◆分析与检测◆

氯化铵代替硝酸铵制备钼酸铵沉淀剂可行性研究

张华丽[1]，张康慧[1]，石通杉[2,3]，赵姝舒[1]，王潇峰[1]，李晋秀[1]

（1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院，湖北 武汉 430205；2. 瓮福（集团）有限责任公司，贵州 贵阳 550001；
3. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室，贵州 贵阳 550014）

［摘 要］硝酸铵是制备钼酸铵沉淀剂的主要添加剂之一，制得的钼酸铵沉淀剂用于磷钼酸铵容量法中可快速测定磷矿中的磷含量。考虑到硝酸铵在沉淀剂制备过程中可能产生的安全隐患，通过对比分析氯化铵和硝酸铵的物理化学性质，提出以同为铵盐的氯化铵代替硝酸铵制备钼酸铵沉淀剂的方案。分析实验结果发现，以氯化铵代替硝酸铵制备的钼酸铵沉淀剂同样具有沉淀磷的能力，并且在磷含量为12.3～20.5 mg的范围内两种沉淀剂的沉淀能力有定量关系，可用$\rho(P)_{沉淀剂Ⅰ}=\rho(P)_{沉淀剂Ⅱ}+\rho$换算得到标准结果，其中$\rho=220.08$ mg/L。

［关键词］钼酸铵沉淀剂；氯化铵；硝酸铵；替代方案

［中图分类号］TQ115 ［文献标志码］A ［文章编号］ 2097-4566（2025）10-0120-05

Feasibility study on preparation of ammonium molybdate precipitator with ammonium chloride instead of ammonium nitrate

ZHANG Huali[1], ZHANG Kanghui[1], SHI Tongshan[2,3], ZHAO Shushu[1], WANG Xiaofeng[1], LI Jinxiu[1]

(1. *School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan* 430205, *China*;
2. *Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang* 550001, *China*;
3. *State Key Laboratory of Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang* 550014, *China*)

Abstract: Ammonium nitrate is one of the main additives for the preparation of ammonium molybdate precipitator. The prepared ammonium molybdate precipitator can be used for the rapid determination of phosphorus content in phosphate ores by ammonium phosphomolybdate volumetric method. Considering the potential safety hazard of ammonium nitrate in the process of preparation of precipitator, by comparing the physical and chemical properties of ammonium chloride and ammonium nitrate, a scheme of preparing ammonium molybdate precipitator with ammonium chloride as ammonium salt instead of ammonium nitrate is proposed. The analysis of experimental results shows that ammonium molybdate precipitator prepared with ammonium chloride instead of ammonium nitrate also have the ability to precipitate phosphorus, and there is a quantitative relationship between the precipitation capacity of the two precipitators in the range of phosphorus content of 12.3 - 20.5 mg. The standard result can be obtained by converting $\rho(P)_{precipitant\ Ⅰ}=\rho(P)_{precipitant\ Ⅱ}+\rho$, $\rho=220.08$ mg/L.

Key words: ammonium molybdate precipitator; ammonium chloride; ammonium nitrate; alternative plan

0 引言

钼酸铵沉淀剂主要由钼酸铵、硝酸、柠檬酸、硝酸铵在一定比例下混合制成[1]，可用于磷钼酸铵容量法快速测定磷矿石中的五氧化二磷含量，该方法多适用于磷化工企业对磷的快速测定[2]。硝酸、柠檬酸、硝酸铵在钼酸铵沉淀剂中作为辅助试剂：硝酸为沉淀反应提供必要的酸性环境[3-4]；柠檬酸作为酸度调节剂，一方面为反应提供酸性环境，另一方面可在煮沸时避免析出三氧化钼而影响结果测定[5]。前人针对该方法测定的准确性和误差原因开展了大量研究[6-8]，最终形成了较为完善、准确的检测方法，并提出了钼酸铵沉淀剂与磷矿的反应式[9]：

［收稿日期］2024-10-25； ［修回日期］2025-10-09

［作者简介］张华丽(1982-)，女，河南项城人，教授，研究方向为固废资源化。

［基金项目］中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室开放基金(WFKF(2020)003)

$$Ca_3(PO_4)_2 + 48HNO_3 + 24(NH_4)_2MoO_4 = 3Ca(NO_3)_2 + 2[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]\downarrow + 42NH_4NO_3 + 24H_2O。\quad (1)$$

硝酸铵也是沉淀剂中主要的原材料之一，适量的硝酸铵存在时，由于同离子效应[3]，不仅可以加速沉淀形成，而且能够降低沉淀的溶解度，便于过滤。而硝酸铵具有遇火、高温、猛烈撞击发生爆炸的危险特性，安全风险高。国内外也曾多次发生硝酸铵爆炸事故，其存在的安全隐患不可忽视。我国是硝酸铵生产和使用大国，全国现有约40家硝酸铵生产企业，硝酸铵产能共计近700万t/a。近年来为了进一步加强硝酸铵的安全管理，经党中央、国务院决策部署，应急管理部、工业和信息化部等相关部门联合印发了《关于进一步加强硝酸铵安全管理的通知》[10]。

针对硝酸铵的危险特性，笔者提出以同为铵盐类的氯化铵代替硝酸铵制备钼酸铵沉淀剂，在理论分析的基础上给出了相关的替代配方，设计了一系列实验以探究替代方案的可行性。

1　理论分析

1.1　物理化学性质对比

1.1.1　硝酸铵物理化学性质

硝酸铵是铵盐的一种，简称硝铵。纯净的硝酸铵是无色无臭的透明结晶或呈白色的结晶性粉末，极易溶于水、甲醇等，吸湿易结块，不溶于乙醚。通常会将硝酸铵用于肥料及工业用和军用炸药的生产。

硝酸铵是一种氧化剂，化学式为NH_4NO_3，其与碱反应时有氨气生成，并且吸收热量；极易吸湿结块，溶于水的同时会释放热量。纯硝酸铵在常温下是稳定的，遭受猛烈撞击或受热时会爆炸性分解。

1.1.2　氯化铵的物理化学性质

氯化铵是指盐酸的铵盐，简称氯铵，呈白色或略带黄色的方形或八面体小结晶，易溶于水，微溶于乙醇，吸湿性小，在潮湿环境下也能吸湿结块。

氯化铵的分子式为NH_4Cl，其水溶液呈弱酸性，受热易分解，产生氨气和氯化氢气体。

1.1.3　性质对比

硝酸铵和氯化铵的物理化学性质对比见表1。

表1　硝酸铵和氯化铵的物理化学性质对比

Table 1　Comparison of physical and chemical properties of ammonium nitrate and ammonium chloride

名称	密度/(g·cm^{-3})	熔点/℃	沸点/℃	水溶性	酸碱性	吸湿性
硝酸铵	1.720	169.6	210	易溶	水溶液呈酸性	强
氯化铵	1.527	340.0	520	易溶	水溶液呈酸性	弱

通过对硝酸铵和氯化铵的性质比对可以发现，硝酸铵与氯化铵性质相似。从制备钼酸铵沉淀剂的角度来说，密度、熔点的差异对于制备过程的影响是很小的。

氯化铵的沸点（520 ℃）比硝酸铵（210 ℃）高，在加热反应的过程中势必会使液体沸腾的温度升高。而在沉淀剂的制备过程中并没有涉及加热，因此在这个过程中不会产生影响；在沉淀剂与磷反应生成沉淀的过程中，虽涉及加热煮沸，但时间较短（1 min），因此也不会产生较大影响。

硝酸铵和氯化铵均易溶于水，溶于水后由于NH_4^+的水解会使水溶液呈弱酸性，而一定的酸性条件有利于磷钼酸铵沉淀的生成。

1.2　氯化铵与其他成分反应性分析

以氯化铵代替硝酸铵制备沉淀剂，必须考虑到氯化铵与沉淀剂中其他成分的反应性，即氯化铵是否会在反应过程中与钼酸铵、硝酸、柠檬酸发生反应。

钼酸铵作为沉淀剂的主要成分，在混合物中占比很高，而氯化铵与钼酸铵同为铵盐，理论上两者不会发生反应，并且由于同离子效应，氯化铵的存在还能够加快沉淀的生成，并降低沉淀的溶解度，便于过滤。

硝酸为强酸，在反应中主要提供酸性环境，而氯化铵为盐类，水解后呈弱酸性，因此两者不会发生反应，并且氯化铵在溶解后形成的弱酸性水溶液环境也利于沉淀形成。

柠檬酸为有机酸，氯化铵为铵盐，两者不会发生反应。当氯化铵遇热分解后，由于强酸制弱酸的原因，产生的氯离子也不会与柠檬酸发生反应。

1.3　可行性分析

通过分析可知，氯化铵与硝酸铵的性质相似，并且与沉淀剂中其他物质均不能发生反应，只在遇水后溶解，在沉淀剂的制备过程中产生的影响很小。最重要的是，氯化铵与硝酸铵同属于铵盐，能在沉淀反应中产生同离子效应，加速沉淀生成的同时降低沉淀的溶解度，便于过滤。

2　实验部分

2.1　试剂

（1）钼酸铵沉淀剂Ⅰ：①称取钼酸铵119.0 g，加入500 mL热水中，再加入柠檬酸92.1 g和硝酸铵94.5 g；②量取浓硝酸442.8 mL，倒入盛有1 000 mL水的大烧杯中；将①倒入②中稀释到3 500 mL，混匀，静置备用。

（2）钼酸铵沉淀剂Ⅱ：①称取钼酸铵119.0 g，加入500 mL热水中，再加入柠檬酸92.1 g和氯化铵63.2 g（其中氯化铵的质量是根据原配方中硝酸铵含量换算成同等物质的量NH_4^+得来的）；②量取浓硝酸442.8 mL，倒入盛有1 000 mL水的大烧杯中；将①倒入②中稀释到3 500 mL，混匀，静置备用。

（3）含磷溶液（4 100 mg/L）：本实验选用的是实验室现有总磷样品。

（4）硝酸钾洗液（10 g/L）：称取硝酸钾10 g倒入盛有500 mL水的烧杯中溶解，转入大试剂瓶中，用水稀释至1 L。

（5）酚酞指示剂：称取酚酞0.1 g于10 mL烧杯中，加水润湿后，再加入10 mL无水乙醇混匀。

（6）0.5 mol/L的NaOH标准溶液：称取氢氧化钠20.0 g溶解于1 L无二氧化碳的水中，储存在密闭的聚乙烯瓶中备用。

NaOH标准溶液的标定：准确称取4.75 g（误差不超过0.05 g）经研磨并在120 ℃干燥箱内干燥过2 h的邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$），置于250 mL锥形瓶中，加入100 mL无二氧化碳的水溶解，并滴入3滴酚酞指示剂，用配制的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈浅红色时为终点。

氢氧化钠标准溶液浓度按式（2）计算：

$$c(\mathrm{NaOH})=\frac{m}{0.204\,2\ (\mathrm{g/mmol})\times V}。\tag{2}$$

式中　c(NaOH)——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——称取邻苯二甲酸氢钾质量，g；

V——滴定用氢氧化钠溶液实际体积，mL；

0.204 2——与1.00 mmol氢氧化钠相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

（7）0.2 mol/L的HCl标准溶液：量取盐酸溶液16.6 mL转移入1 L玻璃瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮存于密封的玻璃瓶内备用。

HCl标准溶液标定：准确称取0.44 g（误差不超过0.01 g）已在250 ℃干燥过4 h的基准无水碳酸钠置于250 mL锥形瓶中，加50 mL水溶解，再加2滴甲基红指示液，用盐酸溶液滴定至红色刚出现，小心煮沸溶液至红色褪去，冷却至室温，继续滴定、煮沸、冷却，直至刚出现的微红色在再加热时不褪色为止。

盐酸标准溶液浓度按下式计算：

$$c(\mathrm{HCl})=\frac{m}{0.052\,99\ (\mathrm{g/mmol})\times V}。\tag{3}$$

式中　c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

m——称取无水碳酸钠质量，g；

V——滴定用盐酸溶液实际体积，mL；

0.052 99——与1.00 mmol HCl相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

2.2　分析步骤

量取不同体积的含磷溶液作为待测液，使待测液分别与钼酸铵沉淀剂Ⅰ、Ⅱ反应沉淀，待测液取值及与之对应的沉淀剂用量见表2。

表2　待测液取值与对应沉淀剂用量

Table 2　The value of the liquid to be measured and the amount of the corresponding precipitating agent

样品号	待测液体积/mL	含磷溶液 ρ(P)/(mg·L^{-1})	沉淀剂用量/mL	待测液中P质量/mg
1	2	4 100	20	8.1
2	3	4 100	30	12.3
3	4	4 100	40	16.4
4	5	4 100	50	20.5
5	6	4 100	60	24.6
6	7	4 100	70	28.7
7	8	4 100	80	32.8
8	9	4 100	90	36.9
9	10	4 100	100	41.0

根据表2，将不同体积的待测液置于500 mL烧杯中，分别加入对应体积的钼酸铵沉淀剂Ⅰ、Ⅱ，置于电炉上加热至微沸，持续1.0～1.5 min，停止加热。趁热转移至过滤装置（塞好脱脂棉和滤纸浆的漏斗中）中过滤，用硝酸钾洗液分3次洗涤漏斗中的沉淀，每次用量约20 mL。之后用蒸馏水继续洗涤漏斗中的沉淀，直至所得滤液呈中性为止。将漏斗中的沉淀连同脱脂棉和滤纸浆用玻璃棒转移至原烧杯中，并用蒸馏水冲洗漏斗中的残余沉淀。用配制的NaOH标准溶液滴定至黄色沉淀完全消失后过量1～2滴，然后向烧杯中滴入一滴酚酞指示剂，用配制的HCl标准溶液返滴至溶液中粉色恰好消失即为终点。

所测得含磷溶液中磷的质量浓度以下式计算（以P计，mg/L）：

$$\rho(\mathrm{P})=\frac{\frac{(c_1V_1-c_2V_2)}{24}\times 30.97\times 1\,000}{V}=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times 1.290\,4\times 1\,000}{V}。\tag{4}$$

式中　c_1、c_2——分别为NaOH标准溶液和HCl标准溶液的浓度，mol/L；

V_1、V_2——分别为消耗的NaOH标准溶液和HCl标准溶液的体积，mL；

V——取待测液的体积，mL；

24——1 mol磷钼酸铵沉淀消耗的NaOH标准溶液的摩尔数；

30.97——P的摩尔质量，g/mol。

3　结果与讨论

3.1　测定结果

根据上述分析步骤，将9组样品同时用钼酸铵沉淀剂Ⅰ、Ⅱ进行沉淀实验，每组样品测定两个平行样。两种沉淀剂沉淀效果见表3。

表3　两种沉淀剂处理P含量测定结果对比

Table 3　Comparison of the determination results of P content with two precipitants

样品号	取样体积/mL	沉淀剂Ⅰ（硝酸铵）		沉淀剂Ⅱ（氯化铵）	
		ρ(P)测定值/(mg·L⁻¹)	ρ(P)平均值/(mg·L⁻¹)	ρ(P)测定值/(mg·L⁻¹)	ρ(P)平均值/(mg·L⁻¹)
1	2	4 392.58	4 304.96	3 859.53	3 910.03
		4 217.34		3 960.53	
2	3	4 069.44	4 083.34	3 884.64	3 877.96
		4 097.23		3 871.27	
3	4	4 055.72	4 058.46	3 824.45	3 826.48
		4 061.21		3 828.51	
4	5	4 041.47	4 053.47	3 843.93	3 830.59
		4 065.48		3 817.24	
5	6	3 994.58	3 980.19	3 838.99	3 829.68
		3 965.80		3 820.36	
6	7	3 948.96	3 935.27	3 746.04	3 810.49
		3 921.58		3 674.94	
7	8	3 833.66	3 819.80	3 762.69	3 758.64
		3 805.95		3 754.60	
8	9	3 790.70	3 796.31	3 660.99	3 726.46
		3 801.91		3 791.92	
9	10	3 759.56	3 754.56	3 715.20	3 770.04
		3 749.55		3 824.88	

结果表明，用钼酸铵沉淀剂Ⅱ沉淀磷，其所得结果与沉淀剂Ⅰ相差较大。分别以待测液体积和P质量浓度为横纵坐标绘图，结果见图1。

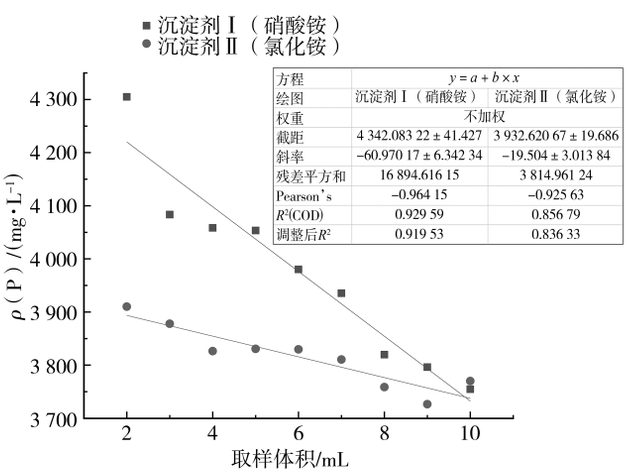

图1　钼酸铵沉淀剂Ⅰ、Ⅱ的沉淀效果与取样体积的关系

Fig. 1　The relationship between the precipitation effect of ammonium molybdate precipitators Ⅰ and Ⅱ and the sampling volume

根据图1可知，以氯化铵替代制备的钼酸铵沉淀剂Ⅱ的P质量浓度测定值始终在原始钼酸铵沉淀剂Ⅰ的测定值之下，并且随着取样体积增加，两者之间的差值越来越小，最终交汇。这表明氯化铵替代制备的沉淀剂Ⅱ相较于硝酸铵制备的原始沉淀剂Ⅰ来说，沉淀效果略逊一筹；另一方面，根据数据绘图发现，钼酸铵沉淀剂Ⅱ有比钼酸铵沉淀剂Ⅰ更高的测试稳定性，沉淀剂Ⅱ的测定结果随着取样体积的增加，其波动更小。

两种沉淀剂下测定差值与取样体积的关系见图2。观察图2，可发现取样体积在3～5 mL，两种沉淀剂的测定差值趋于稳定。对该区间测定值单独作图，见图3。

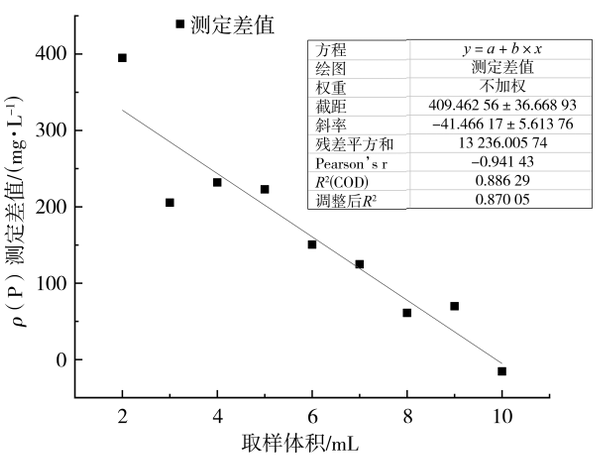

图2　两种沉淀剂测定差值与取样体积的关系

Fig. 2　The relationship between the measured difference of two precipitants and the sample volume

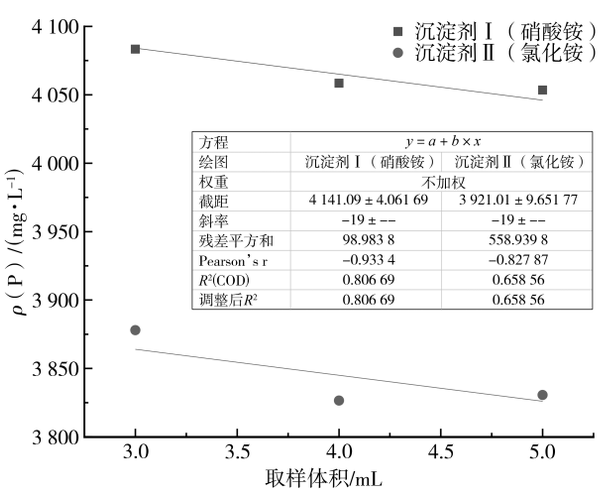

图3　取样体积3～5 mL时两沉淀剂测定结果定量关系

Fig. 3　Quantitative relationship between the results of the two precipitants in the sampling volume of 3-5 mL

由图3可知，可发现沉淀剂Ⅰ和沉淀剂Ⅱ对同

一磷样品的测定效果在3～5 mL的取样体积区间内有较为明显的定量关系，对应磷质量为12.3～20.5 mg。经过计算可得，两种沉淀剂的测定结果在此区间内可用下式换算：

$$\rho(P)_{沉淀剂Ⅰ}=\rho(P)_{沉淀剂Ⅱ}+\rho。\quad(5)$$

其中，ρ为换算常数，且ρ = 220.08 mg/L。

3.2 沉淀现象

实验过程中发现，使用钼酸铵沉淀剂Ⅱ测定磷含量时产生了不同于原始配方的实验现象。主要为以下两点：

（1）沉淀剂Ⅱ与待测液混合加热沉淀的过程中，混合液加热至微沸的时间比使用沉淀剂Ⅰ所用的时间更长。可能是由于氯化铵的沸点比硝酸铵更高的缘故，这也验证了前文的论述。

（2）混合液流入漏斗中过滤时，使用沉淀剂Ⅱ反应生成的磷钼酸铵沉淀中夹杂着微小的结晶，这可能是沉淀过程中反应生成的新物质。但经过实验发现，该结晶物质对沉淀过程及后续测定产生的影响较小，因此在此处不做探究。

4 结论与建议

4.1 结论

氯化铵代替硝酸铵制备钼酸铵沉淀剂的方案在理论方面是可行的，但在实际操作环节存在些许偏差。经过数据分析发现，在磷质量为12.3～20.5 mg的区间范围内，两种沉淀剂的沉淀能力可用下式换算：

$$\rho(P)_{沉淀剂Ⅰ}=\rho(P)_{沉淀剂Ⅱ}+\rho。\quad(6)$$

其中，ρ为换算常数，且ρ = 220.08 mg/L。

4.2 建议

（1）本实验选用含磷溶液磷含量偏高，增大了测定结果的不确定性。适当降低含磷溶液磷含量或在稀释后使用可提高测定结果的可信度。

（2）本课题只探究了在不同磷含量的条件下替代方案的可行性，对于不同浓度含磷溶液该沉淀剂的沉淀能力还需进一步探究。

（3）对于沉淀过程中产生的结晶物质并未深入探究，该物质成分还需进一步验证。

［参考文献］

［1］ 张新海，张覃.磷钼酸铵容量法快速测磷矿石中五氧化二磷的改进[J].现代矿业，2010，26(3)：114-115.
ZHANG X H，ZHANG Q. Improvement of the ammonium phosphomolybdate volumetric method for rapid determination of P_2O_5 in phosphate ores [J]. Modern Mining，2010，26 (3)：114-115.

［2］ 张雪峰.磷矿石中磷的测定方法评述[J].新疆有色金属，2015，38(6)：63-64，67.
ZHANG X F. Review of methods for determining phosphorus in phosphate rock [J]. Xinjiang Nonferrous Metals，2015，38 (6)：63-64，67.

［3］ 周漱尘，吴汉滨.磷钼酸铵沉淀组成的验证[J].分析化学，1989(10)：899-902.
ZHOU S C，WU H B. Verification of the precipitate composition of ammonium phosphomolybdate [J]. Analytical Chemistry，1989 (10)：899-902.

［4］ 周淑尘，吴汉滨.磷钼酸铵酸碱容量法的改进[J].湖南有色金属，1988(2)：45-48，38.
ZHOU S C，WU H B. Improvement of the acid-base volumetric method using ammonium phosphomolybdate [J]. Hunan Nonferrous Metals，1988(2)：45-48，38.

［5］ 宋文英.浅谈磷钼酸铵容量法测定钢铁中的磷量[J].冶金丛刊，2007(2)：16-18.
SONG W Y. A brief discussion on the determination of phosphorus in steel by the ammonium phosphomolybdate volumetric method [J]. Metallurgical Journal，2007(2)：16-18.

［6］ 侯庆云.关于磷钼酸铵法和磷钼酸喹啉法测定磷矿中五氧化二磷时存在系统误差的原因分析[J].化工地质，1981(2)：81-85.
HOU Q Y. Analysis of the systematic errors in the determination of P_2O_5 in phosphate ores by the ammonium phosphomolybdate and ammonium phosphomolybdate quinoline methods [J]. Chemical Geology，1981(2)：81-85.

［7］ 谢娟，兰斌明.磷钼酸铵容量法误差探讨[J].西北地质，1999(3)：39-42.
XIE J，LAN B M. Discussion on the errors of the ammonium phosphomolybdate volumetric method [J]. Northwest Geology，1999(3)：39-42.

［8］ 程绍华.容量法测磷的方法改进[J].理化检验(化学分册)，1998(5)：221.
CHENG S H. Improvement of the volumetric method for phosphorus determination [J]. Physical and Chemical Testing (Chemical Series)，1998(5)：221.

［9］ 石油化工部化工矿山设计研究院研究四室三组.磷钼酸铵容量法快速测定磷矿中的五氧化二磷[J].化工矿山技术，1977(4)：53-56.
Petrochemical Ministry Chemical Mining Design and Research Institute，Research Section 4，Group 3. Rapid determination of P_2O_5 in phosphate ores by the ammonium phosphomolybdate volumetric method [J]. Chemical Mining Technology，1977 (4)：53-56.

［10］ 佚名.应急管理部启动硝酸铵生产企业安全专家指导服务[J].安全与健康，2022(4)：6-7.