doi：10.11838/sfsc.1673-6257.19192

电感耦合等离子体发射光谱法测定水溶肥料中五氧化二磷的含量

姚　莎[1]，张智杰[2]，孙丽丽[1]，陈　萌[3]

（1. 云南省化工研究院，云南　昆明　650228；2. 云南云天化股份有限公司，云南　昆明　650228；3. 云南省化工产品质量监督检验站，云南　昆明　650228）

摘　要：采用电感耦合等离子体发射光谱法，实现了对水溶肥料产品中五氧化二磷含量的直接测定，避免了水解不完全导致的结果偏低等问题。该方法五氧化二磷浓度在 0.00 ~ 200.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系（r^2= 0.999 8），相对标准偏差（RSD）在 0.25% ~ 0.47% 之间，加标回收率在 97.92% ~ 102.0%，检出限为 0.002 8%。同时，与磷钼酸喹啉重量法检测结果进行比较，结果相吻合，能够满足样品中五氧化二磷含量的分析检测要求。

关键词：电感耦合等离子体发射光谱法；水溶肥料；五氧化二磷

NY/T 1977-2010《水溶肥料总氮、磷、钾含量的测定》[1]标准中规定了水溶肥料中磷含量的测定方法。该标准采用经典的磷钼酸喹啉重量法对水溶肥料中五氧化二磷含量进行分析，此方法的原理是基于将所有形态的磷在硝酸存在的条件下转化为正磷酸根，正磷酸根再在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀，但该方法的前提是必需将所有形态的磷转化为正磷酸根方可得到准确的磷含量。

聚磷酸铵（简称 APP）是一种既含氮又含磷的聚磷酸盐产品，因此，近年来水溶性聚磷酸铵（聚合度约在 2 ~ 20 之间）越来越多的应用于化肥产品生产，尤其是高磷含量水溶肥料的生产[2-3]。添加聚磷酸铵的高磷含量水溶肥料中磷含量的检测若直接采用 NY/T 1977-2010 标准中磷钼酸喹啉重量法进行检测，常会出现检测结果偏低的情况，主要原因是聚合态的磷未完全解聚，导致沉淀不完全。电感耦合等离子体发射光谱法是对样品溶液中的待测元素进行直接测定，同时，具有前处理简单、试剂消耗量少、分析速度快、准确度高等优点，已成功地应用于肥料、土壤等领域各种元素、离子的检测[4-7]，但用于水溶肥料中五氧化二磷含量的测定鲜有报道，基于此本文建立了水溶肥料中五氧化二磷含量的电感耦合等离子体发射光谱分析方法。

1　材料与方法

1.1　仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪（iCAP 7400，美国）；

通用实验仪器。

1.2　试剂与材料

五氧化二磷标准溶液（5 g/L）：称取 4.790 0 g 于 105℃下干燥至恒重的磷酸二氢钾于 50 mL 烧杯中，用水溶解后转移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀[8]；

ρ=1 000 mg/L 钠、钾、钙、镁、铁、锰、锌、钼单元素标准储备溶液及硫酸根标准储备溶液，ρ=100 mg/L 硼、铝单元素标准储备溶液，均购自中国计量科学研究院；

硝酸（优级纯），盐酸（优级纯）；超纯水（每厘米电阻率 18.2 MΩ）；

氩气纯度大于 99.999%。

1.3　仪器主要工作参数

观测方向：水平观测；测定谱线：213.618 nm；使用功率：1 150 kw；分析泵速为 75 r/min；辅助气流量：0.5 L/min；雾化气流量：0.5 L/min；积分时间设定为短波范围积分时间 7 s，长波范围最短积分时间 5 s。

收稿日期：2019-05-05；**录用日期：**2019-06-07

作者简介：姚莎（1988-），女，陕西西安人，工程师，硕士，主要从事肥料、农药、土壤等领域的检测及分析方法开发。E-mail：yaosha40607031@163.com。

1.4　试样溶液的制备

准确称取 0.5 ~ 1.0 g 试样（精确至 0.000 1 g）于 250 mL 容量瓶中，加入 0.1 mol/L 硝酸溶液 50 mL，充分溶解后用水定容至刻度，混匀，过滤。准确移取该滤液 25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀待测。（也可根据滤液中磷浓度大小进行其他倍数的稀释。）

1.5　标准曲线的绘制

准确移取五氧化二磷标准溶液 0.00、0.20、0.40、0.60、1.00、2.00、4.00 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中，加入 20 mL 0.1 mol/L 硝酸溶液，用水定容至刻度，摇匀，配制成浓度分别为 0.0、10.0、20.0、30.0、50.0、100.0、200.0 mg/L 标准系列工作液。

按照 1.3 所述工作参数对仪器进行最佳工作条件设置，从低到高对标准系列依次进行测定，以光谱强度为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.6　样品溶液的测定

在与测定标准系列相同的条件下，取 1.4 待测滤液测定五氧化二磷的特征谱线强度，根据标准曲线计算出五氧化二磷在样品溶液中的浓度。样品中五氧化二磷的含量按公式（1）进行计算：

$$w = \frac{\rho \cdot V}{m \cdot D \cdot 10\ 000} \qquad (1)$$

式中：w 表示样品中五氧化二磷含量，%；ρ 表示样品溶液中五氧化二磷浓度，mg/L；V 表示测定用样品溶液体积，mL；D 表示稀释倍数；m 表示样品质量，g。

2　结果与分析

2.1　观测方式的选择

本文所采用电感耦合等离子体发射光谱仪具有水平和垂直两种观测方式，其中垂直观测灵敏度较低，通常用于低含量或半微量分析，适用于金属元素测定，水平观测灵敏度高，通常用于微量及痕量分析，适用于金属元素、非金属元素或两性元素测定。本文旨在检测水溶肥料中五氧化二磷的含量，在标准曲线范围内通过对比两种检测方式的灵敏度，发现垂直观测灵敏度太低，不能满足检测要求，故观测方式采用水平方向。

2.2　元素分析线的选择

待测元素的分析线选择必须同时考虑灵敏度、线性范围、背景干扰、准确度等因素。本实验从磷元素的特征谱线中，选择数条灵敏度较高的 3 条分析谱线，用标准系列工作液模拟样品测试液进行测定，磷元素的各分析线及标准曲线线性相关系数如表 1 所示。

表 1　元素分析波长及线性相关系数

元素	谱线波长（nm）	线性相关系数
P	177.495	0.998 5
	178.284	0.999 3
	213.618	0.999 8

由表 1 可知，178.284 和 213.618 nm 线性较好，相关系数均大于 0.999，可见，仅从线性相关系数难以确定本次测定的谱线波长，故需以标准溶液作为待测样品对不同波长下检测的准确性进行验证，于是选取几组不同浓度的标准溶液分别在 178.284 和 213.618 nm 波长下进行测定，结果见表 2。

表 2　不同元素分析线下不同标准溶液质量浓度下的实测质量浓度

谱线波长（nm）	不同标准溶液质量浓度下的实测质量浓度（mg/L）		
	30	100	200
178.284	30.839	102.44	193.01
213.618	29.967	101.22	198.36

由表 2 可知，在波长为 213.618 nm 下对 3 组标准溶液进行测定，准确度最好。同时，选择已知五氧化二磷含量的水溶肥料，在 178.284 和 213.618 nm 处进行验证，在氩气吹扫的条件下，发现在 178.284 nm 处检测得到的五氧化二磷含量结果偏离实际，可能是由于小于 200 nm 的紫外区有氧气干扰，而 213.618 nm 处检测的五氧化二磷结果与实际含量一致，故后续试验均在波长为 213.618 nm 谱线下进行。

2.3　共存元素干扰实验

本实验条件下，试样溶液中主要存在钙、镁、铁、锰、锌、硼、钼、铝、硫、钾、钠等元素。为考察共存元素的干扰情况，分别取 5 倍浓度的 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、B、Mo、SO_4、Al、K、Na 元素标准溶液分别加入到五氧化二磷标准溶液中，依次上机测定，在波长为 213.618 nm 处未发现明显的元素干扰情况。

2.4　线性关系和检出限

在 0.0 ~ 200.0 mg/L 浓度范围内，五氧化二磷的质量浓度与光谱强度线性关系良好（图 1），回归方程为 y=20.19x+15.023（R^2=0.999 8），其中 x 为五氧化二磷的质量浓度，y 为光谱强度。

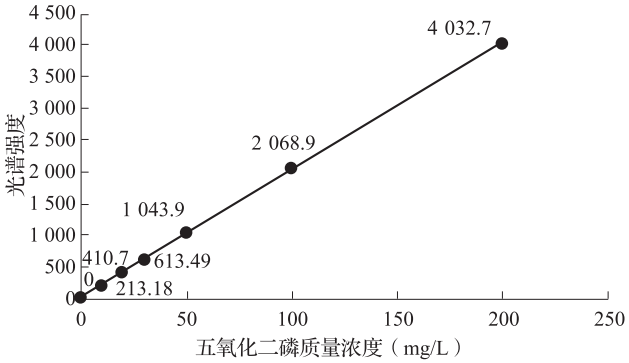

图 1　五氧化二磷的标准曲线图

在仪器最佳工作条件下，取浓度为 10.0 μg/mL 五氧化二磷标准溶液，按照 1.5 中实验方法平行测定 11 次，以 3 倍标准偏差计算方法的检出限为 0.002 8%。

2.5　精密度与准确度

选取两组不同磷含量的水溶肥料，按照 1.4 实验方法，分别平行处理 7 份样品溶液进行本实验精密度测定，计算 7 次测定结果的相对标准偏差。精密度结果如表 3 所示，说明该方法具有良好的精密度。

准确称取 1 g（精确至 0.000 1 g）试样于 250 mL 容量瓶中，加入一定量五氧化二磷标准溶液，按照 1.4 对加标样品进行处理。滤液上机测定，五氧化二磷回收率测定结果在 97.92% 至 102.0% 之间，能够满足实际工作中分析检测要求，不同加标量回收率结果见表 4 所示。

表 3　精密度结果　（%）

名称	分析值							平均值	RSD
五氧化二磷	5.72	5.73	5.69	5.70	5.65	5.72	5.70	5.70	0.47
	37.92	38.00	38.02	37.83	37.76	37.90	37.85	37.90	0.25

表 4　加标回收率实验结果

样品本底值（mg）	加标量（mg）	加标后测定值（mg）	回收率（%）
57.29	25.00	81.77	97.92
59.63	50.00	109.7	100.1
56.37	100.0	158.4	102.0

2.6　与 NY/T 1977–2010 重量法比较

选取 10 组不同磷含量的水溶肥料，分别采用 NY/T 1977–2010 中磷钼酸喹啉重量法及电感耦合等离子体发射光谱法进行五氧化二磷含量测定。其中编号为 1、4、10 的样品，由于添加了聚合态磷，直接采用 NY/T 1977–2010 中磷钼酸喹啉重量法进行前处理，测定结果偏低，故本文同时采用 HG/T 2770–2008《工业聚磷酸铵》[9] 中五氧化二磷的测定方法对添加聚磷酸铵的高磷含量水溶肥料进行试样溶液的制备，使聚合态的磷酸根充分水解成正磷酸根，再按照 NY/T 1977–2010 进行磷钼酸喹啉重量法测定五氧化二磷。编号为 2、3、5、6、7、8、9 的样品，NY/T 1977–2010 磷钼酸喹啉重量法和电感耦合等离子体发射光谱法测定结果无明显差异。具体测定结果见表 5，两种测定方法绝对偏差在 0.3% 以内，分析结果准确，无显著性差异，由此可见，电感耦合等离子体发射光谱法可以满足水溶肥料中五氧化二磷含量的测定。

表 5　元素回收率测定结果　（%）

样品编号	重量法分析结果		电感耦合等离子体发射光谱法分析结果	绝对偏差
	NY/T 1977–2010	HG/T 2770–2008		
1	36.92	37.86	37.96	0.10
2	5.78	—	5.72	0.06
3	12.34	—	12.53	0.19
4	32.59	37.12	37.36	0.24
5	10.31	—	10.20	0.11
6	24.46	—	24.52	0.06
7	20.63	—	20.42	0.21
8	28.44	—	28.56	0.12
9	8.76	—	8.88	0.11
10	33.34	38.10	38.23	0.13

3　结论

本文建立了水溶肥料中五氧化二磷的电感耦合等离子体发射光谱法，由于该方法是直接对样品中的磷元素进行测定，无关磷的形态，因此，该方法

弥补了 NY/T 1977-2010 磷钼酸喹啉重量法前处理中可能存在的水解不完全，导致测定结果偏低等问题。同时，该方法前处理简单，分析速度快，准确度高，与经典的磷钼酸喹啉重量法进行比较，结果相吻合，能够用于水溶肥料中五氧化二磷的快速、准确定量分析，尤其对于添加聚磷酸铵或其他聚合态磷、含磷量较高的水溶肥料中磷含量的测定，该方法具有一定的优越性。

参考文献：

［1］ NY/T 1977-2010，水溶肥料总氮、磷、钾含量的测定［S］.

［2］ 陈林明，印华亮．谈聚磷酸铵水溶液在液体肥料发展中的重要作用［J］．中小企业科技与发展，2014，（3）：12-14.

［3］ 骆介禹，骆希明，孙才英，等．聚磷酸铵及应用［M］．北京：化学工业出版社，2006.

［4］ 梁少俊，秦勇之．ICP-AES 法测定复合肥中磷、钾、锌、锰和硼［J］．光谱实验室，1997，14（2）：15-18.

［5］ 韩丙军，何秀芬，张月，等．叶面肥中磷含量测定方法的比较研究［J］．中国土壤与肥料，2011，（6）：83-86.

［6］ 张建刚，陈学航，高文龙，等．电感耦合等离子体发射光谱法测定磷酸中磷的含量研究［J］．无机盐工业，2017，11（49）：59-63.

［7］ 王明锐，李静，张惠贤，等．土壤中有效磷和有效硫含量的同时测定方法研究［J］．绿色科技，2017，（11）：221-222.

［8］ GB/T 22923-2008，肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法［S］.

［9］ HG/T 2770-2008，工业聚磷酸铵［S］.

Determination of P_2O_5 in water soluble fertilizer by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

YAO Sha[1]，ZHANG Zhi-jie[2]，SUN Li-li[1]，CHEN Meng[3]（1. Yunnan Chemical Research Institute，Yunnan Kunming 650228；2. Yunnan Yuntianhua Co., Ltd.，Yunnan Kunming 650228；3. Yunnan Chemical Product Quality Supervision and Inspection Station，Yunnan Kunming 650228）

Abstract：The inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method has been used to quantitatively detect P_2O_5 content in water soluble fertilizer by screening suitable analytical lines，it avoids the problem of low results caused by incomplete hydrolysis. The P_2O_5 concentrations have a good linear relationship（r^2=0.999 8）in the range of 0.00 ~ 200.0 mg/L，the relative standard deviation（RSD）is 0.25% ~ 0.47%，and the recoveries are 97.92% ~ 102.0%. The limit of detection is 0.002 8%. Meanwhile，the results are compared with those of quinoline phosphomolybdate gravimetric method，which shows this method can meet the requirements of real sample analysis.

Key words：inductively coupled plasma atomic emission spectrometry；water soluble fertilizer；P_2O_5