	A	B	C
5	未检出	0.4190 ± 0.017 2	0.055 2 ± 0.001 1
15	未检出	0.6278 ± 0.004 1	0.055 9 ± 0.001 4
25	未检出	0.7839 ± 0.017 2	0.056 5 ± 0.001 4
35	未检出	0.866 6 ± 0.004 1	0.057 3 ± 0.001 8
45	未检出	0.9780 ± 0.002 6	0.056 2 ± 0.001 8
60	未检出	1.030 3 ± 0.010 8	0.056 0 ± 0.001 3
75	未检出	1.117 5 ± 0.012 0	0.056 0 ± 0.001 2
90	未检出	1.179 7 ± 0.005 1	0.058 0 ± 0.001 4
105	未检出	1.254 2 ± 0.026 6	0.057 9 ± 0.001 2
120	未检出	1.278 5 ± 0.009 7	0.056 4 ± 0.002 2
135	未检出	1.278 9 ± 0.008 2	0.057 6 ± 0.001 8

2.2 磷石膏中共晶磷含量分析

通过单因素实验确定对照品试样中的共晶磷提取参数，即选用 pH 5.5、浓度 0.1 mol/L 的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液振荡提取 120 min。将该方法应用于供试品磷石膏试样中的共晶磷含量分析，同一批样重复测定 10 次，结果见表 5。

表 5 磷石膏原渣中共晶磷含量分析结果 (n=10)
Table 5 Analysis results of eutectic phosphorus content in phosphogypsum slag (n=10)

10 次测定 $w(\text{共晶磷})$ (以 P_2O_5 计)/%										$w(\text{共晶磷})$ (以 P_2O_5 计) 平均值/%	极差/%	RSD/%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0.525 3	0.508 6	0.519 4	0.497 8	0.511 5	0.522 3	0.529 8	0.486 8	0.512 3	0.488 4	0.510 2	0.043 0	2.9

由表 5 可知，磷石膏原渣共晶磷 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.510 2%，RSD 为 2.9%。一般地，磷石膏渣成分复杂，其品质随湿法磷酸生产工艺参数调整而变化，很难做到完全混匀的状态，检测数据存在偏差属于正常现象。在 JC/T 2073—2011《磷石膏中磷、氟的测定方法》中重量法测总磷对其精密度规定为在重复条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值 < 0.05%，以上检测数据符合要求。因此该方法对不同种类的磷石膏中共晶磷含量分析普遍适用。

2.3 对照实验分析

以磷石膏原渣为例，称取 5 g 石膏原渣，除去水溶磷后加入配制的模拟难溶磷磷石膏样 1 g，用 pH 5.5、浓度 0.1 mol/L 的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶

液提取 2 h，由表 5 可知， $w(\text{共晶磷})$ 平均值为 0.510 2%，由于石膏原渣中 $w(\text{总磷})$ 约为 1.40%， $w(\text{水溶磷})$ 约为 0.489 8%，则石膏原渣中的难溶磷质量分数接近 0.4%，故对照加难溶磷占比按 0.4% 配制。

以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷磷石膏配制：称取 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.008 8 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.991 2 g，混匀。

以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态存在的难溶磷磷石膏配制：为更接近公司所产生的磷石膏中的磷形态，以用于湿法磷酸生产的磷矿石作为 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态的标准物质，其 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 33.60%。称取磷精矿 0.011 9 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.988 1 g，混匀。

磷石膏原渣除水溶磷后,用本研究开发的新方法提取磷石膏中的共晶磷,结果见表6。由表6可知,其 $w(\text{共晶磷})$ 均值为0.514 2%,添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态的难溶磷模拟磷石膏对照实验 $w(\text{共晶磷})$ 均值为0.515 1%,添加 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态的难溶磷模拟磷石膏对照实验 $w(\text{共晶磷})$ 均值为0.511 2%,证明pH 5.5、浓度0.1 mol/L的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液对共晶磷提取具有专一性,难溶磷不能溶解在该条件下的缓冲溶液中,进一步证明了该方案具有可行性。

表6 对照实验数据 ($n=6$)

Table 6 Control experimental data ($n=6$)

项目	磷石膏原渣 $w(\text{共晶磷})/\%$	加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态难 溶磷后 $w(\text{共晶磷})/\%$	加 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 形态难 溶磷后 $w(\text{共晶磷})/\%$
1	0.525 3	0.494 6	0.515 7
2	0.508 6	0.538 9	0.500 9
3	0.519 4	0.522 3	0.483 9
4	0.497 8	0.512 5	0.552 8
5	0.511 5	0.521 0	0.531 2
6	0.522 3	0.501 2	0.512 8
平均值	0.514 2 ^①	0.515 1 ^②	0.511 2 ^③

注:①RSD为2.0%;②RSD为3.1%;③RSD为3.3%。

2.4 加标回收实验分析

以磷石膏原渣为例,称取3 g干燥后的磷石膏原渣,除去水溶磷后加入配制的共晶磷模拟磷石膏

样2 g,从表6可知,石膏原渣中 $w(\text{共晶磷})$ 接近0.5%,故加标模拟磷石膏样品 $w(\text{共晶磷})$ 按0.5%配制。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 称取0.024 3 g, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 称取1.975 7 g,混匀。加标回收测定结果见表7。

表7 磷石膏原渣共晶磷加标回收率 ($n=6$)

Table 7 Recovery rate of eutectic phosphorus in phosphogypsum slag ($n=6$)

序号	本底值/g	加标值/g	测定值/g	回收率/%
1	0.481 0	0.312 0	0.806 4	97.6
2			0.753 5	91.2
3			0.751 0	90.9
4			0.775 0	93.8
5			0.762 6	92.3
6			0.775 8	93.9

由表7可知,用该方法提取磷石膏中的共晶磷,加标回收率为90.9%~97.6%,证明该方法较为理想。

2.5 图像颗粒晶体分析

为进一步验证用浓度0.1 mol/L、pH 5.5的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液振荡提取2 h提取磷石膏中的共晶磷是否有效,采用图像颗粒分析系统对磷石膏原渣、水洗磷石膏和采用本方法提取共晶磷后的磷石膏的晶体形貌进行观察(放大倍数10倍),结果见图1。

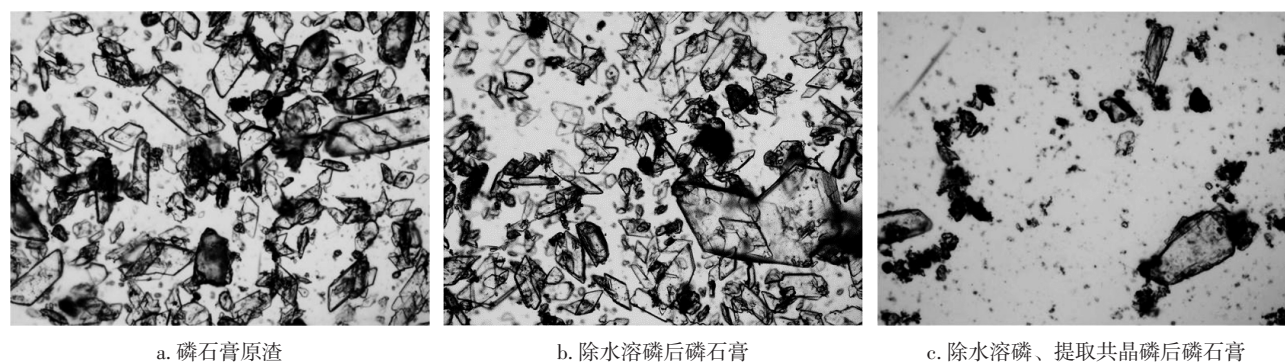


图1 磷石膏颗粒晶体显微结构

Fig. 1 Crystal microstructure of phosphogypsum particles

由图1可知,磷石膏原渣和水洗磷石膏渣均存在大量不规则晶体,当采用本研究开发的新方法对共晶磷进行提取后,渣中只有微量破碎的晶体存在,说明用特定条件下的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液能破坏磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形成的共晶,使 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶出。

3 结论

(1) 用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在的难溶磷质量分数为1.4%的对照品磷石

石膏样, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 模拟共晶磷质量分数为1.4%的对照品磷石膏样,磷矿石标样+ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 模拟以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (湿法制磷酸时,磷矿石中的 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 未能完全分解)形态存在的难溶磷质量分数为1.4%的对照品磷石膏样,通过对缓冲溶液种类、pH、浓度、振荡时间4个单因素进行优化,确定了提取共晶磷的最优方案,即pH 5.5、浓度0.1 mol/L的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液振荡提取120 min,在该条件下共晶磷提取率>91%,

难溶磷未检出。

(2) 将本研究的方法应用于实际磷石膏样品分析, 磷石膏原渣中 w (共晶磷) 为 0.510 2%, 在重复条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值均 < 0.05%, 该方法的精密性良好。

(3) 测定磷石膏原渣共晶磷, 并添加模拟难溶磷进行对照实验, 发现添加模拟难溶磷与未添加检测出的结果无显著性差别, 即该方法对共晶磷提取具有专一性。

(4) 以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制的共晶磷石膏作为标准加标物质, 其加标回收率 > 90%。

(5) 通过图像颗粒分析系统对磷石膏原渣和提取共晶磷后的渣进行颗粒晶体显微结构观察, 发现原渣均存在大量不规则晶体, 提取共晶磷后的渣基本观察不到晶体, 即该方法能破坏磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶格, 使其被包裹的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶出。

综上所述, 充分除去水溶磷后的渣, 再用 pH 5.5、浓度 0.1 mol/L 的柠檬酸-柠檬酸铵缓冲溶液振荡提取 120 min, 溶解在该缓冲溶液中的磷主要为共晶磷。

[参考文献]

- [1] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.
- [2] CHERNYSH Y, YAKHNENKO O, CHUBUR V, et al. Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects [J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1575.
- [3] 张利珍, 吕子虎, 张永兴, 等. 磷石膏提质降杂实验研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 171-173, 184.
ZHANG L Z, LU Z H, ZHANG Y X, et al. Experimental study on improving quality and reducing impurity of phosphogypsum [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 171-173, 184.
- [4] LI X, LV X F, XIANG L. Review of the state of impurity occurrences and impurity removal technology in phosphogypsum [J]. Materials, 2023, 16(16): 5630.
- [5] 陈雪梅, 唐文洁, 刘元正, 等. 磷建筑石膏的物化性能及水化特性[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(11): 93-98, 140.
CHEN X M, TANG W J, LIU Y Z, et al. Physical and chemical properties and hydration characteristics of building phosphogypsum [J]. New Building Materials, 2023, 50(11): 93-98, 140.
- [6] 李美, 彭家惠, 张欢, 等. 共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2012, 44(3): 200-204.
LI M, PENG J H, ZHANG H, et al. Influence of P_2O_5 in Crystal Lattice on Gypsum Properties and Its Mechanisms [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2012, 44(3): 200-204.
- [7] 廖霞. 贵州磷石膏的理化性质分析及表征[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [8] LV X F, XIANG L. Investigating the novel process for thorough removal of eutectic phosphate impurities from phosphogypsum [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 5980-5990.
- [9] 李美. 磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [10] 冯柏琪, 金哲宇, 谢闯, 等. 表面活性剂调控 α -型半水硫酸钙中共晶磷含量及形貌研究[J]. 化学工业与工程, 2025, 42(4): 117-125.
FENG B Q, JIN Z Y, XIE C, et al. Surfactant regulation of the content of co-crystallized phosphorus and morphology of α -calcium sulfate hemihydrate [J]. Chemical Industry and Engineering, 2025, 42(4): 117-125.
- [11] 王静云, 李丽, 张然, 等. 磷石膏资源化利用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(1): 32-35.
WANG J Y, LI L, ZHANG R, et al. Research progress in resource utilization of phosphogypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2024, 39(1): 32-35.
- [12] 宁廷建, 彭家惠, 李美. 湿法磷酸工艺对磷石膏中残磷含量的影响[J]. 贵州化工, 2011, 36(2): 1-2, 6.
NING T J, PENG J H, LI M. Effect of Wet-process Phosphoric Acid Technology on the Residual Phosphorus Content in Phosphogypsum [J]. Guizhou Chemical Industry, 2011, 36(2): 1-2, 6.
- [13] 任利, 张军兴, 陈颜龙, 等. 一种磷石膏中共晶磷的分离处理方法: CN202110857534.6[P]. 2022-12-02.
- [14] 张婧, 孟醒, 唐永波, 等. 一种磷石膏中共晶磷含量的测试方法: CN202110862275.6[P]. 2021-11-05.