

《活性炭中磷元素含量的测定》

标准制订编制说明

修订单位：南京林业大学

修订负责人：左宋林

联系电话：025-85428840

呈报日期：2025 年 4 月 8 日

《活性炭中磷元素含量的测定》

标准制订编制说明

2025 年 4 月 8 日

一、编制工作简况

1. 任务来源

“十四五”国家重点研发计划课题“杉木剩余物高效提取精油联产活性炭清洁生产示范（2023YFD2201601）”研究计划内容。该标准为企业标准，负责制定单位是南京林业大学，由福建省芝星炭业股份有限公司发布。项目执行期为 2023 年 11 月～2025 年 5 月。

2. 承担单位

项目承担单位是重点研发计划课题“杉木剩余物高效提取精油联产活性炭清洁生产示范（2023YFD2201601）”承担单位南京林业大学。南京林业大学是我国的主要活性炭研究单位，已从事活性炭的研究、开发和教学工作四十多年，具有坚实的理论基础和丰富的实践经验，和活性炭产业企业建立了广泛的联系，为标准的制定提供了保障。本标准的负责人是全国林产化工标委会委员，本标准的负责人团队具有近 30 年的活性炭研究开发和标准制定经验。

3. 标准制订的意义

磷酸活化法生产的活性炭含有少量的磷元素，磷元素通常通过化学键与炭结合，形成了含磷表面基团，它们显著影响活性炭的表面化学性质，从而影响其性能。另一方面，在磷酸活化生产过程中，残留在活性炭中的磷酸也是活性炭中磷的来源。因此，活性炭中磷元素含量不仅与活性炭表面化学性质和应用性能有关，而且也有生产过程中回收和漂洗等工艺技术有关。活性炭中的磷元素含量是评价磷酸法活性炭及其生产工艺的重要指标。对于磷酸法的生产过程与磷酸法活性炭的应用，制定活性炭磷元素含量的测试标准非常急迫，对于进一步规范磷酸法活性炭的品质具有重要意义。

4. 主要工作过程

承担本项目的标准制订小组在制订本项标准草案过程中,认真学习了国家关于标准化工作的相关新政策和法规,广泛查阅了相关标准技术资料,系统地开展了磷酸法活性炭的磷含量测试方法研究工作。根据本标准制定负责人在磷酸活化法生产活性炭方面积累的坚实理论和实践经验,提出了磷酸法活性炭中可溶性和不可溶性含磷两种组分的概念;研究了活性炭中可溶性含磷组分的提取方法,并优化了提取条件;确定了为测试不可溶性含磷组分的磷元素含量而采用活性炭消解方法,并确定了消解液和消解条件;对比确定了溶液中磷元素含量的测试方法和测试步骤、条件等;并确定了使用方法的浓度检测范围。

在上述研究结果基础上制定了工作方案,按照中华人民共和国国家标准 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第一部分:标准化文件的结构和起草规则》,制订了活性炭中磷含量的测试方法。然后,收集了全国主要磷酸活化法生产企业的磷酸法活性炭 17 个样品,全面测试了这些商业磷酸法活性炭样品的不可溶性含磷组分和可溶性含磷组分的磷元素含量;同时,利用本制定的活性炭中磷元素含量测试方法分析评价了相关企业活性炭生产过程中磷酸的回收和漂洗过程效果。在此基础上,进一步修改完善了本标准文件。

5. 主要研究内容和结果

6. 主要起草人及其所做的工作

左宋林,教授,本项目主持人和标准草案主要起草人,负责项目的申报立项,工作方案的制定,技术调研,验证,标准草案及其编制说明的起草、修改等工作。

王珊珊,副教授,本项标准主要起草人,参加起草标准草案,制定工作方案,完成技术调研,以及标准草案及其编制说明的起草、修改等工作。

李冰颖,研究生,标准资料收集,参加标准研究,技术参数的验证,标准草案及其编制说明的起草等工作。

魏安国,福建省芝星炭业股份有限公司董事长,参加标准研究,技术参数的验证,标准草案的起草等工作。

二、编制原则与主要内容

本标准规定了磷酸法活性炭中磷元素含量测试的定义、测试原理、技术要求、试验方法和步骤、磷元素含量的计算方法。

1. 标准修订编制原则

修订编制《磷酸法活性炭磷含量测试》林业行业标准需遵循的基本原则：

1).产品标准必须与产品市场的现状和发展趋势相适应，确定规格要求和试验方法，既要体现标准的先进性，也要具有适用性，符合我国国情、满足用户需要，使我国活性炭行业在进出口贸易中对等接轨。

2).标准的修订格式遵循 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》。

2. 本标准主要结构和内容

本标准的文本结构和编写格式按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》。

三、主要编制情况

1. 标准修订的依据和过程

本标准任务来源于“十四五”国家重点研发计划课题“杉木剩余物高效提取精油联产活性炭清洁生产技术示范（2023YFD2201601）”研究计划内容，由南京林业大学承担。主要进行了国内外资料的收集整理、测试方法的系统研究，工作组讨论、召开标准研讨会、样品的取样分析、起草标准征求意见稿等工作。

2. 研究内容与结果

从磷元素含量分析方法的选择、分析条件、活性炭样品的处理等方面系统研究活性炭中磷元素含量的分析方法，并制定出方法简便、可靠、全面的企业活性炭磷含量分析方法。

2.1 分析方法的选择

活性炭中磷元素含量的分析首先需要确定溶液中磷元素含量的检测方法。溶液中磷元素含量的分析涉及到农业、食品、医药、环境和化工等各行各业。磷元素含量的测定方法主要分为两大类：（1）基于形成磷钼杂多酸的化学法，如磷钼蓝分光光度法、磷钼酸喹啉重量法等；（2）现代仪器分析法，如电感耦合等离子

体发射光谱法、离子色谱法等。其中，磷钼蓝分光光度法应用最为广泛。电感耦合等离子体光谱法是现代材料成分快速检测的有效手段之一，能满足多种元素同时、快速、准确测定的需求且线性范围较宽、干扰小，但测试成本比较高，仪器费用比较高。在水质中进行磷检测方面也可以用离子色谱法，与传统分光光度法相比，离子色谱法操作简单，对试剂的要求低，但对于一些更复杂水质的前处理过程会比较繁琐。分光光度法测定结果准确度和精密度都比较高，且操作简单成本低。在一定范围下，满足对痕量元素如磷元素元素进行快速分析的检测需求。

采用标准物质磷酸二氢钾分别配制质量浓度为 0.2 mg/L、0.8 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、20 mg/L 的含磷标准溶液，分别用离子色谱法（A）、磷钼蓝分光光度法（B）、电感耦合等离子体光谱法（C）、磷钼酸喹啉重量法（D）测定它们的磷浓度的磷标准溶液，计算它们与标准溶液浓度的相对误差，其结果见表 1 所示。

表 1. 用不同方法测试不同浓度磷标液的结果

磷标液浓度 (mg/L)	测试结果 (mg/L)							
	A	相对误差, %	B	相 对 误 差, %	C	相 对 误 差, %	D	相 对 误 差, %
0.2	×	-	0.197	1.43	0.141	-41.84	×	-
0.8	×	-	0.806	-0.80	0.734	-8.99	×	-
1	×	-	1.044	-4.44	0.931	-7.41	0.45	55.00
5	×	-	4.995	0.10	4.733	-5.64	3.29	34.20
20	×	-	20.188	-0.94	19.467	-2.74	16.83	15.85

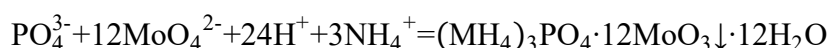
注：×表示未能测出。

从表 1 可以看出，磷钼蓝分光光度法相对误差最小，在 0.2~20 mg/L 的浓度范围内，其相对误差都小于 5%；但电感耦合等离子体光谱法测得的结果相对误差较大，而且测得的结果比真实值低，尤其是在浓度较低的情况下，其相对误差超过 40%；离子色谱法不能测出该浓度范围的值，表明该方法的灵敏度低；磷钼酸喹啉重量法不仅不能测出低浓度的磷溶液，而且相对误差很高，高达 55%。因此，磷钼蓝分光光度法不仅灵敏度高，而且相对误差小。这与磷钼蓝分光光度法测定磷含量应用最为广泛的现状一致。

2.2 磷钼蓝分光光度法分析条件的确定

磷钼蓝分光光度法^[20]是在正磷酸盐和钼酸铵形成磷钼杂多酸（浅黄色）后，用还原剂（如氯化亚锡和抗坏血酸等）将磷钼杂多酸中的 Mo^{6+} 离子还原成 Mo^{5+} ，

生成磷钼蓝的蓝色物质（简称钼蓝），在合适的波长下进行磷钼蓝浓度测定，从而得到溶液中磷的浓度。其反应式如下所示。



因此，钼蓝的生成速率（显色时间）、强度、稳定性等取决于还原剂的种类和浓度等。磷钼蓝分光光度法中常用的还原剂是氯化亚锡和抗坏血酸。它们各有优缺点。氯化亚锡的灵敏度最高，显色快，但颜色不稳定；抗坏血酸生成的颜色稳定，干扰离子的影响较小，使用范围较广，显色比较慢等。因此，在以抗坏血酸为还原剂的显色过程中，还会添加一定量的铈盐，加快抗坏血酸的还原反应，降低显色温度，实现在室温下的稳定显色。除此之外，抗干扰剂量以及吸收波长都对磷含量的测定有一定的影响。

存在于活性炭中的磷元素主要是以磷酸和磷酸酯的形式存在，因此，在采用磷钼蓝分光光度法分析活性炭的磷含量之前，必须将活性炭中的含磷物质转变为正磷酸或正磷酸盐的溶液。根据活性炭的特点，采用消解的办法将固体活性炭消解，将活性炭中的含磷物质转变为正磷酸或正磷酸盐。根据我们的活性炭消解研究（见后面的活性炭不可溶性磷的分析部分内容）结果，我们选择硝酸-高氯酸混合酸消解活性炭的方法，将活性炭固体全部溶解，并将含磷物质全部转变为正磷酸或正磷酸盐，在酸性介质中与钼酸铵反应，在铈盐存在下通过抗坏血酸的还原，生成蓝色的络合物，然后采用磷钼蓝分光光度法分析活性炭消解液的磷元素含量，计算得到活性炭的磷元素含量。研究显色剂、显色时间、抗干扰剂等各种因素对磷含量分析的影响，并确定了分光光度法分析采用的波长。

2.2.1 显色剂用量的确定

磷钼蓝分光光度法的显色过程分为两个阶段：首先是正磷酸根与钼酸铵生成磷钼杂多酸，成浅黄色；然后用还原剂还原得到磷钼蓝。其具体的化学反应式如上面所示。可以看出， PO_4^{3-} 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 与抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）之间反应的化学计量比为 1:4:4。根据化学计量比以及起始正磷酸根溶液浓度范围（符合郎伯比尔定律），我们确定，磷酸根溶液的浓度小于 10 mg/L，用量 5 毫升；抗坏血酸可以配制质量浓度为 100 g/L 的水溶液使用，用四水合钼酸铵配置成质量浓度为

26 g/L 的钼酸盐水溶液，酒石酸锑钾（0.35 g）提供锑盐（锑离子可以使磷钼酸铵在室温下较容易被还原性不强的还原剂较快还原，起催化作用）。将钼酸铵溶液和酒石酸锑钾溶液用 300mL1:1 硫酸混匀定容至 500 mL 容量瓶，即为钼酸盐溶液。结果显示，在后续显色过程中先后加入 1 mL 的抗坏血酸和 2 mL 的钼酸铵保证显色稳定完全。

2.2.2 显色时间的确定

移取 5 mg/L 的磷标准使用液 2、4、6、8 mL，放入 50 mL 容量瓶，定容至 50 mL。再加入 1 mL 抗坏血酸和 2 mL 的钼酸盐溶液，在室温（26 °C）下显色 0、5、10、15、20、25、30 min，应用紫外可见分光光度计在 710 nm 波长处分别测定溶液吸光度，其结果如表 2 所示。由表 2 可以看出，在室温（26 °C）下显 15 min 之后，其吸光度值达到最大值并稳定在该值左右，变化较小。因此，显色时间规定为室温下超过 15 min。值得注意的是，显色时间太长也不利于吸光度值的稳定，显色时间不要超过 20 分钟。

表 2.不同显色时间下的吸光度测定结果

溶液的磷含量, mg/L	不同显色时间下吸光度						
	0	5	10	15	20	25	30
0.2	0.028	0.099	0.109	0.122	0.119	0.114	0.113
0.4	0.066	0.214	0.237	0.247	0.240	0.237	0.237
0.6	0.095	0.242	0.304	0.339	0.339	0.333	0.329
0.8	0.133	0.363	0.421	0.465	0.464	0.455	0.451

2.2.3 紫外吸收波长的确定

图 1 显示了含磷量为 50 mg/L 的标准溶液在 200-800 nm 波长范围内的吸收光谱图。从图 1 可以看出，含磷溶液在 600-800 nm 波长范围内有强的吸收。因此，我们进一步测试了含磷量分别为 1、5、10、20、40 mg/L 的溶液在 600-800 nm 下的吸收谱图，如图 2 所示。由图 2 可以看出，较低浓度的含磷溶液的吸收峰值在 710 nm 左右，浓度增加，吸收峰变得不清晰，且有向高波长偏移的趋势。进一步测试了含磷量为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、3 mg/L 的低浓度含磷溶

液在 650-800 nm 范围的吸收谱图，其结果如图 3 所示。由图 3 可知，浓度不高于 1mg/L 的含磷溶液的吸光度最大值都基本稳定在 710 nm 处，达到 3 mg/L 的含磷溶液的吸收峰仍有偏移。图 4 显示了含磷溶液在 710 nm 处的吸光度与溶液浓度之间的关系。可以看出，当浓度不超过 1 mg/L 时，吸光度与溶液浓度呈现出准确的线性关系，其 R^2 达到 0.9998，即在该范围内服从郎伯比尔定律，即制定标准曲线的浓度范围。因此，在分析过程中，利用分光光度计直接测试含磷溶液的浓度不能超过 1 mg/L，如果超过这一值，则需要将待测溶液稀释到合适的倍数再进行测试，则可以直接利用该标准曲线测定，但若含磷水溶液的磷含量高于这个浓度范围则需要。

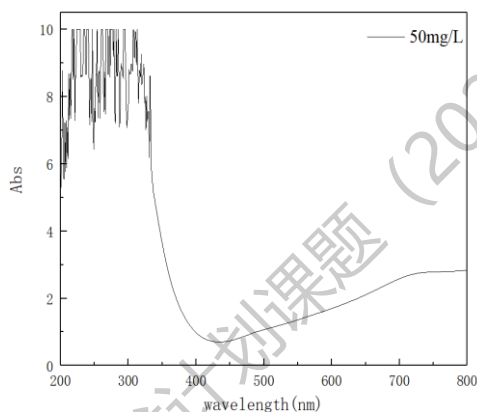


图 1. 含磷量为 50 mg/L 的水溶液在 200-800 nm 波长范围下的紫外光谱图

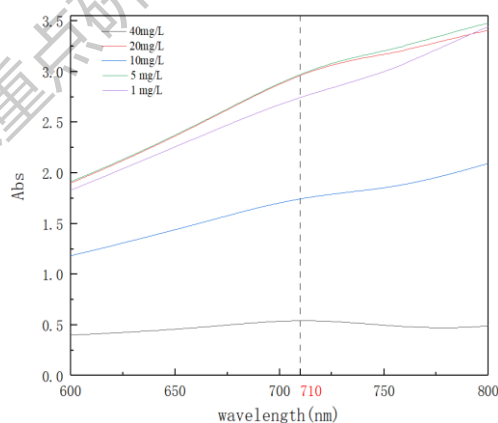


图 2. 含磷量为 1、5、10、20、40 mg/L 的水溶液在 600-800 nm 波长范围下的光谱图

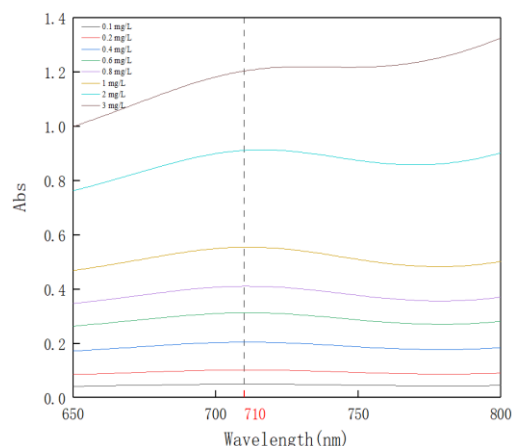


图 3. 含磷量为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、3 mg/L 的水溶液在 650-800 nm 波长范围下的光谱图

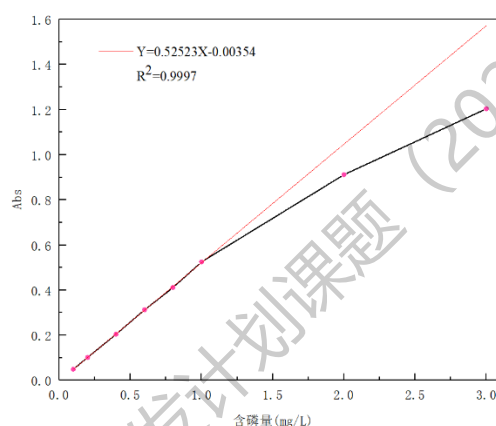


图 4. 含磷量为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、3 mg/L 的水溶液在 710nm 波长下的吸光度曲线

2.2.4 抗干扰剂用量的确定

由于磷酸法活性炭可能含有砷、硫或金属元素，因此，由活性炭制得的含磷溶液可能含有这些元素的化合物，容易对分析过程造成干扰。根据以往的研究结果，常用硫代硫酸钠和亚硫酸氢钠作为抗干扰剂，加入待测溶液中。因此，我们研究这两者的用量对含磷溶液的分析结果的影响。表 3 列出了浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的含磷溶液在加入不同体积 (<5 mL) 的硫代硫酸钠和亚硫酸氢钠混合抗干扰剂的测试结果，抗干扰剂的组成是 1 g/L 的硫代硫酸钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{SO}_3$) 和 1 g/L 亚硫酸氢钠 (NaHSO_3) 溶液按照体积比 1:1 进行混合得到。其测试过程是：在 5 毫升的含磷标准液中，分别加入 0、0.5、1、2、3、4、5 mL

的混合抗干扰剂，加入 1 mL 的抗化血酸和 2 mL 的钼酸铵，定容至 50 mL 容量瓶，在恒温 26 °C 下反应 15 min，在 710 nm 下用紫外可见分光光度计测其吸光度。由表 3 可以看出，除在低浓度的 0.2 mg/L 的情况下需要加入 2 mL 的抗干扰试剂外，其他情况下都是仅仅需要加入 0.5 mL 的抗干扰剂就可以达到抗干扰效果，其相对误差都低于 1%。加入更少或更多的抗干扰剂都会明显降低检测准确度。

因此，由 1 g/L 的硫代硫酸钠溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{SO}_3$)和 1 g/L 亚硫酸氢钠(NaHSO_3)溶液按照体积比 1:1 进行混合得到的抗干扰剂可以起到很好的抗干扰效果，其加入量为 0.5 mL 合适。另外，综合几组测试结果，含磷量较大时，砷和铬的影响对含磷量的测定影响较小；含磷量较小时，砷和铬的影响反而比较大一些。不加混合或加入过多的抗干扰试剂都会明显影响测试结果。所以在测试含磷量时，需要加入合适量的抗干扰试剂，减少砷和铬对磷含量测试结果的影响。

表 3. 含磷量为 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L 的溶液加入不同量混合还原剂的测试结果

加入混合还原剂的量 (mL)	吸光度	实际含磷量 (mg/L)	测量含磷量 (mg/L)	相对误差	绝对误差
0	0.111	0.2	0.218	9%	0.018
0.5	0.09		0.1781	-11%	-0.0219
1	0.092		0.1819	-9%	-0.0181
2	0.107		0.2105	5%	0.0105
3	0.085		0.1689	-16%	-0.0311
4	0.109		0.2143	7%	0.0143
5	0.109		0.2143	7%	0.0143
0	0.214	0.4	0.4142	3.50%	0.0142
0.5	0.205		0.397	-0.70%	-0.003
1	0.203		0.3932	-1.70%	-0.0068
2	0.215		0.4161	4.00%	0.0161
3	0.211		0.4085	2.10%	0.0085
4	0.217		0.4199	5.00%	0.0199
5	0.217		0.4199	5.00%	0.0199
0	0.32	0.6	0.616	2.7	0.016
0.5	0.312		0.6008	0.1	0.0008
1	0.319		0.6141	2.3	0.0141
2	0.321		0.6179	3	0.0179
3	0.319		0.6141	2.3	0.0141

4	0.326		0.6274	4.6	0.0274
5	0.322		0.6198	3.3	0.0198
0	0.424		0.814	1.8	0.014
0.5	0.419		0.8045	0.6	0.0045
1	0.428		0.8216	2.7	0.0216
2	0.42	0.8	0.8064	0.8	0.0064
3	0.425		0.8159	2	0.0159
4	0.423		0.8121	1.5	0.0121
5	0.423		0.8121	1.5	0.0121
0	0.532		1.0196	2	0.0196
0.5	0.518		0.993	-0.7	-0.007
1	0.512		0.9816	-1.8	-0.0184
2	0.546	1.0	1.0463	4.6	0.0463
3	0.544		1.0425	4.2	0.0425
4	0.539		1.033	3.3	0.033
5	0.538		1.0311	3.1	0.0311

2.2.5 磷钼蓝分光光度法测定磷含量的质控分析

配置 0.04 mg/L 的磷含量的溶液，平行测定 7 组，计算 7 次平行测定的标准偏差。按照公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S=3.1433 \times \text{标准偏差}$ 计算方法检出限。

式中：MDL—方法检出限； n —样品的平行测定次数； t —自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值； S — n 次平行测定的标准偏差。其中，当自由度为 7，置信度为 99% 时的 t 值取 3.1433。

首先用的是分析纯磷酸二氢钾制备的标准溶液，其 7 组含磷量测定数据为：0.047 mg/L、0.038 mg/L、0.038 mg/L、0.047 mg/L、0.038 mg/L、0.047 mg/L、0.038 mg/L。平均值为 0.042 mg/L，标准偏差为 0.44 %，标准误差为 0.16 %，则检出限为 0.014 mg/L。测定下限为 0.056 mg/L。因此，磷钼蓝分光光度法可以直接测量浓度在 0.06~1.0 mg/L 之间的含磷溶液。

结果表明，方法的检出限、测定下限和方法的精密度、准确度均具有较好的重复性和再现性，能够满足方法特性指标要求。

2.3 活性炭中含磷组分的提取

根据磷酸法生产活性炭的工艺过程以及磷酸与木屑原料在升温活化过程发生的化学过程，可以肯定磷酸法活性炭可能还存在着游离的磷酸以及与炭结合的含磷成分，例如与炭形成的磷酸酯键。显然，前者是溶解于水的，而后者是不能

溶解于水，因此，它们需要采用不同的方法分别提取出这些含磷成分，才能全面反映磷酸法活性炭中的磷含量。过去，主要考虑了磷酸法活性炭可能存在的游离磷酸，而几乎没有关注活性炭存在的磷酸元素含量对磷酸法活性炭生产过程的影响。我们系统考察了这两部分含磷成分的提取以及含磷溶液的制备，为后续采用前面研究确定的磷钼蓝分光光度法条件测试溶液的磷含量，从而计算得到活性炭的全部磷含量。

2.3.1 活性炭中水溶性含磷组分的提取

在复合肥料中，提取水溶性含磷组分的主要方法有水研磨法^[22]、煮沸回流法^[23-24]、超声波分散法^[25]等。水研磨法提取水溶性含磷组分是利用水做溶剂反复研磨，但是水研磨法该过程增加了多次研磨转移洗涤的过程，使结果准确性影响因素增加，所以在本测试中不予考虑。煮沸回流法是利用水做提取剂，煮沸混合在水中的样品并回流样品一定时间，使样品中的水溶性含磷组分充分溶解在水中，得到含磷溶液。因此，我们主要研究了煮沸回流和超声提取法的效果。

2.3.1.1 煮沸回流法提取活性炭的水溶性含磷组分

利用冷凝回流的实验装置在一定时间内对干燥后的活性炭试样进行水溶性含磷组分的提取，该方法是以水为提取剂。具体实验过程是：称取 5.00 ± 0.05 g 的干燥粉状磷酸法活性炭（粒度大于 200 目）放入 250 mL 三口烧瓶中，加入 100 mL 蒸馏水，利用恒温加热磁力搅拌器搅拌加热，调节转速按钮为 30，转速为 1300 rpm。冷凝回流一定时间，且提取过程中保持液面高度一致。提取完成后趁热过滤，留取滤液待用。为了探究提取时间对水溶性含磷组分含量的影响，分别选取了 15 min、20 min、30 min 进行实验，测定回流不同时间制得的溶液的含磷量，其结果见表 4 所示。从表 4 可知，在提取时间达到 50 min 之后，活性炭中水溶性含磷组分几乎全部被提取到溶液中。

表 4. 不同浸提时间提取磷酸法活性炭得到的水溶性含磷组分含量

活性炭质量 (g)	提取时间 (min)	水溶性含磷组分含量 (mg/g)
5.0000	10	1.799
5.0002	30	1.833
5.0002	50	2.232
4.9999	60	2.237

2.3.1.2 超声提取活性炭的水溶性含磷组分

采用与回流法相同的磷酸法粉状活性炭(大于 200 目)为提取对象,准确称取一定质量 ($2.000\text{ g}\pm 0.05\text{ g}$) 干燥粉状磷酸法活性炭,于 250 mL 容量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,结合现有的实验条件利用超声波分散进行实验,探究合适的浸提时间、浸提温度,在合适的时间和浸提温度下提取水溶性含磷组分,然后定容、摇匀、干过滤,利用磷钼蓝分光光度法准确测定磷含量,其结果见表 5 和 6。表 5 显示,在室温下,超声提取 40 min 之后,提取得到的可溶性磷含量达到最大,意味着超声提取的可溶性磷物质达到平衡。表 6 显示,分别在室温下、40 °C、60 °C、80 °C 温度下,超声提取 $2.000\text{ g}\pm 0.05\text{ g}$ 的活性炭样品,提取得到的水溶性含磷组分在 40 °C 时达到最大。对比表 4 和表 5-6 的结果可以发现,水回流提取获得的活性炭磷含量 ($\sim 2.2\text{ mg/g}$) 显著高于超声提取的 ($< 1.8\text{ mg/g}$) 结果,因此,采用水的煮沸并回流方法更加有效。

表 5. 不同浸提时间下, 超声提取磷酸法活性炭的水溶性含磷组分含量

活性炭质量 (g)	浸提时间 (min)	水溶性含磷组分含量 (mg/g)
2.0003	10	1.5476
2.0003	20	1.6189
2.0001	30	1.6369
2.0003	40	1.6546
2.0006	50	1.6306
2.0004	60	1.6189
2.0008	80	1.6245

表 6. 不同浸提温度, 超声提取磷酸法活性炭的水溶性含磷组分含量

活性炭质量 (g)	浸提温度 (°C)	水溶性含磷组分含量 (mg/g)
2.0003	室温	1.6369
2.0003	40	1.7507
2.0001	60	1.7382

2.0003	80	1.7499
--------	----	--------

2.3.2 活性炭中水不溶性含磷组分的提取

固体活性炭存在的部分磷元素是以化学键与炭结合，因此，无法采用溶剂水提取的方法获得含磷溶液，因此，采取氧化消解的方法将活性炭中的含磷成分转变为水溶性的磷组分。在强酸物质的作用下，将黑色的活性炭发生急剧变化，产生浓密的白烟，同时固体活性炭转变为澄清或微带黄色的溶液，即达到消解的要求。在氧化消解过程中，同时可以将不同价态的磷元素都氧化为正磷酸盐，然后采用磷钼蓝分光光度分析方法测试溶液的正磷酸及其盐的浓度，进而分析得到活性炭的不溶性含磷组分含量。根据以往的活性炭消解方法^[26]，我们重点考察了硫酸-高氯酸和硝酸-高氯酸两种混酸的消解效果。

2.3.2.1 硝酸/硫酸-高氯酸消解法测定不溶性含磷组分的磷含量

(1).磷酸法活性炭的硝酸-高氯酸消解

称取在 105 °C 干燥后的磷酸炭 0.2000 g 于 50 mL 的开式瓶中，加硝酸 10 mL、高氯酸 4 mL，摇匀后放到电炉上加热煮沸，加热消解约 80 min 至消解液澄清透明。平行消解三组磷酸炭。待消解溶液冷却后，将它们全部定容到 100 mL 的容量瓶中，该溶液即为含磷待测液。同时做空白对照实验。如果用硝酸-高氯酸消解活性炭得到的消解液为澄清的浅黄色溶液，则需要进行色度补偿。色度补偿液的配制方法：1 体积的质量浓度为 10% 的抗坏血酸混合 2 体积的 1:1 硫酸溶液（若提取液的颜色呈微黄色，一般采用般采用浊度-色度补偿法做补偿消除其干扰。在国标 GB11893-89 中提到总磷测定时色度、浊度的校正方法）。根据前面确定的磷钼蓝分光光度法的分析条件，取 5 mL 含磷待测液转移到 50 mL 的容量瓶中，依次加入 10 mL 的超纯水、3 mL 的补偿液、1 mL 浓度为 100 g/L 的抗坏血酸，等待 30 s 后，再加入 2 mL 的钼酸铵溶液，室温下显色 15~20 min 后在 710 nm 下用紫外可见分光光度计测其吸光度。如果其吸光度超过了测试范围，则需根据情况再稀释和测试。

(2). 磷酸法活性炭的硫酸-高氯酸消解

称取在 105 °C 干燥后的磷酸法活性炭 0.2000 g 于 50 mL 的开式瓶中，加入 8 mL 的硫酸和 1 mL 的高氯酸，摇匀后放到电炉上加热煮沸约 80 min，至消解液

澄清透明。平行消解三组磷酸炭。待消解溶液冷却后，全部定容至 100 mL 容量瓶，即为待测液。同时做空白实验为对照，采用电感耦合等离子光谱仪分析待测溶液的磷含量测定。

消解现象显示，硫酸-高氯酸消解磷酸法活性炭的速度更快一点，比硝酸-高氯酸的消解速度大约快 15 min，且容易得到澄清透明的无色溶液。这可能与硝酸氧化降解活性炭的过程有关。

2.3.2.2 两种消解液的磷元素含量的计算分析

经消解后的试样的含磷量 ω ，以%或 mg/g 计，按照以下公式计算： $\omega = \frac{c \times V_0 \times V_2}{m \times V_1}$ ，其中： ω 是磷酸炭中磷的含量，%（或 mg/g 或 mg/100L）； C 是从标准曲线上查出相应的磷含量，mg/L； V_0 是消解液总体积，100 mL； V_1 是分取消解液体积，5 mL； V_2 是测定试液体积，50 mL； m 是称取试样的质量，g。

2.4 标准的应用

在制订本标准过程中，收集了全国的几个主要磷酸法活性炭生产企业生产的磷酸法活性炭，经过上述研究确定的可溶性和不溶性含磷组分的提取和处理方法，采用磷钼蓝分光光度法分析含磷溶液的浓度，计算得到活性炭的磷元素含量，其结果如表 7 所示。

表 7. 国内主要磷酸法活性炭生产企业的磷酸法活性炭的磷元素含量分析结果

样品号	水溶性含磷组分含量					不溶性含磷组分含量				
	活性炭质量, g	溶液的磷含量, mg/g	磷含量平均值, mg/g	转化为磷酸含量, %	磷酸含量平均值, %	活性炭质量, g	溶液的磷含量, mg/g	磷含量平均值, mg/g	转化为磷酸含量, %	磷酸含量的平均值, %
1	5.0000	7.7936		2.46		0.1999	12.8613		4.07	
	5.0004	8.0779	7.9974	2.55	2.53	0.2002	12.8896	12.9968	4.07	4.11
	5.0003	8.1207		2.57		0.2003	13.2396		4.19	
2	5.0002	11.5512		3.65		0.2006	15.4740		4.89	
	5.0002	11.5400	11.5550	3.65	3.65	0.1999	15.3853	15.3539	4.86	4.85
	5.0001	11.5739		3.66		0.1998	15.2024		4.81	
3	5.0000	16.5398		5.23		0.2006	16.3807		5.18	
	4.9996	16.3233	16.4744	5.16	5.21	0.2008	16.3643	16.1510	5.17	5.11
	5.0004	16.5600		5.24		0.2001	15.7080		4.97	
4	5.0000	24.0575		7.61		0.2003	19.2652		6.09	
	5.0007	24.1802	24.1120	7.64	7.62	0.2000	19.4131	19.2195	6.14	6.08
	5.0002	24.0984		7.62		0.2008	18.9802		6.00	
5	5.0000	3.5081		1.11		0.2007	22.9908		7.27	
	4.9999	3.3836	3.4459	1.07	1.09	0.2006	22.8599	22.9254	7.23	7.25
6	5.0002	3.3234		1.05		0.1997	25.3464		8.01	
	5.0000	3.4489	3.3862	1.09	1.07	0.1995	25.2763	25.3114	7.99	8.00

7	5.0000	3.5343	3.4728	1.12	1.10	0.2008	23.5956	23.5714	7.46	7.45
	4.9997	3.4112		1.08		0.2000	23.5472		7.44	
8	5.0002	5.9538	5.9853	1.88	1.89	0.2015	16.0491	15.9981	5.07	5.06
	5.0001	6.0167		1.90		0.2010	15.9470		5.04	
9	5.0000	3.8387	3.9920	1.21	1.24	0.2009	17.3291	17.3032	5.48	5.47
	5.0004	4.0053		1.27		0.2004	17.2773		5.46	
10	4.9997	3.5360	3.5767	1.12	1.13	0.2006	18.8736	18.8738	5.97	5.97
	5.0002	3.6174		1.14		0.2011	18.8740		5.97	
11	4.9992	11.9248	11.8107	3.77	3.74	0.2008	20.5615	20.5057	6.50	6.48
	4.9994	11.6966		3.70		0.2005	20.4498		6.46	
12	4.9997	18.6059	18.6480	5.88	5.90	0.2011	21.2882	21.3034	6.73	6.74
	5.0001	18.6900		5.91		0.2026	21.3185		6.74	
13	5.0088	2.2143	2.2475	0.70	0.71	0.2025	17.1622	16.9436	5.43	5.29
	5.0090	2.2807		0.72		0.2021	16.7251		5.29	
14	5.0000	2.8179	2.6345	0.89	0.86	0.2013	10.8802	10.5433	3.44	3.33
	5.0048	2.6345		0.83		0.2006	10..2064		3.23	

由表 7 可以看出，不同企业来源的磷酸法活性炭的可溶性磷和不溶性含磷组分的磷元素含量相差较大，说明各个企业的生产工艺技术具有较大差异。从企业反映的实际情况来看，它们单位每吨活性炭的磷酸消耗在 200 kg 左右，有的能高达 250 kg。通过这些研究，我们将磷酸法活性炭的磷含量分为两部分具有非常重要的实际意义。前者可能主要是与生产过程的磷酸回收技术和工艺有关，而后者可能与生产过程的浸渍、炭活化等过程有关。因此，磷酸法活性炭的磷含量是一个反映生产过程和技术水平的关键性指标。我们将在此基础上，进一步研究水溶性含磷组分和不溶性含磷组分的来源以及与生产工艺过程与技术的关系，为磷酸活化法的磷演变与迁移提供更加科学可靠的理论和技术。

四、采用国内外同类标准程度及标准水平分析

本标准为初次制定，填补了空白。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与现行相关的法律、法规、规章及相关标准保持一致，没有冲突。

六、作为强制性标准或推荐性标准的建议

本标准为林化产品方法标准，条件成熟时建议升级为强制性行业标准。

七、贯彻标准的要求和措施建议

无。

八、其他说明事项

无。

南京林业大学，福建省芝星炭业股份有限公司

《活性炭中磷元素含量的测定》标准修订小组

2025 年 4 月 8 日