

## ◆分析与检测◆

## 离子色谱法检测磷酸盐中五氧化二磷含量

肖清燕, 杜建侠, 余晓英

(湖北三峡实验室 分析测试中心, 湖北 宜昌 443007)

[摘要] 针对磷酸盐生产过程中需要检测的样品多、五氧化二磷含量波动大、检测频率高的问题, 研究离子色谱法测定磷酸盐中五氧化二磷的含量。通过研究样品消解时间、消解试剂对测定结果的影响, 对GB/T 23843—2009方法进行改进。消解试剂选择 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , 消解15 min, 测定结果相对标准偏差在0.04%~0.23%, 加标回收率在97.07%~100.53%。改进后方法精密度好、准确度高, 能够有效缩短磷酸盐中五氧化二磷的测定时间(缩短3 h)。

[关键词] 离子色谱法; 五氧化二磷; 磷酸盐

[中图分类号] TQ075 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 06-0126-03

## Determination of phosphorus pentoxide content in phosphate by ion chromatography method

XIAO Qingyan, DU Jianxia, YU Xiaoying

(Analysis and Testing Center, Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China)

**Abstract:** In response to the problems of multiple samples that need to be tested, large fluctuations in phosphorus pentoxide content and high detection frequency in the production process of phosphate, a method for determining the content of phosphorus pentoxide in phosphate by ion chromatography is studied. By studying the effects of digestion time and reagent on the determination results, the general method for determining the content of phosphorus pentoxide in GB/T 23843—2009 is improved. The digestion reagents are nitric acid and hydrogen peroxide, after digested for 15 minutes, the standard deviation of the determination results is 0.04% to 0.23%, and the recovery rate is 97.07% to 100.53%. The improved method has good precision and high accuracy, can effectively shorten the determination time of phosphorus pentoxide in phosphate (shortened by 3 hours).

**Key words:** ion chromatography method; phosphorus pentoxide; phosphates

## 0 引言

GB/T 23843—2009《无机化工产品中五氧化二磷含量测定的通用方法》中采用喹钼柠酮重量法来测定磷酸盐中磷含量。喹钼柠酮是由喹啉、钼酸钠、柠檬酸、硝酸和丙酮配制而成, 在测定五氧化二磷时该试剂用量较大, 而且有毒, 易挥发, 对人体有害。喹钼柠酮重量法测定时通过磷酸根与钼酸根离子在酸性条件下反应生成黄色的喹钼柠酮络合物, 形成的络合物沉淀需要抽滤、烘干, 耗时较长, 测定一个样品需要3~4 h, 不利于快速测定。而且该方法对于样品中其他物质的干扰较为敏感, 如果样品中含有硅酸盐等物质, 会干扰喹钼柠酮与磷酸根离子的反应, 从而影响测定结果。

根据国标中磷酸盐中五氧化二磷含量测定的原理。先将磷酸盐中各种形式的磷酸盐氧化消解成正磷酸盐, 再用离子色谱仪测定样品中总磷酸

根的含量, 最后换算成五氧化二磷的含量。离子色谱法可以快速定量测定磷酸盐产品中五氧化二磷含量, 操作简便、结果可靠、环境友好<sup>[1]</sup>, 尤其适用于无机磷酸盐产品中五氧化二磷含量的检测。

## 1 实验部分

## 1.1 主要仪器

ICS6000离子色谱仪, 赛默飞世尔科技公司; 电热板, 电子天平, 赛多利斯公司; 电热鼓风干燥箱, 天津泰斯特仪器有限公司; Milli-Q高纯水仪, 密理博(Millipore)公司。

## 1.2 试样及主要试剂

试样: 焦磷酸钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钾、复配产品、焦磷酸二氢二钠、磷酸根标准溶液

[收稿日期] 2023-10-17; [修回日期] 2025-01-22

[作者简介] 肖清燕(1989-), 女, 湖北宜昌人, 工程师, 从事无机化工产品检测研发工作。

(1 000  $\mu\text{g/mL}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

主要试剂: 硝酸, 过氧化氢, 喹钼柠酮。

### 1.3 仪器条件

色谱柱, DionexIonpac AS 11-HC 阴离子交换色谱柱, 4 mm  $\times$  250 mm, 柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ , 进样体积 25  $\mu\text{L}$ ; 检测器, 电导检测器; 抑制器及电流, 4SRS-4 mm 型, 112 mA; 淋洗液为 30 mmol/L 氢氧化钾, 流速 1.5 mL/min。

### 1.4 标准系列溶液的制备

分别移取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 磷酸根标准溶液 (1 000  $\mu\text{g/mL}$ ) 于 100 mL 容量瓶中, 加入纯水定容, 待测定。

### 1.5 实验方法

分别称取试样 1.00 g, 精确至 0.000 2 g, 置于 100 mL 烧杯中, 加水溶解定容至 500 mL 容量瓶中摇匀, 用移液管移取 10 mL 试样溶液至 250 mL 高型烧杯中, 加入不同氧化剂并加水至总体积约 100 mL。盖上表面皿, 煮沸 30 min。同时制备空白试样, 然后定容至 500 mL 容量瓶, 用离子色谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样消解试剂的选择

国标法要求试样加硝酸消解, 硝酸具有较好的氧化作用, 但添加量一般都是过量的, 由于样品消解后需要进离子色谱分析, 硝酸根含量太高会影响磷酸根的测定, 同时也会对离子色谱造成污染。为了解决这个问题, 考察 HCl、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时对测定结果的影响, 结果见表 1。

表 1 不同氧化剂消解对测定结果的影响

Table 1 Effects of different digestion agents on determination results

试样	不同氧化剂消解 30 min 后测定的 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$			
	10 mL HCl	10 mL $\text{HNO}_3$	10 mL $\text{H}_2\text{O}_2$	5 mL $\text{HNO}_3 + 5$ mL $\text{H}_2\text{O}_2$
空白	0	0	0	0
焦磷酸钠	48.2	51.8	47.2	52.1
三聚磷酸钠	53.2	57.2	52.7	57.1
焦磷酸钾	38.8	42.0	38.1	41.9
复配样品	50.4	54.5	50.0	54.2
焦磷酸二氢二钠	58.4	63.8	50.5	63.5

由表 1 可知, 10 mL  $\text{HNO}_3$ 、5 mL  $\text{HNO}_3 + 5$  mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  这两种氧化剂消解样品测定结果相差不大, 误差范围符合要求, 但是由于硝酸消解后硝酸根含量很高, 离子色谱法测定会有一些残留, 过氧化氢水

消解后产生氢气和水, 不会在离子色谱检测器和色谱柱产生残留。因此选择 5 mL  $\text{HNO}_3 + 5$  mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  来消解样品。

### 2.2 试样消解时间的选择

每个样品准备 3 份试样, 均加入 5 mL  $\text{HNO}_3 + 5$  mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 分别盖上表面皿, 在电热板上煮沸 5、15、30 min, 同时制备空白试样。然后定容至 500 mL 容量瓶, 用离子色谱仪测定, 结果见表 2。

表 2 不同消解时间对测定结果的影响

Table 2 Effects of digestion time on determination result

试样	不同消解时间(mim)下测定的 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$			重量法 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$
	5	15	30	
空白	0	0	0	0
焦磷酸钠	48.2	51.8	52.1	52.2
三聚磷酸钠	53.2	57.2	56.7	57.6
焦磷酸钾	38.8	42.0	42.1	42.2
复配样品	50.4	54.5	53.9	55.0
焦磷酸二氢二钠	58.4	63.8	63.5	64.0

通过表 2 测定结果可以看出, 样品消解 5 min 时测定结果与重量法相比都偏低, 消解时间 15 min 与 30 min 测定结果与重量法结果差异较小, 允差均未超过 2%, 说明大部分样品在消解 15 min 时就能够分解完全, 因此消解时间定为 15 min。

### 2.3 干扰消除

首先, 样品需要经过溶解、酸化、消解、定容, 由于磷酸盐中成分比较复杂, 最终定容后在进入仪器前需要经过 0.45  $\mu\text{m}$  水性微孔滤膜过滤, 去除颗粒状杂质, 以免引发污染和堵塞问题<sup>[2]</sup>。由于实验样品前处理用到硝酸消解样品, 在测定过程中硝酸根含量很高, 可能会影响磷酸根的出峰, 在测定过程中可以通过调节淋洗液浓度, 或者色谱柱流速来避免影响。淋洗液所用到的超纯水需要经过超声脱气, 以免有些气泡进入管路, 阻碍液体流动, 影响基线的稳定性<sup>[3]</sup>。

### 2.4 曲线范围和相关系数

对标准系列溶液进行测定, 绘制标准曲线。实验结果表明, 磷酸根质量浓度在 10 ~ 50  $\mu\text{g/mL}$  范围内均有良好的线性关系, 线性方程为  $y = 0.083 6x - 0.082 9$ , 线性相关系数为 0.999 8; 检出限为 0.02  $\mu\text{g/mL}$  (按信噪比 3 倍标准偏差计算)。

### 2.5 精密度实验

分别取 10 个磷酸盐样品, 消解后用离子色谱仪测定其中五氧化二磷含量。每个样品进行 3 次平行测定, 测定结果见表 3。

表3 精密度实验结果

Table 3 Results of precision experiment

样品编号	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$				RSD/%
	1	2	3	平均值	
1	42.21	42.27	42.36	42.28	0.18
2	15.25	15.29	15.32	15.29	0.23
3	52.32	52.36	52.41	52.36	0.09
4	54.97	55.02	55.12	55.04	0.14
5	28.08	28.08	28.12	28.09	0.08
6	36.45	36.48	36.46	36.46	0.04
7	26.95	27.00	27.03	26.99	0.15
8	23.32	23.33	23.29	23.31	0.09
9	16.25	16.29	16.24	16.26	0.16
10	11.31	11.33	11.32	11.32	0.09

从表3可以看出,每个磷酸盐样品中五氧化二磷的测定数值都很稳定,相对标准偏差都保持在0.04%~0.23%,说明离子色谱仪测定结果的精密度较好。

### 2.6 对比实验

对以上10个磷酸盐样品采用GB/T 23843—2009中方法进行3次平行测定,取平均值,与离子色谱法测定结果进行对比,结果见表4。从表4可以看出,这两种方法结果的相对误差不超过±0.5%,满足要求。

表4 离子色谱法与重量法测定结果对比

Table 4 Results comparison of ion chromatography method and gravimetric method

样品编号	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$		相对误差/%
	离子色谱法	重量法	
1	42.28	42.34	0.14
2	15.29	15.35	0.39
3	52.36	52.42	0.11
4	55.04	55.14	0.18
5	28.09	28.20	0.39
6	36.46	36.55	0.25
7	26.99	26.87	0.46
8	23.31	23.42	0.46
9	16.26	16.33	0.43
10	11.32	11.28	0.35

### 2.7 加标回收实验

取10个磷酸盐样品,用离子色谱测定磷酸盐中五氧化二磷含量,其测定结果取3次平行测定结果的平均值,分别加入一定量已知准确浓度的标准

物,测定混合液五氧化二磷含量,加标回收率计算结果见表5。

表5 加标回收实验结果

Table 5 Results of recovery experiment

样品编号	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{样品}}/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{标}}/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{测}}/\%$	回收率/%
1	42.28	5	47.17	97.80
2	15.29	5	20.14	97.07
3	52.36	5	57.25	97.73
4	50.24	5	55.11	97.40
5	28.09	5	33.12	100.53
6	36.46	5	41.42	99.13
7	26.99	5	32.01	100.33
8	23.31	5	28.29	99.53
9	16.26	5	21.22	99.20
10	11.32	5	16.29	99.40

从表5可见,加标回收率在97.00%~100.53%,结果可靠,说明采用离子色谱仪可满足磷酸盐的五氧化二磷的测定要求。

### 3 结论

通过对磷酸盐前处理的改进,选择5 mL  $\text{HNO}_3$  + 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ 复合氧化剂消解15 min的方法来处理样品,再用离子色谱仪测定磷酸根含量,通过换算得到五氧化二磷含量。该方法简化了前处理过程,不需要喹钼柠酮试剂来与磷酸根离子络合,减少了喹钼柠酮的使用,减少了废液的产生,对环境友好,且加标回收率、精密度和检出限均在可接受的范围内,可以满足对实际样品的分析要求。

近几年,湖北三峡实验室分析测试中心用离子色谱仪测定磷酸盐产品的五氧化二磷含量进行中控分析监测,根据国标方法一个样品的检测至少3~4 h,离子色谱法能在30 min内完成测定,大大提高了检测效率,对生产过程监测、产品质量控制都有很大的帮助,对于提高质量合格率、降低生产质量成本也有着重要的意义。

#### [参考文献]

- [1] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2005:1-7.
- [2] 林智豪,郭莹,林伟桦.等梯度离子色谱法同时测定水中2种消毒副产物和6种阴离子[J].供水技术,2019,13(4):45-46.
- [3] 黄奕涛,文雪姬.离子色谱法同时测定水中6种阴离子[J].华南预防医学,2019,45(4):389-391.