

◆分析与检测◆

电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定 湿法磷酸中硫酸根

安六八

(云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600)

[摘要] 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)建立一种快速、准确测定湿法磷酸中硫酸根含量的方法。湿法磷酸样品经硝酸溶解,控制待测溶液酸度,用ICP-AES在180.731 nm处测定湿法磷酸中 $w(\text{SO}_4^{2-})$,方法检出限为0.065 7 $\mu\text{g/mL}$,相关系数 R^2 为0.999 0,回收率为94.51%~104.61%,相对标准偏差为1.44%,测定结果与重量法吻合。方法快速、简单,准确度高,重现性好。

[关键词] 湿法磷酸; 硫酸根; ICP-AES

[中图分类号] TQ075 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 09-0077-04

Rapid determination of sulfate in WPA by ICP-AES method

AN Liuba

(Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China)

Abstract: An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method is developed for the rapid and accurate determination of sulfate in WPA. The phosphoric acid samples are dissolved by nitric acid, control the acidity of the solution, the detection limit of the method is 0.065 7 $\mu\text{g/mL}$ at 180.731 nm, the correlation coefficient is 0.999 0, the recovery rate is 94.51%-104.61%, and the relative standard deviation is 1.44%, the results are consist with gravimetric method. This method is rapid and simple, the result has high accuracy and good precision.

Key words: wet-process phosphoric acid (WPA); sulfate; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

二水法湿法磷酸生产使用硫酸萃取磷矿石中的五氧化二磷^[1-3],硫酸用量不仅关系到磷石膏的结晶形态和五氧化二磷萃取率,而且过量的硫酸对下游饲料级磷酸钙盐产品品质影响较大,因此湿法磷酸中游离硫酸含量测定非常重要^[4],分析频率较高。化工行业磷酸中硫酸根测定均采用重量法^[5],该方法操作较为复杂,检测时间较长。近年来,已有文献报道用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定水中硫酸盐^[6-9],但未见ICP-AES法测定湿法磷酸中硫酸根含量的报道。笔者提出湿法磷酸样品经硝酸溶解,控制待测溶液酸度,用ICP-AES直接测定其中硫酸根含量,该方法测定时间短,方法简单,测定结果准确。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

ICAP-6300全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国Thermo Fisher Scientific(赛默飞

世尔科技)公司。

优级纯盐酸;优级纯硝酸;硫元素标准储备液,1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。实验用水符合三级水标准;所列试剂,除专门说明外,都是AR(分析纯)级。

1.2 工作条件

实验仪器工作条件^[10]:发射功率1 150 W;辅助气流量0.5 L/min;冷却气流量12 L/min;蠕动泵转速50 r/min;雾化气压力0.22 MPa;样品提升量1.5 mL/min;垂直观测高度12 mm;样品冲洗时间30 s。

1.3 标准曲线及工作曲线

准确取硫元素标准储备液0、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL于不同的250 mL容量瓶中,分别加28 mL优级纯盐酸,稀释定容。标准溶液中硫元

[收稿日期] 2023-12-20; **[修回日期]** 2024-03-06

[作者简介] 安六八(1978-),男,云南江川人,助理工程师,长期从事磷化工产品的分析测试及实验室管理工作。

E-mail: 785076784@qq.com

素和硫酸根的质量浓度见表1。

表1 标准溶液质量浓度

Table 1 Concentration of standard curve solution $\mu\text{g/mL}$

| 溶液 | $\rho(\text{S})$ | $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | 溶液 | $\rho(\text{S})$ | $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ |
|-----|------------------|--------------------------|-----|------------------|--------------------------|
| 空白 | 0 | 0 | 标准3 | 40.000 | 119.825 |
| 标准1 | 4.000 | 11.983 | 标准4 | 60.000 | 179.738 |
| 标准2 | 20.000 | 59.913 | 标准5 | 80.000 | 239.650 |

1.4 样品处理

称取充分搅拌均匀的磷酸试样1 g (精确至0.000 2 g) 于100 mL烧杯中, 加入10 mL硝酸溶液(1+1), 置于低温电热板上加热20 min, 冷却至室温, 转移至250 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 干过滤, 待测, 同时做空白对照实验。

1.5 结果计算

硫酸根含量按式(1)计算。

$$w(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times 250 \text{ mL}}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_1 —— 试样溶液中 SO_4^{2-} 的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

ρ_2 —— 空白溶液中 SO_4^{2-} 的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m —— 试样的质量, g。

平行测定结果绝对差值应 $\leq 0.20\%$, 测定结果用平行测定结果的算术平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 元素的检测波长与线性

检测波长从谱线库推荐的硫元素谱线中选择3条灵敏线(波长分别为180.731、182.034、182.624 nm)进行筛选。在各波长下对硫元素标准溶液进行光谱强度测定, 以质量浓度作为横坐标, 对应光谱强度作为纵坐标, 绘制标准曲线(见表2)。并对标准曲线进行比较, 选择标准偏差小、相关系数高的波长作为分析谱线。由表2可知, 在波长为180.731 nm时, 标准偏差最小、相关系数最大, 因此选择波长180.731 nm作为分析谱线。

表2 硫元素波长与标准溶液线性关系

Table 2 Relationship between wavelength of sulfur and linear of standard curve

| 波长 λ / nm | 标准偏差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 相关 系数 | 线性回归曲线 |
|----------------------|---|----------|---------------------|
| 180.731 | 1.852 | 0.999 6 | $y=17.292x-5.161 3$ |
| 182.034 | 2.514 | 0.999 3 | $y=17.546x-39.331$ |
| 182.624 | 3.488 | 0.998 7 | $y=17.638x-37.246$ |

2.2 溶液酸度

由于分析的试样为磷酸样品, 样品溶液的酸度、黏度及表面张力等对提升量、雾化效率的影响会导致光谱强度值发生变化。分别以体积分数为2%、5%、10%、20%的盐酸为介质, 在波长180.731

nm处, 重复测定4次, 结果见表3。由表3可知, 体积分数2%的HCl介质中 SO_4^{2-} 的结果偏低, 体积分数10%和20%的HCl介质中 SO_4^{2-} 测定结果偏高, 体积分数5%的HCl介质中 SO_4^{2-} 测定结果较为吻合, 因此本法选择体积分数5%的盐酸作为介质。

表3 不同盐酸酸度下样品中 SO_4^{2-} 测定结果

Table 3 Determination results of SO_4^{2-} in samples with different hydrochloric acid acidity

| 重量法 测定值 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | 不同体积分数盐酸介质下测定值 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | | | |
|-------------------------------------|---|------|------|------|
| | 2% | 5% | 10% | 20% |
| 2.85 | 2.33 | 2.84 | 2.98 | 3.15 |

2.3 称样量与稀释倍数

磷化工事业部萃取磷酸、浓缩磷酸、脱氟磷酸样品中 SO_4^{2-} 含量采用重量法测定, $w(\text{SO}_4^{2-})$ 在2.0%~3.5%。根据该方法的标准曲线溶液浓度, 选定待测样品试液的质量浓度在标准3(119.825 $\mu\text{g/mL}$)左右, 在标准2(59.913 $\mu\text{g/mL}$)与标准4(179.738 $\mu\text{g/mL}$)之间为宜, 因此, 确定磷酸样品称样量为1 g, 稀释倍数250, 待测试液体积为250 mL, 待测溶液中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 在80~140 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 方法的检出限

准确取硫元素标准储备液10.00 mL于不同的250 mL容量瓶中, 加28 mL优级纯盐酸, 稀释定容, 此溶液 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为119.825 $\mu\text{g/mL}$ 。在波长180.731 nm处, 重复测定12次, 结果见表4。由表4可知, 该方法检出限较低, 为0.065 7 $\mu\text{g/mL}$ 。

表4 国家标准物质中 SO_4^{2-} 测定结果、检出限

Table 4 Determination results and detection limits of

SO_4^{2-} in national reference materials $\mu\text{g/mL}$

| 待测溶液 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | 平均测定值 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | 标准偏差 | 检出限 |
|-------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| 119.825 | 119.831 | 0.021 9 | 0.065 7 |

2.5 方法的线性范围

在标准曲线溶液质量浓度的最高点 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为239.650 $\mu\text{g/mL}$ 后, 配制 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为479.302、958.603、1 917.206、3 834.412 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液, 以体积分数5%的HCl为介质, 在波长180.731 nm处, 重复测定3次取平均值, 以质量浓度作为横坐标, 对应平均光谱强度作为纵坐标, 绘制标准曲线(见表5)。观察各标准曲线的相关系数, 当标准曲线溶液 SO_4^{2-} 最高质量浓度为3 834.412 $\mu\text{g/mL}$ 时, R^2 为0.998 9, 小于0.999 0。因此, SO_4^{2-} 在180.731 nm处的线性范围为0.065 7~1 917.206 $\mu\text{g/mL}$ 。当试样溶液中硫酸根的质量浓度超出线性范围时, 可减少样品的称样质量或增加稀释倍数。

表5 标准曲线线性

Table 5 Linear of standard curve

| 编号 | 标液 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 线性回归曲线 | 相关系数 |
|----|--|----------------------|---------|
| 1 | 0 ~ 479.302 | $y=17.926x-30.278$ | 0.999 6 |
| 2 | 0 ~ 958.603 | $y=19.767x-204.48$ | 0.999 1 |
| 3 | 0 ~ 1 917.206 | $y=23.546x-583.36$ | 0.999 0 |
| 4 | 0 ~ 3 834.412 | $y=37.652x-2 004.00$ | 0.998 9 |

2.6 方法的准确度

为了验证该方法的准确性，将标准溶液2和3用ICP-AES方法，在波长180.731 nm处，分别进行3次测定，结果见表6。从表6可知，测定值与标准值吻合性较好，方法的准确度较高。

表6 国家标准物质中 SO_4^{2-} 测定结果、准确度

Table 6 Determination results and accuracy of SO_4^{2-} in national reference materials

| 待测溶液 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 实际值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 3次测定 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 相对误差/% |
|---|---|--------|
| 59.913 | 59.931 | 0.03 |
| 119.825 | 119.840 | -0.01 |

2.7 方法的回收率

称取脱氟磷酸、浓缩磷酸、萃取磷酸样品各一份，按1.4节方法进行样品处理后，在波长180.731 nm处各平行测定3次，同时对待测样品进行加标回收实验，加标量为待测试液浓度的0.5~2.0倍，加入硫元素标准储备液10.00 mL， SO_4^{2-} 加标量为29 956.40 μg ，测定结果见表7。由表7可知，加标回收率在94.51%~104.61%，说明该方法准确可靠。

表7 准确度实验结果

Table 7 Determination results of accuracy experiment

| 样品名称 | 待测试液中 $m(\text{硫酸根})/\mu\text{g}$ | 加标量 $m(\text{SO}_4^{2-})/\mu\text{g}$ | 加标后测定值 $m(\text{SO}_4^{2-})/\mu\text{g}$ | 回收率/% |
|------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|--------|
| 脱氟磷酸 | 34 400.00 | 29 956.40 | 64 808.16 | 101.51 |
| | 34 600.00 | | 65 938.41 | 104.61 |
| | 35 200.00 | | 63 694.01 | 95.12 |
| 浓缩磷酸 | 32 300.00 | 29 956.40 | 62 401.97 | 100.49 |
| | 32 600.00 | | 60 910.87 | 94.51 |
| | 32 200.00 | | 62 005.03 | 99.49 |
| 萃取磷酸 | 21 500.00 | 29 956.40 | 52 785.79 | 104.44 |
| | 22 000.00 | | 51 570.90 | 98.71 |
| | 21 900.00 | | 50 612.81 | 95.85 |

2.8 方法的精密度

使用ICP-AES方法，在波长180.731 nm处，对不同样品平行测定6次，测定结果见表8。由表8可知，方法的平均标准偏差为0.041 9%、平均相对标准偏差为1.44%，说明该方法测定磷酸样品中 SO_4^{2-} 结果的重复性和再现性较好，精密度较高。

表8 精密度实验结果

Table 8 Determination results of precision experiment

| 样品名称 | 6次测定 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | | | | | | $w(\text{SO}_4^{2-})$ 平均值/% | 标准偏差/% | 相对标准偏差/% |
|------|-------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------------|---------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 脱氟磷酸 | 3.44 | 3.46 | 3.48 | 3.36 | 3.44 | 3.38 | 3.43 | 0.046 9 | 1.37 |
| 浓缩磷酸 | 3.23 | 3.15 | 3.24 | 3.20 | 3.22 | 3.18 | 3.23 | 0.044 7 | 1.38 |
| 萃取磷酸 | 2.15 | 2.18 | 2.16 | 2.10 | 2.15 | 2.20 | 2.16 | 0.034 1 | 1.58 |

2.9 方法对照实验

选择不同的磷酸样品，分别采用ICP-AES法与重量法测定 SO_4^{2-} 含量，结果见表9。由表9可知，ICP-AES法的测定值与重量法结果基本吻合，无显著性差异。

表9 不同方法结果对比

Table 9 Comparison of results by different methods

| 样品名称 | 不同方法 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | | 绝对差值/% | 相对误差/% |
|------|-------------------------------|------|--------|--------|
| | ICP-AES | 重量法 | | |
| 脱氟磷酸 | 3.42 | 3.39 | 0.03 | 0.88 |
| | 3.21 | 3.17 | 0.04 | 1.26 |
| | 3.25 | 3.27 | -0.02 | -0.61 |
| 浓缩磷酸 | 3.24 | 3.28 | -0.04 | -1.22 |
| | 3.10 | 3.07 | 0.03 | 0.98 |
| | 2.96 | 3.00 | -0.04 | -1.33 |
| 萃取磷酸 | 2.25 | 2.28 | -0.03 | -1.32 |
| | 2.18 | 2.20 | -0.02 | -0.91 |
| | 2.34 | 2.31 | 0.03 | 1.30 |

3 结论

本实验用ICP-AES法快速测定湿法磷酸中 SO_4^{2-} 含量，选用的分析谱线为180.731 nm，该方法的检出限为0.065 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将该方法应用于实际生产过程中各工序湿法磷酸中 SO_4^{2-} 含量测定，方法的相对标准偏差为1.44%，加标回收率为94.51%~104.61%，线性范围为0.065 7~1 917.206 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，测定值与重量法相比无显著性差异。该方法样品前处理简单，准确度高，重现性好，值得推荐。

[参考文献]

- [1] 张慧.ICP-AES法连续测定磷矿石中杂质元素含量[J].云南化工,2021,48(8):87-89.
ZHANG H. Continuous Determination of Impurity Elements in Phosphate Ores by ICP-AES[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021,48(8):87-89.
- [2] 张微,徐玉蓉,张丽微,等.ICP-AES光谱法测定磷矿石中多元素组分[J].云南地质,2009,28(2):191-195.
ZHANG W, XU Y R, ZHANG L W, et al. The Multi-element analysis of P ore with ICP-AES spectroscopic method[J]. Yunnan Geology, 2009,28(2):191-195.
- [3] 刘雨星,邹娟,杨清,等.ICP-AES测定磷矿石中磷、镁、铁、铝、硅的方法研究[J].盐科学与化工,2019,48(7):13-15.

- LIU Y X, ZOU J, YANG Q, et al. Determination of phosphorus, magnesium, iron, aluminum, silicon in phosphate ores by ICP-AES[J]. Journal of Salt Science and Chemical Engineering, 2019, 48(7): 13-15.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 工业湿法净化磷酸: HG/T 4069—2008[S]. 北京: 化学工业出版社, 2008. National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. Wet purified phosphoric acid for industrial use: HG/T 4069—2008[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [5] 国家技术监督局. 磷矿石磷精矿中三氧化硫含量的测定 重量法: GB/T 1880—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996. The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Phosphate rock and concentrate—Determination of sulfur trioxide content—Gravimetric method: GB/T 1880—1995 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.
- [6] 陈奎. 电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定地表水和地下水中硫酸根[J]. 冶金分析, 2016, 36(9): 73-76. CHEN K. Indirect determination of sulfate in surface water and groundwater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(9): 73-76.
- [7] 王力君, 石华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定天然矿泉水中的硫酸根[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 16-17. WANG L J, SHI H. Direct Determination of Sulfate in Natural Mineral Water by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(4): 16-17.
- [8] 邹家庆, 刘宝春, 栾丽娜, 等. 水样中硫酸根离子的测定方法[J]. 南京化工大学学报, 1996, 18(S1): 89-92. ZOU J Q, LIU B C, LUAN L N, et al. Study on method for determination of sulfate in water[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1996, 18(S1): 89-92.
- [9] 高玲, 杨元, 譙斌宗, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中硫酸盐方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(7): 1234-1236. GAO L, YANG Y, QIAO B Z, et al. Study on determination of sulphate in water by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(7): 1234-1236.
- [10] 廖振寰, 张新英, 张宏, 等. 等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)间接测定水样中的硫酸根[J]. 分析科学学报, 1994, 10(3): 58-60. LIAO Z H, ZHANG X Y, ZHANG H. Indirect Determination of Sulfate in Water Using Inductively Coupled Plasma [J]. Journal of Analytical Science, 1994, 10(3): 58-60.

(上接第72页)

钙含量、超氧化物歧化酶(SOD)活性、维生素C含量和可溶性糖含量以及产量^[8]。本研究结果也表明, 氮肥和钙镁等中量元素一起施用, 可以提高农作物产量和经济效益。

4 结论

硝酸钾钙镁复合肥的施用可促进黄瓜与番茄的成熟, 提高黄瓜与番茄采收前期产量, 对提高农户收益有积极作用。其中, 施用硝酸钾钙镁复合肥后黄瓜可提前1周上市, 且整个采收期黄瓜累计产量比农户处理提高20.62%, 累计收益提高31.44%; 施用硝酸钾钙镁复合肥后番茄累计产量比农户处理提高16.87%, 累计收益提高18.90%。表明在果蔬作物黄瓜和番茄种植中, 硝酸钾钙镁复合肥具有极大的推广应用价值。

【参考文献】

- [1] VIDAL E A, ALVAREZ J M, ARAUS V, et al. Nitrate in 2020: Thirty years from transport to signaling networks[J]. Plant Cell, 2020, 32(7): 2094-2119.
- [2] 费云鹏, 王敏欣, 李仰景. 科学发展含硝态氮肥料[J]. 中国农资, 2011(7): 40-42. FEI Y P, WANG M X, LI Y J. Scientific development of nitrate containing nitrogen fertilizers [J]. China Agri-production News, 2011(7): 40-42.
- [3] 闫湘, 金继运, 何萍, 等. 提高肥料利用率技术研究进展[J]. 中国农业科学, 2008, 41(2): 450-459. YAN X, JIN J Y, HE P, et al. Recent Advances in Technology of Increasing Fertilizer Use Efficiency [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2008, 41(2): 450-459.
- [4] 郭然, 吕丙航, 王新梅. 硝酸铵钙产品生产技术及市场前景分析[J]. 氮肥技术, 2020, 41(4): 29-32. GUO R, LV B H, WANG X M. Analysis on production technology and market prospect of calcium ammonium nitrate products [J]. Nitrogenous Fertilizer Technology, 2020, 41(4): 29-32.
- [5] YING L L, YANG C X, QI R S, et al. Effects of different nitrogen forms on the growth and cytokinin content in xylem sap of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) seedlings [J]. Plant and Soil, 2009, 315(1-2): 67-77.
- [6] 张英鹏, 高燕, 孙明, 等. 氮钙配合施用对菠菜产量及品质的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2009(1): 35-39. ZHANG Y P, GAO Y, SUN M, et al. Effects of nitrogen and calcium combined application on yields and quality of spinach [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2009(1): 35-39.
- [7] 刘慧颖, 娄春荣, 孙文涛, 等. 氮钙配施对番茄果实钾素含量及总积累量的影响[J]. 辽宁农业科学, 2004(2): 20-21. LIU H Y, LOU C R, SUN W T, et al. The effect of nitrogen and calcium combined application on potassium content and total accumulation in tomato fruits [J]. Liaoning Agricultural Sciences, 2004(2): 20-21.
- [8] 韩龙慧, 李中勇, 徐继忠. 不同钙素水平对设施油桃叶片光合作用的影响[J]. 河南农业科学, 2013, 42(9): 95-98. HAN L H, LI Z Y, XU J Z. Effects of Different Calcium Levels on Leaf Photosynthesis of Nectarine under Protected Culture [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2013, 42(9): 95-98.