

# 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中多种水溶性有害元素的离子色谱分析方法

潘媛<sup>1</sup>, 彭钰萍<sup>2</sup>, 苏海涛<sup>1</sup>, 罗婷<sup>1</sup>, 徐永娥<sup>1</sup>, 李志朋<sup>1</sup>, 董茜茜<sup>1</sup>, 李卓玥<sup>1</sup>, 姚昌萍<sup>1</sup>

<sup>1</sup>云南省产品质量监督检验研究院, 云南 昆明

<sup>2</sup>云南农业大学烟草学院, 云南 昆明

收稿日期: 2025年4月3日; 录用日期: 2025年5月10日; 发布日期: 2025年5月31日

## 摘要

本研究聚焦磷石膏及磷石膏土壤调理剂领域, 详细阐述了采用离子色谱法分析云南磷石膏及磷石膏土壤调理剂中多种水溶性有害元素的方法。在实际应用场景下, 磷石膏的不合理利用会污染土壤和水体, 进而造成生态环境的污染。本实验采用离子色谱法, 通过建立标准曲线、优化样品前处理及仪器分析条件, 实现了对F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和PO<sub>4</sub><sup>-</sup>等有害元素的精准检测。该方法具有良好的线性关系、较低的检出限和较高的精密度, 为磷石膏土壤调理剂的质量控制和环境安全性评估提供了有力的技术支持, 促进磷石膏资源化有效利用和磷肥行业可持续发展。

## 关键词

磷石膏, 土壤调理剂, 水溶性有害元素, 离子色谱法

# Ion Chromatographic Method for the Analysis of Multiple Water-Soluble Harmful Elements in Phosphogypsum and Phosphogypsum Soil Conditioner

Yuan Pan<sup>1</sup>, Yuping Peng<sup>2</sup>, Haitao Su<sup>1</sup>, Ting Luo<sup>1</sup>, Yong'e Xu<sup>1</sup>, Zhipeng Li<sup>1</sup>, Qianqian Dong<sup>1</sup>, Zhuoyue Li<sup>1</sup>, Changping Yao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yunnan Provincial institute of Product Quality Supervision and inspection, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Tobacco College, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan

Received: Apr. 3<sup>rd</sup>, 2025; accepted: May 10<sup>th</sup>, 2025; published: May 31<sup>st</sup>, 2025

**文章引用:** 潘媛, 彭钰萍, 苏海涛, 罗婷, 徐永娥, 李志朋, 董茜茜, 李卓玥, 姚昌萍. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中多种水溶性有害元素的离子色谱分析方法[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(5): 868-878. DOI: 10.12677/aep.2025.155098

## Abstract

This study focuses on the field of phosphogypsum soil conditioner, and details the method of analyzing various water-soluble harmful elements in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner by ion chromatography. In practical application scenarios, the unreasonable use of phosphogypsum can lead to soil and water pollution, and cause environmental pollution. In this experiment, ion chromatography was used to achieve accurate detection of harmful elements such as  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $PO_4^{3-}$  by establishing a standard curve, optimizing sample pretreatment and instrument analysis conditions. The method has a good linear relationship, low limit of detection and precision, and provides strong technical support for the quality control and environmental safety assessment of phosphogypsum soil conditioner, and promotes the effective utilization of phosphogypsum resources and sustainable development of the phosphate fertilizer industry.

## Keywords

Phosphogypsum, Soil Conditioner, Water-Soluble Toxic Elements, IC

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中的副产物，每生产 1 t 磷酸，大约会产生 4.5~5.5 t 磷石膏[1]。随着磷肥产量的持续增长，磷石膏的累积量也在不断攀升，据不完全统计，我国每年新增磷石膏排放量高达数千万吨，堆存量已达数亿吨之多[2]。这些堆积如山的磷石膏，不仅占用了大量宝贵的土地资源，更对生态环境构成了严重威胁。磷石膏中含有多种水溶性有害元素，如  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$  等[3]。在自然堆放状态下，当遇到降雨天气时，这些水溶性有害元素会随着雨水的冲刷，通过地表径流的形式流入河流、湖泊等水体，或者逐渐渗透到土壤中，污染地下水[4]。长此以往，受污染的水域水质恶化，许多地区的水域多年水质为劣 V 类[5]，丧失了基本的生态功能和使用价值。

近年来，随着对资源循环利用和环境保护的重视程度不断提高，磷石膏在土壤调理剂领域的应用逐渐受到关注。磷石膏含有一定量的钙、硫等营养元素，在合理利用的情况下，可以改善土壤结构，提高土壤肥力，调节土壤酸碱度[6][7]。但是，如果不能准确分析磷石膏及磷石膏土壤调理剂中有害元素的含量，盲目将其应用于土壤改良，就有可能带来新的环境问题[8]。例如，过量的  $F^-$  会对植物的光合作用和呼吸作用产生抑制，影响植物的正常生长[9]； $Cl^-$  会导致土壤盐渍化加重，降低土壤的通透性[10]； $NO_2^-$  在土壤中可能转化为亚硝酸胺等致癌物质，威胁人体健康[6][9]。

因此，准确测定磷石膏及磷石膏土壤调理剂中多种水溶性有害元素的含量，对于评估磷石膏土壤调理剂的环境安全性和产品质量至关重要。目前，分析磷石膏及磷石膏土壤调理剂中有害元素的方法众多，如分光光度法、原子吸收光谱法等，但这些方法往往存在操作复杂、检测元素单一等局限性。离子色谱法(Ion Chromatography, 简称 IC)作为一种高效、灵敏的分析技术，能够同时分离和测定多种离子，通过选择合适的分离柱和淋洗液，可以实现对特定离子的精确分析[11]，这使得其在环境监测、食品分析、水质检测等领域得到了广泛应用[11]。离子色谱法的核心原理基于离子交换机制，即利用离子交换树脂作为固定相，根据不同离子在树脂上的亲和力差异，实现对样品中多种阴离子或阳离子的有效分离[11]。在磷

石膏水溶性有害元素分析方面,虽然已有部分研究针对单一或少数几种离子的测定[12],但离子色谱法同时测定磷石膏及磷石膏土壤调理剂中水溶性氟化物、氯化物、硝酸盐等多种有害元素的研究尚属空白。

本研究旨在填补这一空白,建立一套准确、可靠的离子色谱分析方法,用于测定磷石膏和磷石膏土壤调理剂中的多种水溶性有害元素。通过深入研究标准曲线的建立、样品前处理方法的优化以及仪器分析条件的设定,确保该方法具有良好的线性关系、较低的检出限和较高的精密度,为磷石膏土壤调理剂的合理应用提供坚实的科学依据,推动磷石膏资源化有效利用,促进磷肥行业的可持续发展。

## 2. 标准物质信息

### 2.1. 标准物质提供单位

本研究以昆明市安宁和海口地区磷化工企业堆放的 8 个堆放点磷石膏及其制备的磷石膏土壤调理剂为研究对象。这些地区是云南省重要的磷化工产业聚集区,其生产的磷石膏具有极强的代表性,能充分体现相关特征。具体提供单位及产地见下表 1。

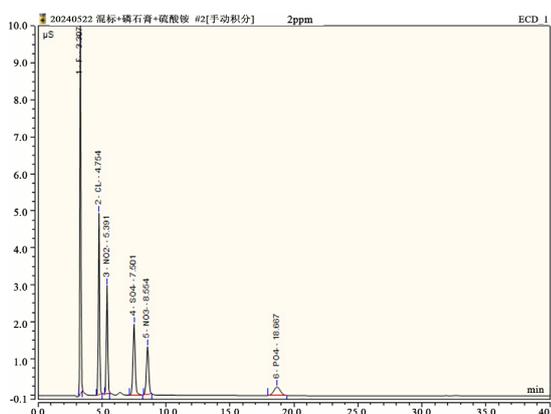
**Table 1.** Standard material providing unit and origin

**表 1.** 标准物质提供单位及产地

序号	提供单位	产地
1	云南磷化集团海口磷业有限公司	西山
2	云南禄丰勤攀磷化工有限公司	禄丰
3	云南磷化集团有限公司	晋宁
4	云南祥丰金麦化工有限公司	安宁
5	云南天安化工有限公司	安宁
6	云南弘祥化工有限公司	安宁
7	中化云龙有限公司	寻甸
8	云南三环中化化肥有限公司	安宁

### 2.2. 标准曲线的建立

针对磷石膏及制备的土壤调理剂中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$  这六种元素,分别建立了相应的分析方法。利用离子色谱对标准物质进行分离,通过多次实验测定不同浓度标准溶液的峰面积和峰高,进而绘制标准曲线。实验结果显示,各元素标准曲线的拟合度均在 0.999 及以上,表明在所选浓度范围内,离子浓度与峰面积或峰高之间呈现出良好的线性关系,能够满足分析要求。具体的标准曲线见图 1。



**Figure 1.** Six standard materials in phosphogypsum

**图 1.** 磷石膏中的六种标准物质

### 2.2.1. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 F<sup>-</sup> 标准曲线

磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 F<sup>-</sup> 标准曲线见表 2。

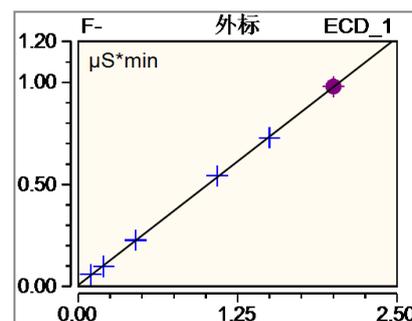
**Table 2.** Standard curve of F<sup>-</sup> in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

**表 2.** 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 F<sup>-</sup> 标准曲线

序号	名称	保留时间	峰面积	相对峰面积	峰高	相对峰高	样品量
		min	μS*min	%	μS	%	
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	
		F <sup>-</sup>					
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	3.31	0.981	36.34	10.788	48.86	2.0044
3	1.5 ppm	3.30	0.729	36.30	8.169	49.49	1.4857
4	1.0 ppm	3.30	0.542	37.03	5.948	49.29	1.1020
5	0.5 ppm	3.29	0.227	35.76	2.705	50.95	0.4534
6	0.2 ppm	3.30	0.098	34.54	1.125	48.96	0.1875
7	0.1 ppm	3.30	0.059	31.90	0.655	45.06	0.1072
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

名称	保留时间	峰面积	峰高	样品量
	min	μS*min	μS	
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	
	F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
2 ppm	3.31	0.981	10.788	2.0044
1.5 ppm	3.30	0.729	8.169	1.4857
1.0 ppm	3.30	0.542	5.948	1.1020
0.5 ppm	3.29	0.227	2.705	0.4534
0.2 ppm	3.30	0.098	1.125	0.1875
0.1 ppm	3.30	0.059	0.655	0.1072
平均值	3.301			
相对标准偏差	0.149 %			



### 2.2.2. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 Cl<sup>-</sup> 标准曲线

磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 Cl<sup>-</sup> 标准曲线见表 3。

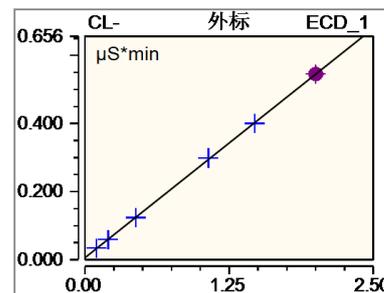
**Table 3.** Standard curve of Cl<sup>-</sup> in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

**表 3.** 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 Cl<sup>-</sup> 标准曲线

		min	μS*min	%	μS	%	ECD_1
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	
		CL <sup>-</sup>					
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	4.75	0.545	20.19	4.914	22.26	1.9998
3	1.5 ppm	4.75	0.400	19.93	3.637	22.04	1.4614
4	1.0 ppm	4.75	0.299	20.39	2.727	22.60	1.0845
5	0.5 ppm	4.75	0.124	19.49	1.138	21.43	0.4352
6	0.2 ppm	4.75	0.060	21.04	0.542	23.59	0.1971
7	0.1 ppm	4.75	0.034	18.43	0.322	22.14	0.1020
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

续表

名称	保留时间	峰面积	峰高	样品量
	min	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	$\mu\text{S}$	
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
	CL-	CL-	CL-	CL-
2 ppm	4.75	0.545	4.914	1.9998
1.5 ppm	4.75	0.400	3.637	1.4614
1.0 ppm	4.75	0.299	2.727	1.0845
0.5 ppm	4.75	0.124	1.138	0.4352
0.2 ppm	4.75	0.060	0.542	0.1971
0.1 ppm	4.75	0.034	0.322	0.1020
平均值	4.751			
相对标准偏差	0.054 %			



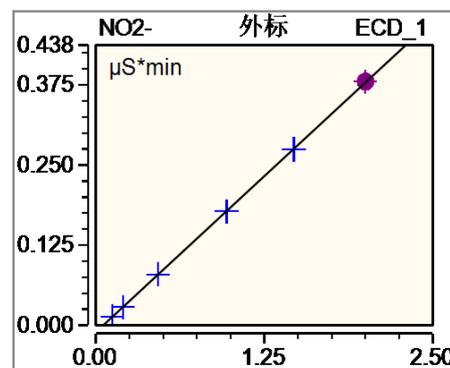
### 2.2.3. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 $\text{NO}_2^-$ 标准曲线

磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{NO}_2^-$  标准曲线见表 4。

Table 4. Standard curve of  $\text{NO}_2^-$  in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

表 4. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{NO}_2^-$  标准曲线

序号	名称	保留时间	峰面积	相对峰面积	峰高	相对峰高	样品量
		min	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	$\mu\text{S}$	%	
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
		$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	5.39	0.380	14.08	2.935	13.29	2.0064
3	1.5 ppm	5.39	0.274	13.67	2.132	12.91	1.4632
4	1.0 ppm	5.38	0.178	12.13	1.364	11.31	0.9664
5	0.5 ppm	5.38	0.079	12.48	0.626	11.79	0.4609
6	0.2 ppm	5.38	0.028	10.01	0.223	9.72	0.1997
7	0.1 ppm	5.38	0.013	7.33	0.109	7.49	0.1235
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
名称	保留时间	峰面积	峰高	样品量			
	min	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	$\mu\text{S}$				
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1			
	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$			
2 ppm	5.39	0.380	2.935	2.0064			
1.5 ppm	5.39	0.274	2.132	1.4632			
1.0 ppm	5.38	0.178	1.364	0.9664			
0.5 ppm	5.38	0.079	0.626	0.4609			
0.2 ppm	5.38	0.028	0.223	0.1997			
0.1 ppm	5.38	0.013	0.109	0.1235			
平均值	5.382						
相对标准偏差	0.110 %						



### 2.2.4. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 $\text{NO}_3^-$ 标准曲线

磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{NO}_3^-$  标准曲线见表 5。

**Table 5.** Standard curve of  $\text{NO}_3^-$  in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

**表 5.** 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{NO}_3^-$  标准曲线

序号	名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	相对峰面积 %	峰高 $\mu\text{S}$	相对峰高 %	样品量
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
		$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	7.50	0.388	14.38	1.923	8.71	1.9583
3	1.5 ppm	7.50	0.294	14.63	1.444	8.75	1.4424
4	1.0 ppm	7.50	0.230	15.68	1.180	9.78	1.0926
5	0.5 ppm	7.51	0.099	15.62	0.468	8.81	0.3799
6	0.2 ppm	7.51	0.054	19.04	0.252	10.99	0.1329
7	0.1 ppm	7.51	0.049	26.38	0.245	16.88	0.1039
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	峰高 $\mu\text{S}$	样品量
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{SO}_4^-$
2 ppm	7.50	0.388	1.923	1.9583
1.5 ppm	7.50	0.294	1.444	1.4424
1.0 ppm	7.50	0.230	1.180	1.0926
0.5 ppm	7.51	0.099	0.468	0.3799
0.2 ppm	7.51	0.054	0.252	0.1329
0.1 ppm	7.51	0.049	0.245	0.1039
平均值	7.508			
相对标准偏差	0.076 %			

### 2.2.5. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 $\text{SO}_4^-$ 标准曲线

磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{SO}_4^-$  标准曲线见表 6。

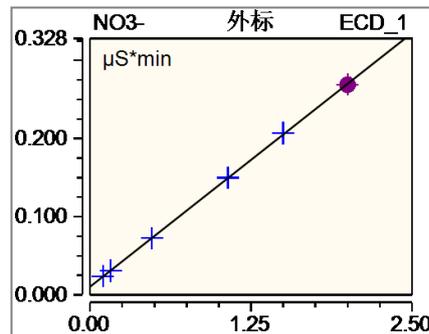
**Table 6.** Standard curve of  $\text{SO}_4^-$  in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

**表 6.** 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{SO}_4^-$  标准曲线

序号	名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	相对峰面积 %	峰高 $\mu\text{S}$	相对峰高 %	样品量
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
		$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	8.55	0.269	9.96	1.289	5.84	1.9902
3	1.5 ppm	8.55	0.207	10.30	0.954	5.78	1.5125
4	1.0 ppm	8.55	0.150	10.23	0.737	6.11	1.0723
5	0.5 ppm	8.55	0.073	11.45	0.319	6.01	0.4778
6	0.2 ppm	8.55	0.031	10.92	0.134	5.82	0.1560
7	0.1 ppm	8.55	0.024	12.93	0.112	7.72	0.1012
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

续表

名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	峰高 $\mu\text{S}$	样品量
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
2 ppm	8.55	0.269	1.289	1.9902
1.5 ppm	8.55	0.207	0.954	1.5125
1.0 ppm	8.55	0.150	0.737	1.0723
0.5 ppm	8.55	0.073	0.319	0.4778
0.2 ppm	8.55	0.031	0.134	0.1560
0.1 ppm	8.55	0.024	0.112	0.1012
平均值	8.552			
相对标准偏差	0.032%			



### 2.2.6. 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中 $\text{PO}_4^-$ 标准曲线

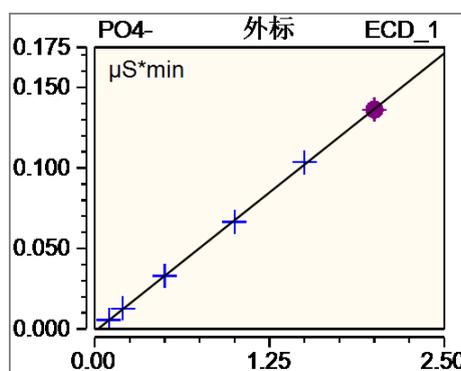
磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{PO}_4^-$  标准曲线见表 7。

**Table 7.** Standard curve of  $\text{PO}_4^-$  in phosphogypsum and phosphogypsum soil conditioner

**表 7.** 磷石膏及磷石膏土壤调理剂中  $\text{PO}_4^-$  标准曲线

序号	名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	相对峰面积 %	峰高 $\mu\text{S}$	相对峰高 %	样品量
		ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
		$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$
1	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	2 ppm	18.67	0.136	5.05	0.229	1.04	1.9931
3	1.5 ppm	18.68	0.104	5.16	0.171	1.04	1.5208
4	1.0 ppm	18.70	0.066	4.54	0.109	0.90	0.9824
5	0.5 ppm	18.76	0.033	5.20	0.054	1.02	0.4990
6	0.2 ppm	18.72	0.013	4.46	0.021	0.91	0.2035
7	0.1 ppm	18.75	0.006	3.02	0.010	0.71	0.1013
8	空白	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

名称	保留时间 min	峰面积 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	峰高 $\mu\text{S}$	样品量
	ECD_1	ECD_1	ECD_1	ECD_1
	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$	$\text{PO}_4^-$
2 ppm	18.67	0.136	0.229	1.9931
1.5 ppm	18.68	0.104	0.171	1.5208
1.0 ppm	18.70	0.066	0.109	0.9824
0.5 ppm	18.76	0.033	0.054	0.4990
0.2 ppm	18.72	0.013	0.021	0.2035
0.1 ppm	18.75	0.006	0.010	0.1013
平均值	18.714			
相对标准偏差	0.198%			



### 3. 样品的分析

#### 3.1. 分析方法

##### 3.1.1. 仪器设备

戴安 DIONEX ICS-1100 离子色谱仪；0.22  $\mu\text{m}$  水相针式滤膜(尼龙)；试剂：超纯水；淋洗液：戴安 Dionex EGCIIIKOH Serial No.23047086512。

##### 3.1.2. 色谱分析条件

色谱柱：Dionex IonPacTMAG11-HC 阴离子分析柱，4 \* 250 mm；前端接 Dionex IonPacTMAG11-HC 保护柱，4 \* 50 mm；抑制器：Dionex AERS 500 4 mm；钡型预处理柱：AnL Pre IC-Ba-1cc；钡离子过滤柱：Cleanert IC-Ba(规格：1cc 50/pkg)。

##### 3.1.3. 淋洗液

浓度为 20mmol/L 的 KOH 进行等度淋洗，流速 1.0 ml/min，进样量 25  $\mu\text{L}$ ，柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器为电导检测器(设置频率：5 Hz，自动归零，电导池温度：35 $^{\circ}\text{C}$ ，柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ )，分析时间 40 min。

##### 3.1.4. 超声波清洗器

超声频率 53 KHz，恒定温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

##### 3.1.5. 样品前处理

电子天平称取样品 0.1~0.2 g (精确至 0.0001 g)置于 50 mL 容量瓶中，加超纯水近 50 mL，然后超声 30 min，摇匀放置片刻，用超纯水定容至刻度，摇匀。取上清液 10 mL，过 0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜，待净化。

针对两种不同型号的钡离子过滤柱，均采用相同的样品前处理方式。具体操作如下：依次使用 1 cc、3cc、5cc 的 10 mL 超纯水对钡离子过滤柱进行活化处理，保持过滤液流速为 2 mL/min，放置 10 min，充分平衡后，取上述 10 mL 滤液，缓慢推入钡离子过滤柱，同时控制液体流速不超过 2 mL/min，弃去前 2~3 mL 滤液，将剩余的 6~7 mL 液体作为待测试样溶液留存。

在对比实验中发现，使用 1cc 过滤柱时，目标离子的色谱峰峰形尖锐，分离度良好，检测稳定性高；而 5cc 和 3cc 的过滤柱存在一些问题：一方面，其所需的样品量较大，而仪器所匹配的进样器容量为 10 mL，难以全面、充分地代表样本特性；另一方面，这两种规格的过滤柱易出现溶出污染现象，具体体现为色谱峰的峰形钝化，且偶尔会出现拖尾情况。经综合考量，最终选取型号规格为 AnL Pre IC-Ba-1cc 的钡型预处理柱，完成后续步骤对样品的分析。

#### 3.2. 仪器的分析条件

KOH 淋洗液等度 20 mmol/L 进行分析，分析时间 40 分钟，电流 50 mA，电压 1600 psi 可正常进样分析，控制背景电导率为 0.717  $\mu\text{S}$ ，恒定流速 1.00 ml/min。

#### 3.3. 样品分析

来源不同取具有代表性的 8 个磷石膏,2 个以此为来源制备的磷石膏土壤调理剂，作为本次课题的研究目标，分别按照上述 2.1.5 的步骤进行样品前处理，按照 2.2 的分析条件上机分析，完成对研究方法 3 回收率情况、4.1 标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)、4.2 精密度的分析。

### 4. 回收率情况

样品加标(0.5 ppm、1.0 ppm、5.0 ppm)，与前处理一致进行上机检测，根据正交试验要求，整理后得

到检出限如表 8 所示。

**Table 8.** Detection limit of samples

**表 8.** 样品检出限结果

目标物	检出限, mg/Kg
F <sup>-</sup>	0.1
Cl <sup>-</sup>	0.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1

## 5. 检测的精密度

### 5.1. 标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)

根据标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)的计算公式分别计算出磷石膏中六种元素时间和峰面积对应的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)。

### 5.2. 精密度

连续进样 7 针, 根据精密度的计算公式, 分别计算六种元素的时间精密度和峰面积精密度。

### 5.3. 具体分析

根据 4.1 标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)和 4.2 精密度的计算结果, 分析检测时间和峰面积的标准偏差、相对标准偏差和精密度, 如表 9 所示。

**Table 9.** Detection time standard deviation, relative standard deviation and precision

**表 9.** 检测时间的标准偏差、相对标准偏差和精密度

	保留时间			峰面积		
	标准偏差	相对标准偏差(%)	精密度	标准偏差	相对标准偏差(%)	精密度
F <sup>-</sup>	0.01	0.3	700	1.083	0.65	4.46
Cl <sup>-</sup>	0.01	0.21	500	0.02	0.61	5.06
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.02	0.37	350	0.003	1.75	4.34
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01	0.66	500	0.19	1.17	4.79
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.5	500	1.1	1.04	4.55
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.54	600	0.407	0.43	5.54

## 6. 结果与讨论

### 6.1. 标准曲线的线性关系

从实验结果可以看出, 各离子的标准曲线拟合度均达到 0.999 及以上, 表明在所选浓度范围内, 离子浓度与峰面积或峰高之间具有良好的线性关系。这为准确测定磷石膏样品中各水溶性有害元素的含量提供了可靠的定量依据。线性关系良好说明该离子色谱分析方法在该浓度区间内具有较高的准确性和可重

复性。

## 6.2. 检出限与回收率

通过加标回收实验得到的检出限结果显示,该方法对  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$  的检出限均为  $0.1\text{ mg/Kg}$ ,对  $NO_3^-$  的方法检出限为  $0.5\text{ mg/Kg}$ ,对  $SO_4^{2-}$  的方法检出限为  $1.0\text{ mg/Kg}$ 。较低的方法检出限表明该方法具有较高的灵敏度,能够检测出磷石膏中痕量的水溶性有害元素。同时,加标回收率实验结果表明,该方法在不同加标水平下均能获得较为满意的回收率,说明该方法准确可靠,能够满足磷石膏中水溶性有害元素分析的要求。

## 6.3. 精密度分析

从精密度数据可以看出,各离子保留时间的标准偏差较小,相对标准偏差也在可接受范围内,表明该方法具有较好的重复性和稳定性。峰面积的相对标准偏差和精密度数据也反映了仪器和分析方法在测定过程中的可靠性。对于不同离子,其精密度略有差异,这可能与离子的性质、色谱柱的分离效果以及仪器的响应特性等因素有关。总体而言,该离子色谱分析方法的精密度能够满足实际分析需求。

## 7. 结论

本研究成功建立了离子色谱分析方法,可准确、高效地测定磷石膏中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$  等多种水溶性有害元素的含量。在研究过程中,对钡离子过滤柱型号选择进行了深入优化。针对两种不同型号的钡离子过滤柱,采用相同的样品前处理方式,对比发现  $1\text{cc}$  过滤柱更适宜。 $5\text{cc}$  和  $3\text{cc}$  过滤柱所需样品量较大,与仅  $10\text{ ml}$  容量的仪器进样器不匹配,难以充分代表样本特性;且易出现溶出污染,导致色谱峰峰形不尖锐、偶有拖尾现象。从标准曲线的构建,到样品前处理步骤的精细设计,再到仪器分析参数的合理设置,每一步都经过反复试验与论证,确保了方法的科学性与可靠性。最终,该方法展现出良好的线性关系,各离子标准曲线拟合度均达到  $0.999$  及以上,这为精准定量分析提供了坚实的理论依据;同时具备较低的检出限,对  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$  的检出限低至  $0.1\text{ mg/Kg}$ ,对  $NO_3^-$  为  $0.5\text{ mg/Kg}$ ,对  $SO_4^{2-}$  为  $1.0\text{ mg/Kg}$ ,能够有效检测出磷石膏中痕量的有害元素;在精密度方面表现出色,各离子保留时间和峰面积的标准偏差和相对标准偏差较小,重复性和稳定性良好,完全能够满足实际分析的严苛需求。

在实际应用场景中,该方法为磷石膏土壤调理剂的质量控制和环境安全性评估提供了强有力的技术支撑[11]。通过精准测定磷石膏及磷石膏土壤调理剂中有害元素含量,可在生产环节严格把控产品质量,确保进入市场的土壤调理剂符合环保标准,避免因有害元素超标对土壤生态系统造成破坏。同时,在环境安全性评估方面,能为相关部门制定科学合理的政策法规提供准确的数据支持,助力评估磷石膏在土壤改良过程中对周边环境的潜在影响,有效减少可能引发的环境风险,保障生态环境安全[11]。

未来,该研究成果具有广阔的拓展空间。一方面,可进一步探究该方法在不同类型磷石膏及磷石膏土壤调理剂样品中的适用性。不同产地、不同生产工艺产生的磷石膏,其成分和性质存在差异,研究该方法在这些复杂多样的样品中的应用效果,有助于将其推广至更广泛的磷石膏及磷石膏土壤调理剂资源分析中,提高方法的通用性。另一方面,挖掘该方法对更多有害元素的检测能力具有重要意义。随着环境监测要求的不断提高,磷石膏及磷石膏土壤调理剂中可能存在的其他潜在有害元素需要被关注和检测,拓展检测元素种类,能够更全面地评估磷石膏及磷石膏土壤调理剂的环境影响,完善磷石膏及磷石膏土壤调理剂分析技术体系。这不仅有助于推动我省磷石膏的消纳处置利用,实现资源的高效循环利用,促进磷化工产业的健康可持续发展,还能为工业固体废渣成分检测方法的研究提供宝贵的经验和借鉴,在资源综合利用和环境保护领域发挥更大的价值[13]。

## 基金项目

《云南磷石膏土壤调理剂可利用元素的分析方法研究及效果评价》(2024YSJK02); 《磷石膏中 13 种水溶性有害物质检测技术的研究》(2022YSJK07)。

## 参考文献

- [1] 邢安安, 苗俊艳, 刘欣雨, 等. 磷石膏应用现状和热点趋势的文献计量学分析[J]. 应用化工, 2025, 54(2): 506-515, 526.
- [2] 姜国庆, 田华, 高璐阳. 工业固废磷石膏综合治理现状及对策[J]. 云南化工, 2024, 51(7): 4-7.
- [3] 张茹, 李艳军, 刘杰, 等. 磷石膏的综合利用及有害元素处理方法[J]. 矿产保护与利用, 2015(2): 50-54.
- [4] 朱雪千. 四川某磷石膏堆场磷、氟浸出规律及磷在地下水中迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- [5] 董春雨, 张好, 钟雄, 等. 云南磷石膏堆存对区域水环境的影响研究[J]. 中国农学通报, 2022, 38(27): 26-34.
- [6] 于畅. 利用磷石膏制备土壤调理剂工艺技术研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南农业大学, 2022.
- [7] 姜晓琳, 肖永丰, 刘汇东. 土壤调理剂的研究与应用进展[J]. 环境生态学, 2024, 6(8): 105-109.
- [8] 刘昱成, 周洪印, 杨德剑, 等. 磷化工固废改性造地土壤的水环境效应研究[J/OL]. 环境工程: 1-17. [https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N2LrlypoGYX40i2-B8GiQcPhS4BoS9qSmlmtdwKreO3vSbmWLL\\_Vj3zz47\\_oMTcgA82QIUM-iN-BbytdlukHKQJkna0wmqi38mLntmp0xH8o9y\\_QebWvyiuu6PM6rcRDz9Xc9u9LQ-bE6YN-bcXI9dIP5QQYktfJDNp1qp0ApJUUtVzW0nVqtMg==&uniplatform=NZKPT&language=CHS](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N2LrlypoGYX40i2-B8GiQcPhS4BoS9qSmlmtdwKreO3vSbmWLL_Vj3zz47_oMTcgA82QIUM-iN-BbytdlukHKQJkna0wmqi38mLntmp0xH8o9y_QebWvyiuu6PM6rcRDz9Xc9u9LQ-bE6YN-bcXI9dIP5QQYktfJDNp1qp0ApJUUtVzW0nVqtMg==&uniplatform=NZKPT&language=CHS), 2025-04-14.
- [9] 王要芳, 荚俊飞, 曾明志, 等. 改性磷石膏对小白菜生长及根区土壤理化特性的影响[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(3): 107-113.
- [10] 王少杰, 李虹颖, 史梦玲, 等. 不同碳源配施磷石膏对设施次生盐渍化土壤的修复效果及小白菜生长的影响[J]. 肥料与健康, 2024, 51(6): 103-110.
- [11] 刘慧. 环境监测中离子色谱法的应用分析[J]. 清洗世界, 2025, 41(3): 32-34.
- [12] 王先桥, 胡祥松, 徐菲, 等. 离子色谱法测定磷石膏中水溶性氟离子和氯离子[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 69-71.
- [13] 刘恒博, 姚勤英, 郭卫广, 等. 一般工业固体废物回填环境风险评估方法研究: 以某矿坑磷石膏回填为例[J/OL]. 环境工程学报: 1-20. [https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N2LrlypoGYW-jKC\\_itDW823smH8LE20IoV426BRZRHX-EgBGtffkm0tOEWW3gR8zPhYKnFirUS85W1cLFNFNXluB-aByjUDW4HxkrDR\\_MT4EPH1TMam5Ihuq72EkTW8Ka2UHv6ZI-mPlh-NVXOYz2fp5HNaVW-cAA9xGgt\\_NaKG7ita14MtTwcuYQ==&uniplatform=NZKPT&language=CHS](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N2LrlypoGYW-jKC_itDW823smH8LE20IoV426BRZRHX-EgBGtffkm0tOEWW3gR8zPhYKnFirUS85W1cLFNFNXluB-aByjUDW4HxkrDR_MT4EPH1TMam5Ihuq72EkTW8Ka2UHv6ZI-mPlh-NVXOYz2fp5HNaVW-cAA9xGgt_NaKG7ita14MtTwcuYQ==&uniplatform=NZKPT&language=CHS), 2025-04-14.