

离子色谱法测定肥料级硫酸铵中 3 种阴离子

张永梅

(重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123)

摘要: 本研究成功开发了一种离子色谱法, 用于检测肥料级硫酸铵中的氟离子、氯离子和硫氰根离子。由于样品中高浓度的硫酸根离子会对检测结果产生干扰, 我们采用 SPEIC-Ba 离子小柱对样品进行了纯化处理。随后, 利用 SH-AP-1 (5.5 μm , 4.0 $\times$ 250mm) 色谱柱进行分离, 并通过电导检测器进行检测, 采用外标法进行定量分析。在方法开发过程中, 我们重点优化了 Ba 柱的选择、色谱柱的选择以及样品的前处理, 通过对方法的线性范围、检出限、定量限、准确度和精密度等关键指标进行系统评估, 所有指标均达到预期标准。本研究所建立的方法为肥料级硫酸铵中氟离子、氯离子和硫氰根离子的监测提供了可靠的技术支持, 对于保证肥料产品质量和安全具有重要意义。

关键词: 肥料级硫酸铵; 阴离子; 离子色谱法

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** B

Ion chromatography method for the determination of three anions in fertilizer-grade ammonium sulfate

ZHANG Yongmei

(Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123)

Abstract: This study successfully developed an ion chromatography method for the detection of fluoride ions, chloride ions, and thiocyanate ions in fertilizer-grade ammonium sulfate. Due to the interference caused by the high concentration of sulfate ions in the sample on the detection results, we used SPEIC-Ba ion columns to purify the sample. Subsequently, the SH-AP-1 (5.5 μm , 4.0 $\times$ 250mm) chromatographic column was used for separation, and the conductivity detector was used for detection, with external standard method for quantitative analysis. During the method development process, we focused on optimizing the selection of Ba columns, the selection of chromatographic columns, and sample pretreatment. By systematically evaluating key indicators such as the linear range, detection limit, quantitation limit, accuracy, and precision of the method, all indicators met the expected standards. The method established in this study provides reliable technical support for the monitoring of fluoride ions, chloride ions, and thiocyanate ions in fertilizer-grade ammonium sulfate, which is of great significance for ensuring the quality and safety of fertilizer products.

Keywords: fertilizer-grade ammonium sulfate; anion; Ion Chromatography

肥料级硫酸铵 (Fertilizer grade ammonium sulphate) 是一种白色斜方晶系结晶, 易溶于水, 主要用作农业上的氮肥, 是一种生物性肥料^[1]。硫酸铵可以用作基肥、追肥和种肥, 除此之外, 在医药行业用作制酶的发酵氮源, 在纺织业中用作染色印花助剂, 以及用于啤酒酿造等^[2-3]。硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 本身是一种含氮肥料, 通常不含有氟离子 (F^-)、氯离子 (Cl^-) 和硫氰根 (SCN^-)。然而, 在生产过程中或由于杂质的存在, 这些离子可能会出现硫酸铵中。研究表明, 氟化物摄入过量可能会引发氟中毒, 极端情况下可导致骨骼畸形和肾脏损害^[4]; 同样, Cl^- 的过量摄入可能会加重肾脏负担, 进而影响肾功能^[5]; SCN^- 在体内的累积则可能干扰细胞代谢, 并引发甲状腺功能减退^[6]。鉴于此, 对硫酸铵中的 F^- 、 Cl^- 和 SCN^- 含量进行严格监测, 是确保这些物质含量符合安全标准, 从而保障公众健康的重要措施。

目前 F^- 、 Cl^- 和 SCN^- 含量的检测方法主要有: 离子选择电极法 (Ion-Selective Electrode; ISE)^[7]、分光光度法 (Spectrophotometry)^[8]、高效液相色谱法 (High-Performance Liquid Chromatography; HPLC)^[9]、离子色谱法 (Ion Chromatography; IC)^[10]。ISE 和分光光度法的灵敏度较低, 不适合于低浓度样品的精确检测, 并且容易受到其他离子的干扰; HPLC 和 IC 具有高分辨率和高选择性, 然而, 针对硫酸铵这种基质复杂的样品, HPLC 分析可能受到基质干扰。IC 则因其更强的专一性和色谱柱广泛的 pH 适用范围, 不易受到样品基质的干扰。鉴于此, 本研究决定采用 IC 技术来检测肥料级硫酸铵中的 F^- 、 Cl^- 和 SCN^- 含量。

本文参考标准 GB/T 29400 《化肥中微量阴离子 离子色谱法》^[11], 对比分析了不同厂商的钨柱在前处理过程中对 F^- 、 Cl^- 和 SCN^- 检测的影响, 并成功建立了一种同时测定这三种阴离子的离子色谱法。该方法前处理简单、灵敏度高, 准确度好, 本研究成果为硫酸铵中 F^- 、 Cl^- 和 SCN^- 的监测提供了可靠的技术支撑, 并确保硫酸铵产品质量提供了重要的参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

青岛盛瀚色谱技术有限公司 CIC-D120+离子色谱系统; 电子天平 (SQP/Quintix224-1CN, 德国赛多利斯公司); 阴离子抑制器; KOH 溶液自动生成器。仪器设备见图 1。

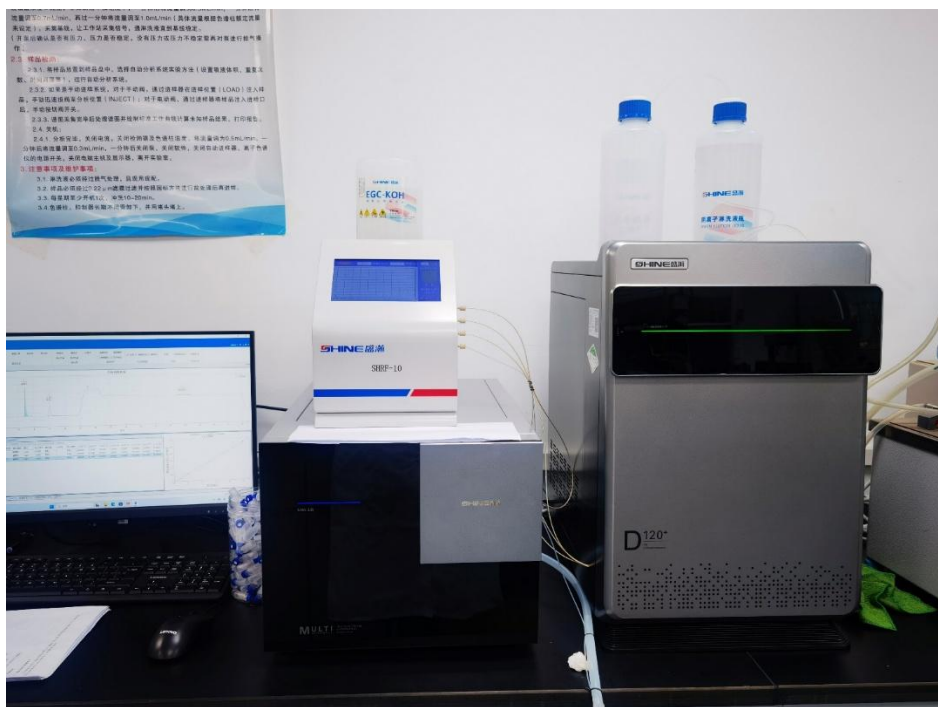


图 1 设备图

Fig.1 Diagram of the device.

F⁻ (批号: B24100267; 1000 μg/mL) 和 Cl⁻ (批号: B24110160; 1000 μg/mL) 购于国坛墨质科技股份有限公司; SCN⁻ (批号: 2024091294; 1000 μg/mL) 购于北方伟业计量集团有限公司, IC-Guard Ba 离子小柱 (编码: SBEQ-IC0810-Ba-50; 批号: D527386; A) 购于上海安谱有限公司; SPEIC- Ba (B) 购于青岛盛瀚色谱技术有限公司; 直径 25 mm 的针式过滤器和 0.22 μm 微孔水系滤膜购于日本岛津有限公司; 实验用水为超纯水。

样品: 肥料级硫酸铵购于山东兴达化工有限公司。

1.2 标准溶液的配制

移取 10.0 mL 1.1 节中质量浓度为 1000 mg/L 的 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻标准溶液至 100 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 得到浓度为 100 mg/L 的混合标准溶液。然后按照表 1 配制各离子的系列标准工作液。

表 1 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻标准曲线浓度

Tab.1 The standard curve concentrations of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

No	Compound	1	2	3	4	5
				mg/L		
1	F ⁻	0	0.1	1.0	5.0	20
2	Cl ⁻	0	0.1	1.0	10	50
3	SCN ⁻	0	0.5	1.0	5.0	20

1.3 样品前处理

称取质量为 0.1 g 的样品（精确到 0.0002g）置于 50mL 容量瓶中，加水定容至 50 mL，摇匀，放置片刻。取上清液 12 mL，过 0.22 μm 水相滤膜，作为待净化溶液，取 1 mL 作为待测试样溶液 1。用 40 mL 超纯水在流速不超过 3 mL/min 下活化钡离子过滤柱，放置 10min 等待钡离子过滤柱充分平衡，取待净化溶液，在流速为 0.9 mL/min 下通过钡离子过滤柱，弃去前 8mL，剩余 2mL 液体为待测试样溶液 2。

1.4 仪器条件

色谱柱：SH-AP-1（5.5 μm, 4.0 × 250mm）；淋洗液：氢氧化钾（KOH）溶液；淋洗液流速：0.7 mL/min；色谱柱温度：35 ℃；抑制电流：90 mA；进样体积：25 μL；洗脱方式：梯度洗脱；梯度洗脱程序：0~8 min，15 mmol/L KOH；8~8.1 min，15 mmol/L ~ 35 mmol/L KOH；8.1~30 min，35 mmol/L KOH；30~30.1 min，35 mmol/L ~15 mmol/L KOH；30.1~35 min，15 mmol/L KOH。

同样的仪器条件，在 7.5 min 后切换至废液，不经过抑制器。

1.5 计算公式

Cl⁻含量(w)，数值以%表示，按如下公式计算：

$$w = \frac{(C_1 - C_0)}{m} \times \frac{50}{10000} \times f$$

F⁻和 SCN⁻含量(w)，数值以 mg/kg 表示，按如下公式计算：

$$w = \frac{(C_1 - C_0)}{m} \times 50 \times f$$

式中：

C₁--仪器给出的试样溶液中 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

C₀--仪器给出的空白溶液中 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m--样品质量，单位为克(g)；

50--制备试样溶液所用容量瓶体积，单位为毫升(mL)；

f--稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的优化

色谱柱是目标物分离和峰形的关键因素。本文考察了色谱柱 Dionex IonPac™ AS11-HC RFIC™（4 mm x 250 mm）和 SH-AP-1（5.5 μm, 4.0×250mm）对目标物分离效果的影响。实验结果发现，在色谱柱 Dionex IonPac™ AS11-HC RFIC™（4 mm x 250 mm）上，SCN⁻峰拖尾，F⁻和 Cl⁻均有较好的分离效果和峰形；在色谱柱 SH-AP-1（5.5 μm, 4.0×250mm）上，F⁻、Cl⁻、SCN⁻均具有较好的分离效果和峰形（见图2）。综上，选择 SH-AP-1（5.5 μm, 4.0×250mm）对硫酸铵中的 F⁻、Cl⁻、SCN⁻进行分离。F⁻、Cl⁻、SCN⁻均在该仪器条件下的保留时间分别为 4.93、8.10、25.74 min。

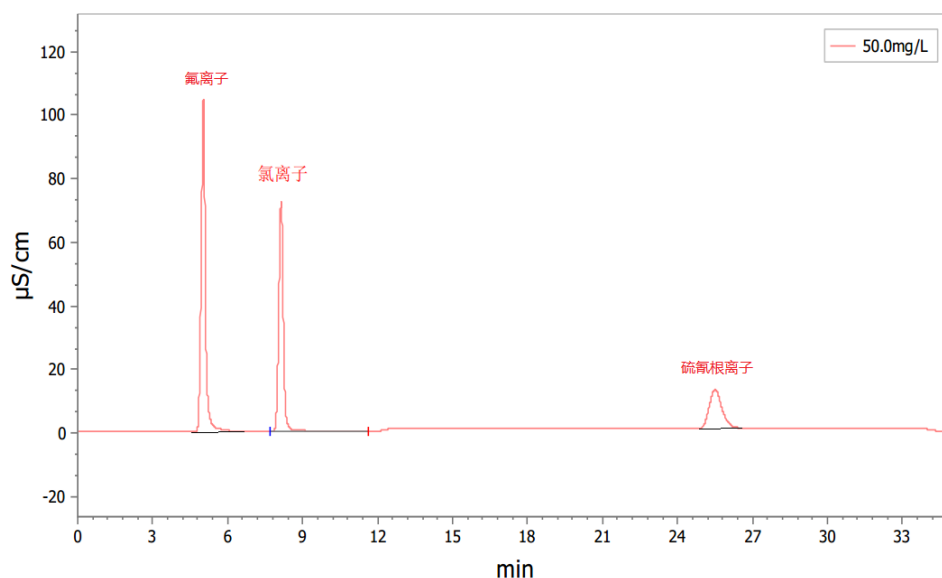


图 2 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻-色谱图
Fig.2 Chromatogram of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

2.2 钡柱的优化

硫酸铵样品中的硫酸根可能对目标化合物的检测造成干扰。使用 Ba 柱可以有效移除样品中的过量硫酸根，然而，不同生产商的 Ba 柱在去除效率上存在差异。此外，需注意在硫酸根去除过程中，是否会对目标化合物的回收率产生不利影响。实验对安谱与盛翰两家厂商提供的钡柱在硫酸根去除效果及对目标化合物回收率的影响进行了比较研究。

1) 钡柱的去除效率

按照 1.3 节样品前处理步骤对样品进行前处理，平行制样 6 份。然后按如下公式计算硫酸根的去除效率：

$$RE(\%) = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100$$

式中：

A_1 —样品经 Ba 柱时硫酸根峰面积；

A_0 —样品未经 Ba 柱时硫酸根峰面积。

表 2 不同厂家 Ba 柱对硫酸根的去除效率

Tab.1 The removal efficiency of sulfate ions by Ba columns from different manufacturers .

Manufacturer	Peak area		Removal efficiency (%)	RSD (%)
	Blank sample	Sample (n=6)		
A	1400	823	41.2	1.5
B		85	93.9	1.8

表 2 实验结果显示，生产商安谱的 Ba 柱对硫酸根去除效率为 41.2%，生产商盛翰的 Ba 柱对硫酸根去除效率为 93.9%，相对标准偏差为 1.5% ~ 1.8%，生产商盛翰的 Ba 柱对硫酸根具有更好的去处效率。

2) 钡柱对目标物的回收率

在硫酸铵样品基质中，加入 0.5 mL 浓度为 100 mg/L 的混合标准溶液，按照 1.3 节样品前处理步骤进行形处理，平行制样 3 份。实验结果见表 3，实验结果显示，生产商盛翰和安谱的 Ba 柱对 F⁻均有一定的吸附作用，回收率仅为 20.4%~24.4%；生产商盛翰和安谱的 Ba 柱对 Cl⁻均有较好的回收率，回收率为 109.5%~111.9%；生产商盛翰的 Ba 柱对 Cl⁻有较好的回收率，回收率为 102.9%，生产商安谱的 Ba 柱对 Cl⁻的回收率较大，回收率为 161.6%；相对标准偏差为 1.9% ~ 6.4%。综合以上数据，后续实验选择生产商盛翰的 Ba 柱对硫酸铵的样品中的硫酸根进行去除和样品中 Cl⁻和 SCN⁻的检测。

表 3 不同厂家 Ba 柱对 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻的回收率 (n=3)

Tab.1 The recovery rates of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻ by Ba columns from different manufacturers.

Compound	Blank mg/L	Spiked mg/L	Average concentration/ mg/L		RSD (%)		Recovery (%)	
			A	B	A	B	A	B
F ⁻	0		0.2444	0.2041	1.9	3.2	24.4	20.4
Cl ⁻	1.5493	1.0	2.5782	3.2437	5.6	2.6	102.9	109.5
SCN ⁻	0		1.0948	1.1191	4.2	6.4	161.6	111.9

2.3 前处理的优化

根据 2.2 部分实验结果显示，不同厂商的钡柱对 F⁻的回收率仅为 20.4% ~ 24.4%，这表明需要对氟离子的前处理步骤进行优化。从图 3 的样品加标色谱图可以看出，硫酸根离子的峰出现在 F⁻之后。如果样品未经过 Ba 柱处理，样品中大量的硫酸根离子会影响 SCN⁻的峰形和回收率，并且过多的硫酸根离子还可能对抑制器产生不利影响。为了提高氟离子的回收率并保护抑制器，我们决定将样品直接注入色谱柱，并在注入后按照第 1.4 节所述的仪器条件在 7.5 min 切换至废液。

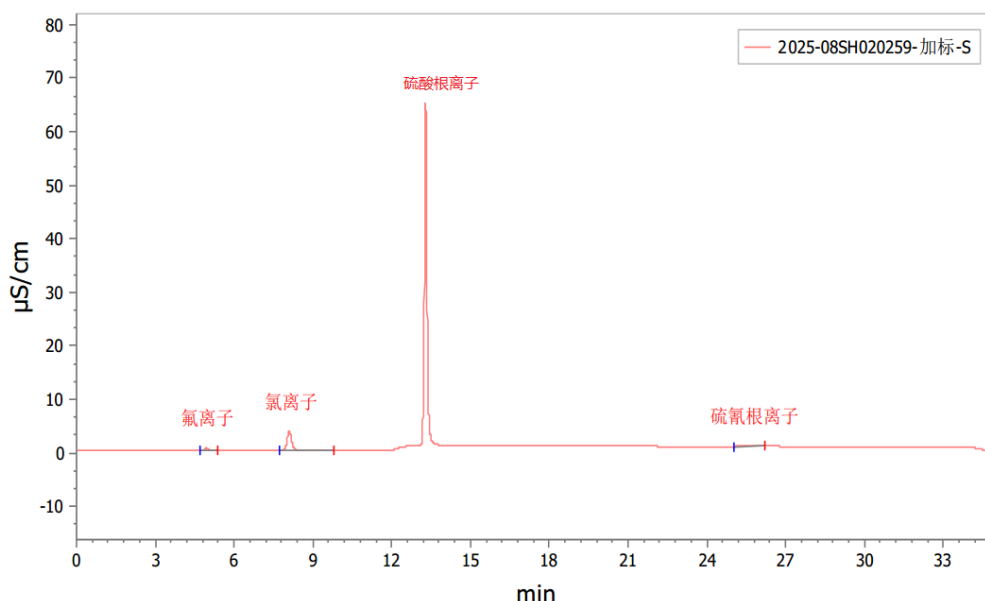


图 3 经过生产商盛翰 Ba 柱处理后 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻样品加标色谱图

Fig.3 After treatment with the manufacturer Shenghan Ba column, the spiked chromatograms of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

按照以上的思路，在硫酸铵样品基质中，加入 0.5 mL 浓度为 100 mg/L 的混合标准溶液，按照 1.3 节样品前处理步骤得到测试样溶液 1，平行制样 3 份，考察样品未经 Ba 柱 F⁻ 的回收率。实验结果显示（表 4），F⁻在未经 Ba 柱处理后的回收率为 97.0%，相对标准偏差为 2.1%，在未经 Ba 柱 F⁻的回收率满足要求。后续 F⁻的检测不经 Ba 柱处理，直接将测试样溶液 1 注入后按照第 1.4 节所述的仪器条件在 7.5 min 后切换至废液。

表 4 未经 Ba 柱处理 F⁻的回收率 (n=3)

Tab.4 Recovery rate of F⁻ without Ba column treatment.

Compound	Blank mg/L	Spiked mg/L	Average concentration/ mg/L	RSD (%)	Recovery (%)
F ⁻	0	1.0	0.9704	2.1	97.0

2.4 线性和定量限

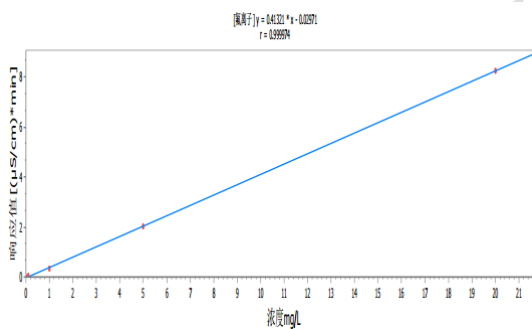
在硫酸铵样品基质中添加不同浓度的标准溶液，作为定量限溶液。按 1.4 节仪器条件将 1.2 节的系列标准工作溶液和定量限溶液进行测试，记录峰面积，其中 F⁻的定量限溶液为试样溶液 1，Cl⁻、SCN⁻为试样溶液 2，以 3 种阴离子的峰面积(y)对浓度(x, mg/L)，进行线性回归（见图 3）。以 3 种阴离子的信噪比评价定量限（S/N≥10），然后根据 1.5 节计算公式得到对应的方法定量限（表 5）。线性关系和定量限结果显示，3 种阴离子的线性相关系数均不低于 0.999，F⁻、Cl⁻、SCN⁻的定量限分别为 50.0 mg/kg、0.00500%、250 mg/kg。F⁻、Cl⁻、SCN⁻的线性图见图 4。

表 5 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻的线性关系和定量限

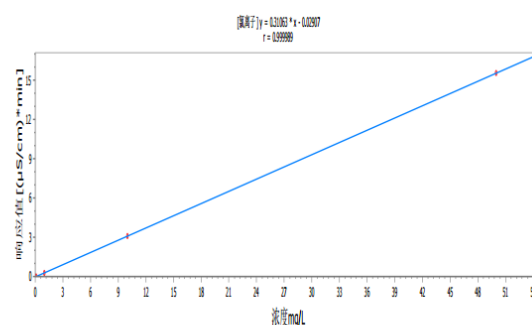
Tab.5 The linear relationship and limit of quantitation for F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

Compound	Liner range/(mg/L)	R	LOQ
F ⁻	0 ~ 20	0.99997	50.0 mg/kg
Cl ⁻	0 ~ 50	0.99998	0.00500%
SCN ⁻	0 ~ 20	0.99929	250 mg/kg

定量方法:外标法
响应基础:峰面积
峰类型:目标
拟合类型:线性
原点方式:忽略原点
权重方法:无
方程式: $y = 0.41321 * x - 0.02971$
相关系数: $r = 0.999974$



定量方法:外标法
响应基础:峰面积
峰类型:目标
拟合类型:线性
原点方式:忽略原点
权重方法:无
方程式: $y = 0.31063 * x - 0.02907$
相关系数: $r = 0.999989$



定量方法:外标法
响应基础:峰面积
峰类型:目标
拟合类型:线性
原点方式:忽略原点
权重方法:无
方程式: $y = 0.11428 * x - 0.05003$
相关系数: $r = 0.999294$

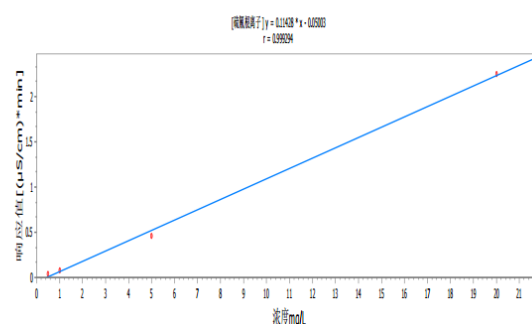


图 4 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻线性图

Fig.3 Linear Graph of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

2.5 准确度

准确度指用所建立方法测定的结果与真实值或参比值的接近的程度,用回收率(%)表示。参考标准 GB/T 535-2020 《肥料级硫酸铵》^[12]和 2.4 节确定的方法定量限,按照 1.3 节中的样品前处理方法,在硫酸铵基质中分别添加 3 个浓度(LOQ、限度、2 倍限度)水平的混合对照品溶液,每个浓度平行配制 6 份,同时配制硫酸铵空白溶液,上仪器测定,其中 F⁻的准确度溶液为试样溶液 1, Cl⁻、SCN⁻为试样溶液 2,记录色谱图,计算加标溶液中的回收

率和 RSD ($n=6$)，结果如 5 所示，F⁻、Cl⁻、SCN⁻ 3 个浓度水平的加标回收率为 82.6%~105.5%，RSD 为 1.6%~5.7%，满足相关要求。

表 5 F⁻、Cl⁻和 SCN⁻的准确度和精密度 ($n=6$)

Tab.5 Recoveries and RSDs of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻.

Compound	Spiked	Sample Background	RSD/%	Recovery/%					
				1	2	3	4	5	6
F ⁻	50.0 mg/kg	ND	3.8	99.2	93.4	95.3	96.3	102.3	102.5
	500 mg/kg		5.4	94.5	88.2	93.2	95.7	98.7	103.5
	1000 mg/kg		5.7	98.6	92.3	91.5	88.9	82.6	89.7
Cl ⁻	0.00500%	0.0677%	5.5	102.3	103.4	105.3	94.3	92.5	104.2
	1.00%		3.0	94.2	91.5	93.1	97.3	92.8	88.9
	2.00%		5.1	99.7	93.1	94.3	95.6	102.8	105.5
SCN ⁻	250 mg/kg	ND	1.6	98.2	96.4	97.1	98.2	99.3	100.8
	1000.mg/kg		2.6	97.2	96.5	95.9	98.3	102.0	101.5
	2000.mg/kg		4.3	98.3	99.7	94.3	96.5	92.3	88.7

注：ND 表示未检出。

2.5 样品检测

按照 1.3 节中的样品前处理方法，通过对 10 个批次的硫酸铵样品进行严格的前处理和精确的检测，每个样品平行处理 2 份并取平均值，有效减少了随机误差，提高了检测结果的可靠性。通过仪器工作站计算得到供试品溶液中各待测物的浓度，代入 1.5 节计算公式得到样品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻的含量，结果见表 6。实验结果显示，10 个样品批次中，F⁻和 SCN⁻均未超过定量限，Cl⁻的含量为 0.0677%~0.322%，但均未超过标准要求限量值。证明这 10 个批次样品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻满足标准相关要求。

表 6 硫酸铵样品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻的含量

Tab.6 Content of F⁻, Cl⁻, and SCN⁻ in ammonium sulfate samples.

Batch	Content		
	F(mg/kg)	Cl(%)	SCN ⁻ (mg/kg)
A	ND	0.0679	ND
B	ND	0.0677	ND
C	ND	0.0789	ND
D	ND	0.322	ND
E	ND	0.156	ND
F	ND	0.0897	ND
G	ND	0.236	ND
H	ND	0.259	ND
I	ND	0.0987	ND

Batch	Content		
	F ⁻ (mg/kg)	Cl ⁻ (%)	SCN ⁻ (mg/kg)
J	ND	0.189	ND

注：ND 表示未检出。

3 结论

本研究基于离子色谱法的检测技术，通过对色谱柱的优化、钡柱的选择、以及前处理方法的确定，建立了肥料级硫酸铵样品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻ 3 种阴离子同时检测的检测方法，可以用于准确测定肥料级硫酸铵中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻ 的含量。方法的线性、定量限、准确性等关键性能指标，符合相关标准要求。在实际样品检测中，检测样品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻ 均未超标限量要求。但是本方法对硫酸铵样品的检测有限，不能反应整个市场肥料级硫酸铵样品中的实际情况，能够为为肥料级硫酸铵产品中 F⁻、Cl⁻、SCN⁻ 含量的监控提供了有效的技术手段，对于提高产品的质量具有重要意义，也为相关行业标准的制定和产品质量监管提供了科学依据。

参考文献

- [1] 董馨宇,闫双堆,闫秋艳,等.新型硫酸铵肥料对土壤团聚体碳、氮含量及玉米产量的影响[J].中国农业大学学报,2023,28(05):61-71.
- [2] 马东飞.肥料级硫酸铵中总氮含量测定方法改进[J].中国石油和化工标准与质量,2024,44(23):49-51.
- [3] 刘越.三种增效硫酸铵肥料的氮素淋溶特性及对玉米生长发育的影响[D].山西农业大学,2022.
- [4] 李箫宁,马娇,余波,等.某污水处理厂光伏废水除氟试验研究[J].工业用水与废水,2025,56(01):47-51+70.
- [5] 詹良通,赵润泽,吴林波,等.平原型固废填埋场地下水污染物迁移距离估算[J/OL].安全与环境学报,1-11[2025-03-19].
- [6] 刘晶.地表水中重金属污染监测技术[J].科技创新,2024,(07):1-4.
- [7] 陈魏,王家珍,张及亮,等.离子选择性电极法测定工业碳酸钠中氯化物的研究[J].化工管理,2023,(22):1-3.
- [8] 戴培勤,耿庆涛,于海燕.分光光度法测定水中氟离子的优化[J].化学分析计量,2022,31(04):69-72.
- [9] 陈小聪,刘珈伶,段玉林,等.高效液相色谱法测定茶叶中的氟含量[J].中国食物与营

养,2017,23(07):10-12.

[10] 李耿敏,黄春龙.离子色谱法同时测定水中氯化物、氟离子、溴化物等多种阴离子方法研究[J].现代食品,2023, 29(16):188-191.

[11] 全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. 化肥中微量阴离子 离子色谱法:GB/T 29400[S].北京:中国标准出版社,2012.

[12] 全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会.肥料级硫酸铵:GB/T 535-2020[S].北京:中国标准出版社,2012.