

◆分析与检测◆

电感耦合等离子体发射光谱法和火焰光度法测定 磷石膏中总钾、总钠含量的比较

余晓英, 韩庆文, 杜建侠

(湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443000)

[摘要] 磷石膏试样经过氢氟酸、硫酸及碳酸铵等试剂处理后, 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法和火焰光度法测定总钾、总钠含量, 对其精密度、准确度进行比较。结果表明: 两种方法在一定范围内测定总钾、总钠均有良好的线性关系, ICP-OES法对总钾、总钠的检出限分别为0.041 mg/L和0.072 mg/L, 火焰光度法对总钾、总钠的检出限分别为0.155 mg/L和0.158 mg/L, ICP-OES法对总钾、总钠的加标回收率在96.1%~105.8%, 火焰光度法对总钾、总钠的加标回收率在102.3%~107.2%。两种方法均适用于磷石膏中总钾、总钠含量的测定, ICP-OES法灵敏度和精密度更高, 对多组分测定更显优势。

[关键词] ICP-OES; 火焰光度法; 磷石膏; 总钾、总钠测定

[中图分类号] TQ177.3*75 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0125-04

Comparison of ICP-OES and flame photometric methods for the determination of total potassium and total sodium content in phosphogypsum

YU Xiaoying, HAN Qingwen, DU Jianxia

(Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443000, China)

Abstract: After treatment with reagents such as hydrofluoric acid, sulfuric acid and ammonium carbonate, the total potassium and sodium content in phosphogypsum samples are determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and flame photometric method, their precision and accuracy are compared. The results show that there is a good linear relationship between the two methods for determining total potassium and total sodium within a certain range. The detection limits of ICP-OES method for total potassium and total sodium are 0.041 mg/L and 0.072 mg/L, respectively. The detection limits of flame photometry method for total potassium and total sodium are 0.155 mg/L and 0.158 mg/L. The recovery rate of total potassium and total sodium by ICP-OES method is 96.1%-105.8%, the recovery rate of total potassium and total sodium by flame photometric method is 102.3%-107.2%. Both methods are suitable for the determination of total potassium and total sodium content in phosphogypsum, the ICP-OES method has higher sensitivity and precision, and is more advantageous for multi-component determination.

Key words: ICP-OES; flame photometric method; phosphogypsum; determination of total potassium and total sodium

0 前言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中的副产物, 生产每吨磷酸 (以 P_2O_5 计) 副产磷石膏4~5 t。磷石膏杂质多, 难利用, 目前全国累计堆存量已超过7亿t, 已成为制约我国磷化工产业发展的关键^[1-2]。国内学者对磷石膏的处置与消纳进行了大量探索, 并重点开展了磷石膏在建材中的资源化利用, 但磷石膏中钾、钠等杂质会在建材制品表面析晶, 产生粉化、泛霜^[3-6]。因此, 准确测定磷石膏中钾、钠含量对磷石膏在建材行业利用显得十分重要。

在DB 4205/T 63—2023《磷石膏及其综合利

用产品质量标准》中磷石膏中总钾、总钠的测定引用了GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》中火焰光度法。由于磷石膏主要成分为二水硫酸钙 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 溶液中大量的钙离子容易导致样品基体效应高和仪器系统背景高, 甚至会出现雾化器喷嘴堵塞、仪器熄火等无法测量的情况^[7-10]。

本研究通过采用氢氟酸、硫酸及碳酸铵等试剂进行样品前处理, 与常规湿法消解相比, 去除了

[收稿日期] 2023-10-21; **[修回日期]** 2025-02-21

[作者简介] 余晓英 (1988-), 女, 四川泸县人, 在职硕士研究生, 研究员, 从事分析测试研发工作。

硅、钙、铝、镁等离子体的干扰,降低了基体效应和系统背景,解决了雾化器喷嘴堵塞的问题,并比较电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和火焰光度法测定磷石膏中总钾、总钠的差异,以期对磷石膏中总钾和总钠含量的测定提供可靠的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 仪器

ICP-OES, Agilent 5800; 火焰光度计, FP6440; 电子天平, ME204, 梅特勒-托利多。

1.1.2 试剂

氢氟酸, 分析纯; 硫酸, 分析纯; 盐酸(1+1); 氨水(1+1); 甲基红指示剂, 2 g/L; 碳酸铵溶液, 100 g/L; 钾、钠混合标准储备溶液, 1 mg/mL; 氩气, 纯度99.999%。

1.2 试样的制备

磷石膏试样在40℃恒温干燥箱烘干2 h以上, 研磨过125 μm试验筛, 置于干燥器中待测。称取试样约0.2 g于铂皿中, 加少量水润湿, 加入5~7 mL氢氟酸和15~20滴硫酸(1+1), 在低温电热板上加热至近干, 待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度, 继续将三氧化硫白烟驱尽, 取下冷却。加入约50 mL热水, 残渣溶解后加入1滴甲基红指示剂溶液, 用氨水(1+1)中和至黄色, 边搅拌边加入20 mL碳酸铵溶液, 放入电热板上加热至沸并持续微沸20~30 min。用中速滤纸过滤, 以热水充分洗涤, 滤液及洗液收集于100 mL容量瓶中, 冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色, 用水稀释至标线, 摇匀。同时做空白实验。

1.3 实验方法

1.3.1 电感耦合等离子体发射光谱法

1) 仪器工作条件

通过实验将获得最佳检出限的实验条件确定为最佳分析参数, 具体参数如下: 等离子体流量12.0 L/min, 辅助气流量1.00 L/min, 雾化器流量0.70 L/min, RF功率1.20 kW, 稳定时间15 s, 观察高度8 mm, 读取时间5 s, 观测方向为径向。

2) 分析谱线的选择

ICP-OES中分析谱线的选择对分析结果有很大的影响, 不同分析谱线有不同的干扰因素, 在实验中通常选择灵敏度高、光谱干扰小、峰形尖锐、校准曲线好的谱线。本研究通过样品分析, 对比同一元素在不同谱线下的结果差异, 最终选择钾、钠的分析谱线分别为769.941、588.996 nm。

3) 工作曲线的绘制和样品测试

准确移取10.00 mL钾、钠混合标准储备溶液(1 mg/mL)于100 mL容量瓶中, 用5%的硝酸溶液定容至刻度, 摇匀。吸取上述稀释后的钾、钠标准溶液0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL分别放入6个100 mL容量瓶中, 用5%的硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀。将ICP-OES调节至最佳工作状态, 按仪器操作规程进行测定, 绘制工作曲线。

试样在与工作曲线溶液在相同的仪器条件下测定。

1.3.2 火焰光度法

吸取钾、钠混合标准储备溶液(1 mg/mL)0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00 mL, 分别放入6个500 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 储存于塑料瓶中。将火焰光度计调节至最佳工作状态, 按仪器操作规程进行工作曲线绘制。

试样在与工作曲线溶液在相同的仪器条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理的优化

本研究样品前处理, 首先采用氢氟酸-硫酸蒸去除样品中的硅, 再用氨水和碳酸铵将试样中铁、铝、钙、镁等离子沉淀过滤除去, 再将溶液调为酸性进行测定。与传统王水湿法前处理相比, 本研究前处理方法样品溶解更完全, 解决了因样品溶解不完全导致测量结果不准确的问题; 降低了样品中盐分, 解决了因盐分高引起仪器雾化器堵塞、仪器系统残留的问题; 高浓度的基体元素会对信号的稳定性和分析精度产生有害的影响, 因此去除高含量(如钙)元素是消除基体干扰的有效途径^[11]。采用王水湿法前处理法和本研究前处理方法处理样品后, 采用ICP-OES法测定同一样品, 并进行20次重复实验, 结果见图1。由图1可知, 王水湿法前

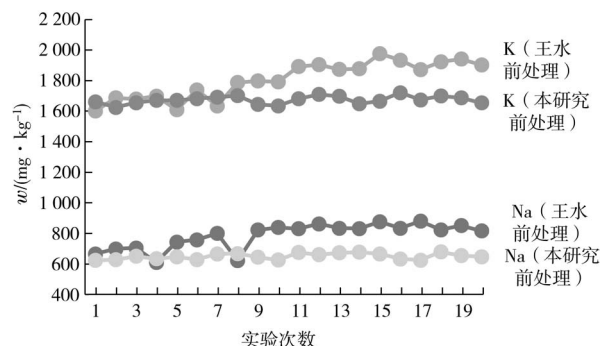


图1 ICP-OES法测定两种前处理方法下钾、钠含量
Fig. 1 Content of K and Na between two preprocessing methods for ICP-OES determination

处理法因基体成分复杂,磷石膏中钾钠含量结果稳定性差,而本研究前处理方法去除了大量高含量元素,钾钠含量测定结果稳定性高,重现性好。

2.2 方法的线性与检出限比较

确定样品前处理方法后,通过实验发现,在一定浓度内,ICP-OES法和火焰光度法测定钾钠元素标准曲线都有较好的线性关系,钾钠工作曲线的相关系数 $R^2 > 0.999$ (见表1),满足分析要求。在仪器工作条件下,连续10次测量空白溶液,以10次空白值标准偏差3倍对应的浓度为检出限。由表1可知,ICP-OES法和火焰光度法检出限均满足分析要求,ICP-OES法检出限略低于火焰光度法检出限,表明ICP-OES法测定钾钠元素的灵敏度更高。

表1 两种方法的线性和检出限

Table 1 Linearity and detection limit of two methods

方法	测定元素	线性方程	相关系数	检出限 ρ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
ICP-OES法	K	$y=605.70x+32.0989$	0.9997	0.041
火焰光度法	K	$y=-8\times 10^{-3}x^2+0.0114x+0.0085$	0.9999	0.155
ICP-OES法	Na	$y=7944.06x+22083.05$	0.9999	0.072
火焰光度法	Na	$y=-4\times 10^{-3}x^2+0.0044x+0.0109$	0.9998	0.158

2.3 精密度比较

为了考察两种仪器方法的稳定性,对磷石膏样品进行7次独立溶样,测定其钾、钠含量,测定结

果如表2所示。ICP-OES法测定磷石膏中钾的相对标准偏差为1.53%,测定钠的相对标准偏差为2.41%。火焰光度法测定磷石膏中钾的相对标准偏差为1.93%,测定钠的相对标准偏差为3.19%。结果表明,两种方法测定钾、钠含量的重现性,相对标准偏差均小于5%,说明两种方法的精密度良好,测定数据较稳定,满足试样的分析要求。火焰光度法的RSD略高于ICP-OES法,表明ICP-OES法精密度更高,分析磷石膏中钾钠元素稳定性更好。

表2 两种方法精密度实验结果

Table 2 Precision experimental results of two methods

测定元素	ICP-OES法		火焰光度法	
	7次测定平均值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/%	7次测定平均值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/%
K	1670	1.53	1681	1.93
Na	640	2.41	659	3.19

2.4 加标回收率比较

在样品中加入3个水平浓度(0.5倍、1倍、1.5倍)的标准溶液进行加标回收实验,测量加标回收率,结果如表3所示。ICP-OES法测定磷石膏中钾、钠的加标回收率在96.1%~105.8%,火焰光度法测定磷石膏中钾、钠的加标回收率在102.3%~107.2%,均符合加标回收率90%~110%的要求,表明两种方法的准确度可满足分析要求。

表3 两种方法加标回收实验结果

Table 3 Results of recovery experimental for two methods

测定元素	添加值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ICP-OES法			火焰光度法		
		测定值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	测定值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收值 w ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%
K	750	2391	721	96.1	2458	777	103.6
	1500	3199	1529	101.9	3221	1540	102.7
	3000	4792	3122	104.1	4884	3203	106.8
Na	300	932	292	97.3	966	307	102.3
	500	1159	519	103.8	1180	521	104.2
	1000	1698	1058	105.8	1732	1072	107.2

3 结论

本研究通过对样品前处理的优化,采用氢氟酸、硫酸及碳酸铵等试剂进行样品前处理,去除了硅、钙、铝、镁等离子的干扰,降低了基体效应和系统背景,优化了磷石膏试样的前处理方法,并且综合比较了ICP-OES法和火焰光度法测定磷石膏中总钾、总钠的含量,两种仪器均有较好的灵敏度、精密度和准确度,都满足实验室分析要求,表明样品的前处理在测定磷石膏中钾钠含量时至关重要。ICP-OES法灵敏度和精密度更高,仪器有多元素同

时检出的能力,若样品需要多组分的测定,ICP-OES法更显优势。火焰光度法易操作,分析成本低,从节约实验成本上更占优势。

[参考文献]

- [1] 高卫民,冉景,朱巧红.我国磷石膏资源化利用政策解读及研究进展[J].化工矿物与加工,2022,51(7):48-53.
GAO W M,RAN J,ZHU Q H.Policy Interpretation and Research Progress of Resource Utilization of Phosphogypsum in China[J]. Industrial Minerals and Processing,2022,51(7):48-53.
- [2] 王辛龙,许德华,钟艳君,等.中国磷化工行业60年发展历程及

- 未来发展趋势[J].无机盐工业,2020,52(10):9-17.
WANG X L, XU D H, ZHONG Y J, et al.Future Trend and Development Course of Phosphorus Chemical Industry for Sixty Years in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(10): 9-17.
- [3] 朱志伟,何东升,陈飞,等.磷石膏预处理与综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):19-25.
ZHU Z W, HE D S, CHEN F, et al.Research Progress on Pretreatment and Comprehensive Utilization of Phosphogypsum [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39 (4):19-25.
- [4] 潘建.高钾钠磷石膏制备纸面石膏板的新技术研究[J].上海化工,2017,42(9):33-35.
PAN J. Research on the New Technology of Preparing Paper Faced Gypsum Board from High Potassium Sodium Phosphogypsum [J]. Shanghai Chemical Industry, 2017, 42(9): 33-35.
- [5] 刘梅,高利坤,何海洋,等.磷石膏杂质脱除、稀土回收及资源化利用研究进展[J].化工矿物与加工,2023,52(10):24-31.
LIU M, GAO L K, HE H Y, et al. Research Progress in Removal of Impurities and Recovery of Rare Earth from Phosphogypsum and Resource Utilization[J]. Industrial Minerals and Processing, 2023, 52(10):24-31.
- [6] 黄迪,宗世荣,马航,等.磷石膏资源化利用技术研究及应用进展[J].磷肥与复肥,2023,38(5):17-22.
HUANG D, ZONG S R, MA H, et al. Research and Application Progress of Resource Utilization Technology of Phosphogypsum [J].Phosphorus & Compound Fertilizer, 2023,38(5):17-22.
- [7] 彭桦,张江坤,姜威,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定磷石膏水溶磷的一种前处理方法[J].磷肥与复肥,2022,37(10):33-34.
PENG H, ZHANG J K, JIANG W, et al.A Pretreatment Method for Determination of Water-soluble Phosphorus in Phosphogypsum by ICP-AES [J]. Phosphorus & Compound Fertilizer, 2022,37(10):33-34.
- [8] 韩涛,余晓平,郭亚飞,等.高盐样品中锂的电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(4):1214-1220.
HAN T, YU X P, GUO Y F, et al. Study on the Determination of Lithium in High Salt Samples by ICP-OES [J].Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020,40(4):1214-1220.
- [9] 张为,赵嘉微,王琳.ICP-AES分析高盐样品时雾化器堵塞问题的研究[J].光谱实验室,2004(5):977-978.
ZHANG W, ZHAO J W, WANG L. Study on the Clogging Problem of Atomizer During ICP-AES Analysis of High Salt Samples[J].Spectral Laboratory, 2004(5):977-978.
- [10] 元艳,张飞鸽,于晓琪,等.ICP-OES法测定石灰性土壤中交换性盐基钙镁钾钠[J].安徽农业科学,2017,45(12):100-102.
YUAN Y, ZHANG F G, YU X Q, et al. The Determination of Calcium Magnesium Potassium Sodium in Calcareous Soil by ICP-OES[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2017, 45 (12):100-102.
- [11] 柴爽爽,许萍,陈铭学,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中的有效钼[J].中国无机分析化学,2023,13(12):1377-1382.
CHAI S S, XU P, CHEN M X, et al. Determination of available molybdenum in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023,13(12):1377-1382.
-
- (上接第78页)
reaction principle of wet process phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(1):9-12.
- [6] HANNA A A, SIBAK A H, ALI A F. Reduction of fluorine content in crude wet-process phosphoric acid [J]. Journal of Engineering and Applied Science, 1998(45):633-642.
- [7] HANNACHI A, HABAILI D, CHTARA C, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures [J]. Separation and Purification Technology, 2007 (55):212-217.
- [8] 黄忠,余双强,饶济,等.低氟磷酸浓缩脱氟工艺研究[J].化工矿物与加工,2020,49(6):50-53.
HUANG Z, YU S Q, RAO J, et al. Study on defluorination of low-fluorine phosphoric acid concentration process [J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(6):50-53.
- [9] 何宾宾,周琼波,张晖,等.湿法磷酸汽提法脱氟技术研究[J].无机盐工业,2016,48(9):49-50.
HE B B, ZHOU Q B, ZHANG H, et al. Study on defluorination for purifying wet-process phosphoric acid by steam stripping [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(9):49-50.
- [10] YE K, LI H P, LUO K B, et al. The research progress of wet phosphoric acid on purifying fluorine, sulfur and arsenic [J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2017, 25(4): 59-64.
- [11] WANG L S, WANG C, YU Y, et al. Recovery of fluorine from bastnasite as synthetic cryolite by-product [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210:77-83.
- [12] AWWAD N S, EL-NADI Y A, HAMED M M. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2013, 74(8):69-74.
- [13] 周绍彪.湿法磷酸生产中常用的合金材料[J].磷肥与复肥, 2005, 20(3):61-66.
ZHOU S B. Conventional alloy used in WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2005, 20(3):61-66.