

离子色谱法测定农用硫酸铵中 4 种杂质阴离子

刘爽 张娟* 徐楠 凡书杰 徐吉远 孙文丹 尹畅

(山东省产品质量检验研究院, 济南 250100)

摘要 建立了离子色谱法同时测定农用硫酸铵中氟、氯、溴、硫氰酸盐的分析方法。样品经水提取, Ba 离子柱净化后, 离子色谱法测定。4 种阴离子浓度在各自线性范围内与相应峰面积呈线性关系, 相关系数 $r > 0.999$, 加标回收率为 80.2%~112%, 相对标准偏差(RSD)为 0.25%~9.1%。称样量为 0.1 g 时, 氟、氯的方法检出限为 10 mg/kg; 溴、硫氰酸盐方法检出限为 20 mg/kg。样品前处理简单、快捷, 重复性及加标回收率均能达到检测分析要求, 可以应用于农用硫酸铵中杂质阴离子的检测。

关键词 农用硫酸铵; 阴离子; 离子色谱

中图分类号: O657.7; TH833

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)04-0036-05

Determination of Four Impurity Anions in Agricultural Ammonium Sulfate by Ion Chromatography

LIU Shuang, ZHANG Juan*, XU Nan, FAN Shujie, XU Jiyuan, SUN Wendan, YIN Chang

(Shandong Institute of Product Quality Inspection, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract A method for the analysis of fluorine, chlorine, bromine and thiocyanate in agricultural ammonium sulfate by ion chromatography was established. The samples were extracted by water, and purified by Ba ion column, then detected by ion chromatography. There is a linear relationship between the concentration of four anions and the peak area, the correlation coefficient $r > 0.999$, the recovery rate was 80.2%—112%, and the precision (RSD) was 0.25%—9.1%. When the sample weight is 0.1 g, the detection limit of fluorine and chlorine is 10 mg/kg, and that of bromine and thiocyanate is 20 mg/kg. The method is simple, fast and reproducible, and recovery can meet the requirements of analysis. This method can be applied to the detection of impurity anions in agricultural ammonium sulfate.

Keywords agricultural ammonium sulfate; anion; ion chromatography

前言

农用硫酸铵是一类氮肥, 但直接施用硫酸铵易使土壤板结, 对土壤环境不友好^[1], 多用作复合肥

料、掺混肥料等其他肥料产品的原料。目前, 农用硫酸铵的来源非常广泛, 包括己内酰胺副产硫酸铵^[1]、氨法脱硫副产硫酸铵^[2-3]、磷石膏转制硫酸铵^[4]等不同行业的副产硫酸铵, 这些副产硫酸铵中可能存在

收稿日期: 2020-03-01 修回日期: 2020-04-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0201801)

作者简介: 刘爽, 女, 工程师, 主要从事产品质量检验分析研究。E-mail: lsautumn16@163.com

* 通信作者: 张娟, 女, 教授级高工, 从事产品质量检验及标准科研工作。E-mail: ruyue95@163.com

本文引用格式: 刘爽, 张娟, 徐楠, 等. 离子色谱法测定农用硫酸铵中 4 种杂质阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 36-40.

LIU Shuang, ZHANG Juan, XU Nan, et al. Determination of Four Impurity Anions in Agricultural Ammonium Sulfate by Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 36-40.

氟、氯、溴、硫氰酸盐等杂质。有研究表明,氟离子含量过高会抑制玉米、大麦、小麦、豌豆、三叶草、菠菜的生长,造成作物减产^[5];长期处在高浓度氯离子环境中,对氯敏感植物会导致死亡,对氯不敏感的植物也会造成一定的抑制作用^[6];植物中溴离子含量一般在1~535 mg/kg^[7],若土壤环境中溴离子含量过高,有可能对农作物造成危害;当硫氰酸根离子浓度大于5 mg/L时,对植物尤其是农作物就会产生危害^[8]。因此,为保障肥料产品质量,保障农作物安全,建立农用硫酸铵中杂质阴离子的检测方法非常必要。

目前,国内外对阴离子的检测方法报道较为普遍,主要检测方法包括化学滴定法^[9]、分光光度法^[8,10]、离子色谱法^[11-12]。专门针对农用硫酸铵中阴离子含量的研究鲜有报道,虽然标准GB/T 29400—2012中规定了化肥中阴离子的离子色谱检测方法,但该标准中对硫酸铵的前处理方法不够明确,且检测周期长^[13],本方法在保障准确性的基础上,建立更简单、快捷的离子色谱检测方法,为农用硫酸铵中阴离子含量检测提供技术依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICS-3000 离子色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司,配有自动进样器、氢氧化钾淋洗液发生器、抑制电导检测器等),IonPac AS-19 色谱柱、Ba 离子小柱(1 mL,柱容量为2.0~2.2 meq/mL),超声波清洗器,电子天平等。

氟、氯、溴、硫氰酸盐标准储备溶液(1 000 mg/L),均为国家有色金属及电子材料分析测试中心标准样品;水为一级水(18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器工作条件

色谱柱:IonPac AS-19 色谱柱(4 mm×250 mm);柱温箱温度:30 ℃;检测器:电导检测器;流速:1.0 mL/min;进样量:200 μL。氢氧化钾梯度淋洗浓度:0~12 min,氢氧化钾浓度为12 mmol/L;13~25 min,氢氧化钾浓度为80 mmol/L;26~30 min,氢氧化钾浓度为12 mmol/L。

1.3 标准溶液配制

分别移取10.0 mL 氟、氯、溴、硫氰酸盐标准储备溶液于100 mL 容量瓶中,用水定容至100 mL,配制成浓度为100 mg/L 的混合标准溶液,置于4 ℃冰箱待用。

将混合标准溶液用水稀释成浓度为0.1、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 的混合标准工作溶

液。不同阴离子按照相应的线性范围建立标准曲线,不同阴离子所使用的标准溶液浓度详见表1。

表1 标准溶液浓度

Table 1 Concentrations of standard solutions

化合物名称	浓度/(mg·L ⁻¹)				
氟	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
氯	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
溴	0.2	1.0	5.0	10.0	20.0
硫氰酸盐	0.2	1.0	5.0	10.0	20.0

1.4 实验步骤

1.4.1 提取

称取试样约0.1 g(精确至0.000 1 g),置于50 mL容量瓶中,加水至近50 mL,摇匀。若有不溶物,超声振荡20 min,放置片刻,用水定容至刻度,摇匀,取上清液10 mL,待净化。

1.4.2 净化

用10 mL 超纯水活化Ba 离子过滤柱,然后放置10 min,充分平衡后,取提取过的10 mL 上清液,缓慢推入Ba 离子过滤柱,控制液体流出的速度不超过2 mL/min,弃去前2~3 mL,剩余6~7 mL 液体过0.45 μm 水相滤膜,作为待测试样溶液。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

不同淋洗液浓度对离子的分离程度会产生不同的影响,研究比较了8、12、16、20 mmol/L 氢氧化钾浓度对4种阴离子分离效果的影响。对各浓度分别采用等度洗脱进行比较,当淋洗液浓度≥16 mmol/L 时,F⁻与Cl⁻的分离度较差,如图1左图所示;当淋洗液浓度为12 mmol/L 时,F⁻与Cl⁻的分离度高,且峰形良好,如图1右图所示;当淋洗液浓度为8 mmol/L 时,虽F⁻与Cl⁻的分离度好,但峰高偏低,最终选定淋洗液起始浓度为12 mmol/L。

采用以上浓度等度洗脱时,SCN⁻离子半峰宽较宽,峰高较低,如图1左图所示,影响SCN⁻离子的检测效果。因此本研究在确定12 mmol/L 的初始洗脱浓度后,自13 min 开始进行梯度洗脱。分别比较了40、60、80、90 mmol/L 淋洗液浓度梯度洗脱时对SCN⁻离子响应的影响,随着浓度升高,SCN⁻离子峰高逐渐增高。当淋洗液浓度超过80 mmol/L 时,峰高变化不明显,最终梯度洗脱时选择80 mmol/L 淋洗液浓度,SCN⁻离子响应如图1右图所示,半峰宽较窄,峰高较高。经过分析对比,最终选定最佳的淋洗液梯度洗脱程序,所得混合标准样品离子色谱图如图1右图所示。

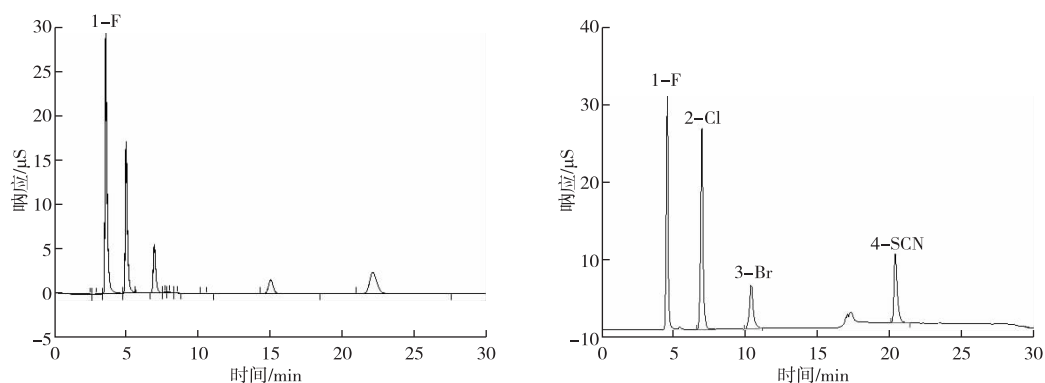


图 1 不同淋洗液浓度离子色谱图

Figure 1 Ion chromatogram of different eluent concentration.

2.2 净化条件优化

由于农用硫酸铵原料中 SO_4^{2-} 含量高,检测中会影响硫氰酸根离子的测定,因此在样品前处理时,需通过 Ba 离子柱过滤除去试液中的硫酸根离子。研究中 Ba 离子柱的容量为 2.0~2.2 meq/mL,实验过程中分别对未使用 Ba 离子柱净化及使用该柱净化的样品进行测试,结果表明,未使用 Ba 离

子柱净化的样品, SO_4^{2-} 离子拖尾,严重干扰 SCN^- 的测定,色谱图如图 2 左图所示,无法计算加标回收率;使用 Ba 离子柱净化的样品,在保留时间 20 min 左右基线平稳,对 SCN^- 的测定无影响,色谱图如图 2 右图所示。经 Ba 离子柱净化后样品回收率在 80.23%~111.5%,可满足实验室分析要求。

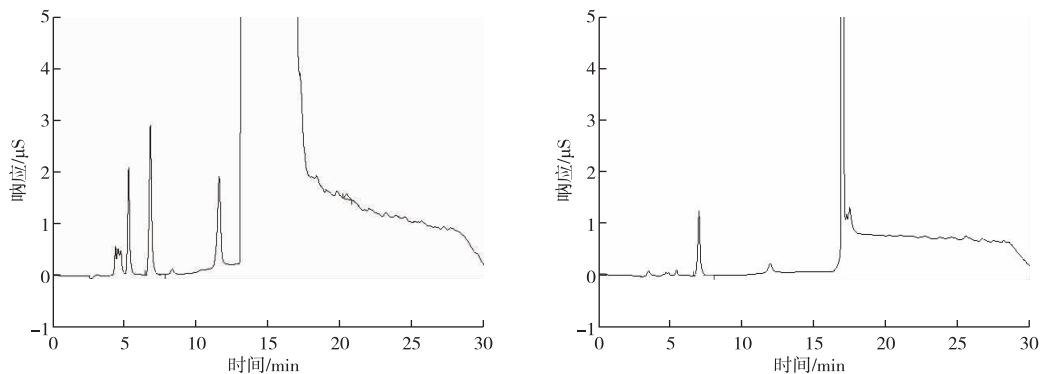


图 2 净化前后样品离子色谱图

Figure 2 Ion chromatogram of sample before and after purification.

2.3 净化速率的选择

净化时,需使用 Ba 离子过滤柱,其过滤速度的不同会对样品中 SO_4^{2-} 的过滤程度产生影响,参照 Ba 离子柱的使用说明,本研究比较了过滤速率为 1、2、3、4 mL/min 时,对 SO_4^{2-} 的过滤效果,当速率 ≥ 3 mL/min 时, SO_4^{2-} 峰形宽,拖尾现象较严重,如图 3 左图所示;当速率 ≤ 2 mL/min 时, SO_4^{2-} 峰形相对较窄,拖尾现象不影响其他离子的分析结果,如图 3 右图所示。因此,最后确定过滤柱净化时,流速控制在 2 mL/min 以下,净化效果良好。

2.4 线性方程、相关系数和检出限

配制 0.1~20 mg/L 一系列不同浓度的混合标准工作溶液,按照实验方法和条件进行测定,峰面积为纵坐标,对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线,得待测化合物的线性方程及相关系数;检出限基于实际空白样品中添加各标准样品分析结果,按 3 倍信噪比计算对应的浓度为方法检出限,结果见表 2。如表 2 所示,4 种阴离子在相应的线性范围内线性关系良好,能够达到实验室检测分析要求。

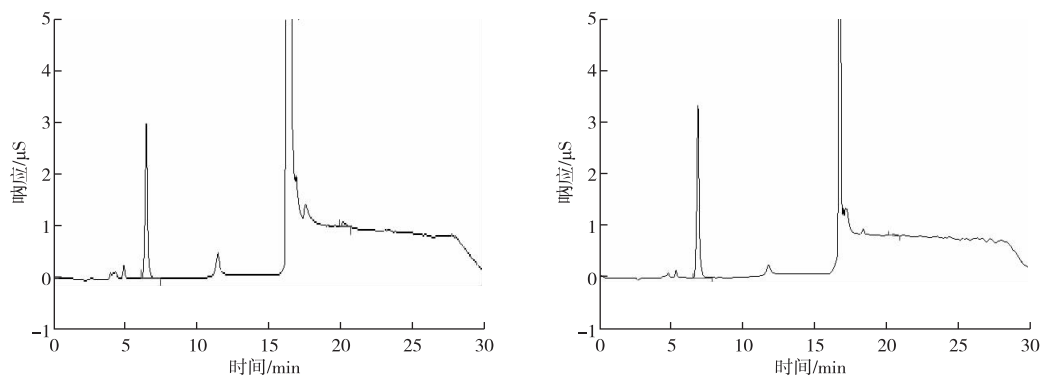


图 3 不同净化速率样品离子色谱图

Figure 3 Ion chromatogram of samples with different purification rates.

表 2 4 种阴离子的保留时间、线性范围、相关系数和检出限

Table 2 Retention time,linear range,correlation coefficient and detection limit of four anions					
阴离子名称	保留时间/min	线性范围/(mg · L ⁻¹)	线性方程	相关系数 <i>r</i>	检出限/(mg · kg ⁻¹)
氟	4.55	0.1~10	$y=1.376\ 1x-0.012$	0.999 2	10
氯	6.9	0.1~10	$y=0.987\ 6x+0.196\ 7$	0.999 1	10
溴	10.31	0.2~20	$y=0.427\ 2x-0.045\ 7$	0.999 2	20
硫氰酸盐	20.27	0.2~20	$y=0.567\ 9x-0.063\ 7$	0.999 2	20

2.5 仪器精密度实验

称取肥料样品 1 份,添加浓度水平 10 mg/L 的标准样品后,按实验方法进行样品前处理,采用最佳仪器条件连续进样 6 次,对精密度进行测定,实验结果见表 3,相对标准偏差(RSD)值为 1.4%~4.6%,说明仪器精密度良好,可满足检测需求。

表 3 精密度实验

Table 3 Precision test(<i>n</i> =6)		
阴离子名称	平均含量/(mg · L ⁻¹)	RSD/%
氟	11.12	1.4
氯	11.10	4.6
溴	10.22	1.7
硫氰酸盐	10.48	2.3

2.6 方法的加标回收率及精密度实验

称取样品,分别设低、中、高三个添加水平,每个水平重复 6 次。按实验方法进行样品前处理,采用选定色谱条件依次对样品进行检测。分别计算低、中、高三个浓度水平的加标回收率,实验数据见表 4,4 种阴离子在不同添加水平的平均添加回收率在 80.2%~112%,相对标准偏差(RSD)为 0.25%~9.1%,加标回收率及精密度均符合检测分析要求,能够满足农用硫酸铵产品中 4 种阴离子的检测要求。

表 4 加标回收率及精密度实验

Table 4 Standard addition recovery and precision(<i>n</i> =6)				
化合物名称	添加浓度/(mg · L ⁻¹)	实测平均浓度/(mg · L ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
氟	0.5	0.56	112	5.7
	2.5	2.26	90.3	0.91
	10	8.44	84.4	4.3
氯	0.5	0.53	106	9.1
	2.5	2.46	98.5	0.56
	10	9.68	96.8	8.3
溴	1	0.86	86.4	0.25
	5	4.01	80.2	4.7
	20	18.88	94.4	9.1
硫氰酸根	1	0.91	91.0	0.62
	5	4.23	84.7	5.5
	20	18.54	92.7	7.8

2.7 实际样品检测

应用本方法建立的处理方法和条件,对化肥及其原料生产厂家送检的 20 余批次农用硫酸铵样品进行检测。结果显示,其中 6 批次检出含有氟化物,氟离子含量在 0.01%~0.1%;11 批次检出含有氯化物,氯离子含量在 0.02%~0.9%;6 批次检出含有硫氰酸盐,硫氰酸盐含量在 0.2%~38.6%,其中 2 批次含量高达 30%以上的农用硫酸铵皆为造成农作物烧苗、绝产的复合肥原料。说明农用硫酸铵原料中的确存在杂质阴离子,且一些伪劣的农用硫酸

铵中杂质阴离子含量高,若使用在复合肥料等肥料产品中,将会对农作物造成潜在的危害,对土壤造成污染。

3 结论

利用本方法可以同时检测农用硫酸铵中 4 种常见杂质阴离子含量,方法简单、快捷、准确,值得推广应用,便于生产企业对农用硫酸铵原料的质量把关,有助于政府加强对农用硫酸铵产品的监管工作,从而保障肥料产品安全、农作物质量安全,保障农民的合法权益,促进肥料行业健康发展。

参考文献

- [1] 邓彦波. 己内酰胺副产硫酸铵的综合利用[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 40-41, 43.
DENG Yanbo. Comprehensive utilization of ammonium sulfate from byproduct of ϵ -caprolactam[J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(12): 40-41, 43.
- [2] 艾玉春, 张永春, 宁运旺. 氨法脱硫副产品硫酸铵的农业应用前景[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(23): 308-313.
AI Yuchun, ZHANG Yongchun, NING Yunwang. Agricultural application prospect of ammonium sulfate, a by product of ammonia desulfurization[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(23): 308-313.
- [3] 陈少平, 刘显波. 锅炉烟气氨法脱硫副产硫酸铵在磷酸二铵生产中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(6): 35-37.
CHEN Shaoping, LIU Xianbo. Application of by-product ammoniumsulfate of boiler flue gasdesulfurization with ammonia in DAP production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(6): 35-37.
- [4] 赵建国, 张应虎, 张宗凡, 等. 磷石膏转化制硫酸铵的发展前景分析[J]. 无机盐工业, 2013, 45(7): 1-4.
ZHAO Jianguo, ZHANG Yinghu, ZHANG Zongfan, et al. Development prospect of preparation of ammonium sulfate from phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(7): 1-4.
- [5] BAYKIN Y, KARENGINA L, BELICHEV A, et al. Environmental state of soils and plants in the area of exposure to emissions of fluorides of the cryolite plant and agrochemical methods of protection from effects of pollution[C]//International Scientific and Practical Conference "Digital agriculture-development strategy" (ISPC 2019). Ekaterinburg: Atlantis Press, 2019: 389-394.
- [6] 肖玉, 胡文强, 罗迎春, 等. 不同氯离子浓度的中水对绿地植物 SPAD 值的影响[J]. 亚热带植物科学, 2017, 46(3): 225-230.
XIAO Yu, HU Wenqiang, LUO Yingchun, et al. Effects of different concentrations of chloride in the reclaimed water on the SPAD value of landscape plants[J]. Subtropical Plant Science, 2017, 46(3): 225-230.
- [7] 汤庆峰, 马黎春, 杨明, 等. 溴元素分析的研究进展[J]. 盐业与化工, 2015, 44(7): 10-18.
TANG Qingfeng, MA Lichun, YANG Ming, et al. Recent advances in the determination of bromine[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2015, 44(7): 10-18.
- [8] 孙明星, 蒋海宁, 屠虹, 等. 分光光度法测定化肥中有害成份硫氰酸盐[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(4): 556-558.
SUN Mingxing, JIANG Haining, TU Hong, et al. A study of colorimetric analysis for thiocyanate in fertilizers[J]. Chemical Research and Application, 2004, 16(4): 556-558.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 复混肥料中氯离子含量的测定: GB/T 24890—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of chloride content for compound fertilizers: GB/T 24890—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [10] 付生录, 魏燕. 流动注射-分光光度法测定水中氰化物[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2): 39-42.
FU Shenglu, WEI Yan. Determination of cyanide in water by flow injection spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(2): 39-42.
- [11] 李张伟, 李晓斌. 离子色谱法测定粤东茶园土壤中 3 种无机阴离子[J]. 汕头大学学报(自然科学版), 2009, 24(2): 43-47.
LI Zhangwei, LI Xiaobin. Simultaneous determination of three inorganic anions in soil of tea garden in east Guangdong with ion chromatography[J]. Journal of Shantou University (Natural Science Edition), 2009, 24(2): 43-47.
- [12] 侯建国, 陈文梅. 在线自动配标离子色谱法同时测定饮用水中 7 种阴离子的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 54-57.
HOU Jianguo, CHEN Wenmei. Simultaneous determination of 7 kinds of anions by inline automatic calibration with ion chromatography in drinking water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 54-57.
- [13] 王斌, 薛志伟, 邵文亮. 电导-紫外检测器联用离子色谱法测定水样中的 7 种阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 25-28.
WANG Bin, XUE Zhiwei, TAI Wenliang. Detection of 7 kinds of anions in water by a combined ultraviolet-conductance ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 25-28.