◆分析与检测◆

选择性离子电极法测定湿法磷酸中的硫化物

陈　潇，浦绍瑞，李兴林，袁美兰，纳志辉，胡　彬

（云南磷化集团海口磷业有限公司，云南 昆明　650032）

［摘　要］湿法磷酸生产中因重金属脱除等工序会产生大量H_2S，腐蚀生产设备，同时H_2S具有臭鸡蛋气味和毒性，残留过多会影响以其为原料生产的化肥等产品的品质。目前国内尚未有针对湿法磷酸产品中硫化物相关测定方法，给生产过程控制及产品判定造成了诸多不便。因此，本研究针对湿法磷酸产品及中间过程产品特征，提出了使用选择性离子电极测定湿法磷酸及其中间产品硫化物的具体方法，并在实际生产中开展了测试应用。使用选择性离子电极法对不同质量浓度梯度样品实测，检出限为0.025 mg/L，检测范围1.6～1 000 mg/L，精密度、加标回收率均优于现行水质硫化物测定技术行业标准。实际样品测定中通过选择性离子电极法也可以真实反映出生产工艺对中间产品的硫化物的去除情况。

［关键词］湿法磷酸；硫化物；选择性离子电极

［中图分类号］TQ440.72　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0114-06

Determination of sulfide in wet-process phosphoric acid by selective ion electrode method

CHEN Xiao, PU Shaorui, LI Xinglin, YUAN Meilan, NA Zhihui, HU Bin

(*Yunnan Phosphate Group Haikou Phosphorus Co., Ltd., Kunming* 650032, *China*)

Abstract: In the production of wet-process phosphoric acid, the removal of heavy metals and other processes generate a large amount of hydrogen sulfide, which corrodes the production equipment. At the same time, hydrogen sulfide has an odor of rotten eggs and is toxic. Excessive residue will affect the quality of fertilizers and other products using it as raw material. However, at present, there is no relevant determination method for sulfide in wet-process phosphoric acid products in China, which has caused many inconveniences to production process control and product determination. Therefore, according to the characteristics of wet-process phosphoric acid products and intermediate process products, the determination of sulfide in wet-process phosphoric acid and its intermediate products using selective ion electrode method is proposed, and test applications in actual production are carried out. The selective ion electrode method is used to measure the samples with different mass concentration gradients. The detection limit is 0.025 mg/L, a detection range is 1.6 - 1 000 mg/L, and both precision and spiked recovery rates are superior to the current industry standard for water quality sulfide determination. In the actual sample determination, the sulfide removal of intermediate products by the production process can also be truly reflected by the selective ion electrode method.

Key words: wet-process phosphoric acid; sulfide; selective ion electrode

0　引言

磷酸是化肥生产的重要原料，目前我国磷酸生产的主要工艺包括湿法和热法两种[1]。热法工艺对磷矿原料品位要求较高，一般用于制备电子级、食品级磷酸等；湿法工艺通过盐酸、硝酸、硫酸等无机酸分解磷矿，再进一步纯化得到成品。湿法工艺中采用硫酸分解磷矿最为常用，但是这种方法会导致磷矿石中的杂质大量带入磷酸中，因此，通常采用添加硫化钠进行化学沉淀等方式脱除砷等重金属元素[2]。以砷元素为例[3]，磷酸中砷大多以砷酸（H_3AsO_4）和亚砷酸（H_3AsO_3）两种形式存在，可与S^{2-}结合生成难溶化合物，进而沉降过滤后脱

收稿日期：2024-04-10；　修回日期：2026-06-30

作者简介：陈　潇（1993—　），男，云南昆明人，工程师，主要从事化工分析检测工作。

通信作者：浦绍瑞（1991—　），男，云南曲靖人，助理工程师，主要从事精细磷化工产品质量控制工作。

除，其主要的反应如下：

$$Na_2S + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2NaH_2PO_4 + H_2S\uparrow ; \quad (1)$$

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 6H_2O; \quad (2)$$

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S \longrightarrow As_2S_5\downarrow + 8H_2O。 \quad (3)$$

采用此种工艺进行脱砷的过程中，往往会产生大量的H_2S。H_2S是一种酸性、剧毒、低浓度时有臭鸡蛋气味的气体，易挥发和氧化。H_2S的富集会造成湿法磷酸生产设备腐蚀，同时工艺控制环节若不对H_2S加以控制，易造成最终产品中硫化物超标，影响成品品质。

然而，目前国内尚未有公开发布的针对湿法净化磷酸体系中硫化物的监测方法（已发布的标准中硫化物多以H_2S计），关于硫化物测定更多是在水系条件下，即以水质、土壤等环境样品作为检测对象。相较于水体中的硫化物，磷酸体系中硫化物检测显得更为复杂，集中表现在：（1）磷酸体系杂质含量多，尤其是湿法净化磷酸的过程样品中通常混有大量的金属和非金属杂质离子[4]，易对硫化物检测形成干扰；（2）不同浓度梯度下的磷酸中硫化物含量差异较大，对检测精确度要求较高；（3）磷酸属中强酸且有一定的氧化性，硫化物在磷酸介质中很容易挥发或变质，快速的检测手段才能保证结果的准确性。

因此，亟须确立一种分析湿法净化磷酸中硫化物含量的有效方法，为生产过程控制及产品判定提供可靠的数据支撑。

1　常用的硫化物测定方法概述

国内当前常用于水质中硫化物检测的方法主要包括：亚甲基蓝分光光度法、流动注射-亚甲基蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法、离子色谱法等相关方法。国外公开标准中除与国内常用类似的方法外，还包括离子选择电极法等。

1.1　亚甲基蓝分光光度法

亚甲基蓝分光光度法一般先将样品中的硫化物转化成H_2S，然后加热氮吹或蒸馏后，用氢氧化钠溶液吸收，生成的硫离子在硫酸铁铵酸性溶液中与N,N-二甲基对苯二胺反应，生成亚甲基蓝，最后采用分光光度计在665 nm波长处（根据设备和标准要求可能不同）测定其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比[5]。HJ 1226—2021中方法硫化物质量浓度检出限为0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L，平行测定结果相对偏差为30%以内，加标回收率在60%～120%。因设备运行成本相对较低，方法相对简单，准确可靠，一直是国内外公开的标准方法中最常用的方法。

1.2　流动注射-亚甲基蓝分光光度法

该方法使用流动注射分析仪，能够快速准确地进行测定，同时可以有效地减少反应过程中硫化物因挥发氧化造成的损失。此方法一般是将样品在酸性介质中通过加热释放出H_2S气体，H_2S使用碱性吸收液吸收后，其中的硫离子与氯化铁和对氨基二甲基苯胺反应生成亚甲基蓝，在660 nm波长测量吸光度[6]。HJ 824—2017中硫化物质量浓度检出限为0.004 mg/L，测定范围为0.016～2.000 mg/L，平行测定结果相对偏差要求≤20%，加标回收率要求在70%～120%。

1.3　气相分子吸收光谱法

该方法不需要进行前处理，是测量效率相对较高的检测方法，是在规定的分析条件下将待测成分转换为气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。样品中的硫化物先使用乙酸锌溶液固定形成硫化锌沉淀，再使用盐酸酸化为H_2S，最后用载气将H_2S载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，利用吸光度与浓度对应朗伯比尔定律的关系在202.6 nm波长处读出浓度[7]。HJ 200—2023中硫化物质量浓度检出限为0.005 mg/L，测定下限为0.020 mg/L，平行测定结果相对偏差要求≤25%，加标回收率要求在75%～120%。

1.4　离子色谱法

该方法采用离子色谱仪进行分析，样品输送进入色谱柱后，在载液的推动下其中的硫化物与色谱柱上活性基团发生反复的交换和洗脱，根据硫化物在柱子中的保留特性差异实现分离，在特定时间通过安培检测器测出特征峰，可以根据色谱特征峰的相对保留时间确定物质类型并且以峰面积大小进行定量，一般使用含有季氨基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的色谱柱或凝胶附聚型的色谱柱。GB/T 37907—2019中硫化物测定范围为0.5～100.0 μg/L，平行测定结果的相对偏差要求≤10%[8]。

1.5　离子选择电极法

离子选择电极法是一种利用银/硫离子选择电极在碱性吸收固定溶液中对样品进行直接测定的方法，这种方法能较快测出结果，并且不需要大型的设备和场地，是一种适合样品基底浓度较高或现场采样测定的方法。离子选择电极法目前国内暂未见公开发布标准，美国材料与实验协会标准ASTM D4658-15方法，选用离子选择电极法可以测定质量浓度在0.04～4 000.00 mg/L范围的样品，检测结果应在预期精度或已知浓度±15%范围内[9]。

相对来说，离子选择电极法采用的设备较小，投入成本低，操作维护也比较简单方便，针对小批量样品获取结果相对较快，适用于需要现场采样快速取值、样品浓度相对较高的测定场景。

1.6 方法对比总结

对上述方法进行对比分析，当前国内标准以亚甲基蓝分光光度法、流动注射亚甲基蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法等方法为主，但是磷酸样品中硫化物测定需要针对磷酸及其中间产品杂质多、硫化物含量高易氧化挥发等特征，选择测定速度快、能够尽可能排除干扰物质、适用高浓度样品、满足大量测定需求的测定方法。综合考虑，离子选择电极法成本低、适用高浓度样品、结果测定快速、配合前处理过程可以有效除杂，能够满足上述要求。因此，针对离子选择电极法应用于湿法磷酸中硫化物的控制进行了探究。

2 基本原理

2.1 硫离子选择电极的测定原理

银/硫离子电极由敏感部件和环氧外壳组成。当敏感部件接触到含银或硫离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。电极电位的大小由溶液中游离银离子或硫离子的量所决定。该电位与固定的参比电位相比较，再通过数字化pH/mV计或离子计测量得到。根据能斯特方程可计算出溶液中银/硫离子的含量。

$$E = E_0 + S \times \lg A。 \quad (4)$$

其中，E为测量得到的电位，E_0为参比电位（常数），A为溶液中银/硫离子的活度，S为电极斜率（硫离子每一数量级斜度约为27 mV）。

硫离子活度由硫离子浓度C_f和活度系数y_i决定，如式（5）所示：

$$A = y_i \times C_f。 \quad (5)$$

离子活度系数根据总离子强度不同而各不相同。离子强度计算方式如式（6）所示：

$$\text{离子强度} = 1/2 \sum c_i Z_i^2。 \quad (6)$$

其中，c_i为i离子的浓度，Z_i为i离子的价数。

如果溶液背景离子强度很高，而且与被测离子浓度成恒定关系，活度系数则恒定，活度直接与浓度成比例。

2.2 选择性离子电极法测定的基本原理

本方法是将磷酸样品中的二价硫经过转化固定、反应释放、吸收测量，测定流程见图1。

转化固定是通过碱液中和溶液中的H^+，使二价态的硫尽量以S^{2-}的形态存在，同时在抗氧化剂的保护下防止其被氧化，以便样品能尽可能完整地实现转运。

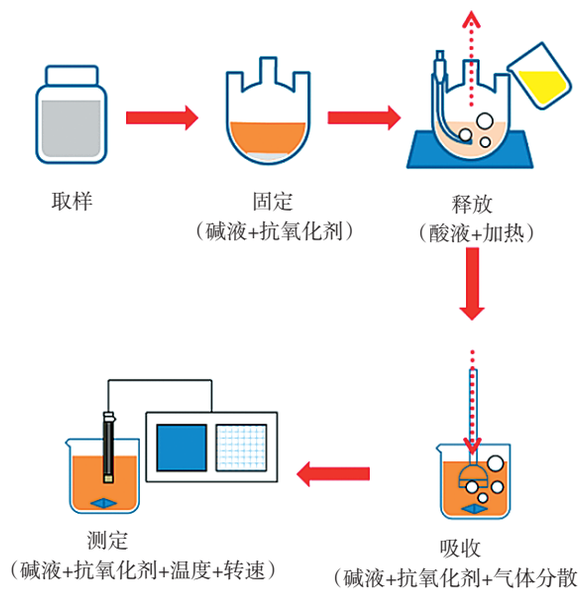


图1　离子选择性电极法测定磷酸中硫化物的流程

Fig. 1　Flowchart for determination of sulfide in phosphoric acid using ion-selective electrode method

转化释放是样品中硫化物在加热环境下经过酸化转化为H_2S气体，被氮气和沸腾状态下水蒸气带离液相，随后转移至吸收液中。

吸收测量是使用吸收液将释放的H_2S吸收并转化保持在S^{2-}状态下，在固定的温度和搅拌转速等条件下使用硫离子选择电极进行测定，并通过公式将测量浓度转换为样品浓度的过程。

3 材料与方法

3.1 主要试剂和仪器

氢氧化钠（NaOH）、抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）、乙二胺四乙酸二钠（EDTA，$C_{10}H_{16}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$）、盐酸（HCl），均为分析纯，西陇科学股份有限公司。氢氧化钠溶液（2 mol/L）、硫离子固定剂（根据电极设备使用要求配制，主要包括氢氧化钠、抗坏血酸、EDTA等）、盐酸溶液（1+1）。

主要仪器：复合银/硫离子电极、多参数测试仪S400-B，梅特勒托利多集团。

3.2 实验方法

（1）样品固定：移取约150 mL固定剂溶液于三口反应瓶中，然后迅速移取待测样品约10 mL，在瓶内添加转子。

（2）吸收液准备：将固定剂和超纯水按体积比1:1比例混合，并移取适量体积吸收液至烧杯中作为吸收液。

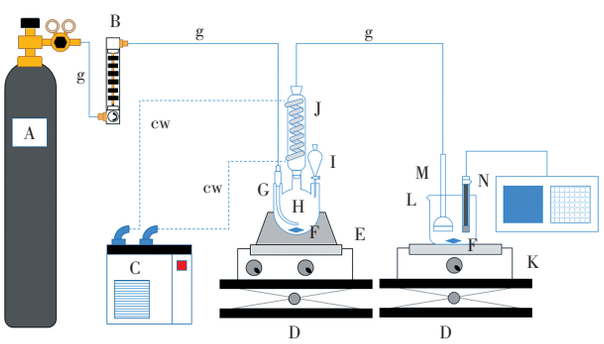
（3）装置组装：将盛装样品的三角烧瓶和装有吸收液的烧杯按照图2所示组装并检漏，确认密封

后，根据样品浓度不同将氮气流速设置在50～80 mL/min，加热温度设定在110～130 ℃，反应器和吸收液中转子转速固定在约500 r/min。

（4）加酸反应：关闭气源，打开三口反应瓶的加酸口瓶塞，加入50～70 mL的盐酸溶液（1+1）后迅速盖上瓶塞，确认装置气密性完好后再次接通氮气。

（5）记录结果：读取浓度数值最高的稳定数值（电位变化率在±0.2 mV/min范围）作为结果数值，同时记录电位。

（6）结束实验：记录完成后停止加热和通气，取出三口烧瓶和烧杯，清洗设备及管路后更换样品和吸收液或终止实验。



A-氮气供气装置；B-转子流量计；C-冷却循环装置；D-升降台；E-带加热磁力搅拌器；F-磁力转子；G-导气管；H-三口反应瓶；I-分液漏斗；J-螺旋冷凝管；K-磁力搅拌器；M-气体扩散管；N-硫离子选择性电极及离子计；g-气体通路；cw-冷凝液通路

图2　反应装置

Fig. 2　Reaction apparatus

3.3　方法有效性分析

为方便对比本实验方法与当前公开发布方法的差异，本方法的检出限、精密度、加标回收验证方法参考HJ 1226—2021[10]所引用的HJ 168—2020[11]中规定的测定计算方法进行确定，其中对有效数字的要求为：

（1）检出限一般保留1位有效数字，且只入不舍，必要时采用科学记数法进行表达。

（2）标准偏差和相对标准偏差一般保留2位有效数字。

（3）相对误差一般保留2位有效数字，加标回收率保留3位有效数字。

4　结果与讨论

4.1　方法检出限

根据HJ 168—2020 A.1.1方法进行了7次重复空白实验，连续测定结果及检出限见表1。

表1　检出限测定结果

Table 1　Results of detection limit measurement

7次测定ρ(硫化物)平均值/(mg·L⁻¹)	t值(自由度6,置信区间99%)	ρ(硫化物)检出限/(mg·L⁻¹)	标准偏差/(mg·L⁻¹)	RSD/%	允许差异上限/(mg·L⁻¹)	允许差异下限/(mg·L⁻¹)
0.019	3.143	0.025 1	0.008	42.72	0.031 3	0.006 45

4.2　精密度

根据HJ 168—2020 A.4.2实验室内相对标准偏差的相关要求，以实验室内相对标准差作为评价精密度的依据。对两个浓度梯度的生产样品进行连续测定结果见表2。

从表2数据可以看出，对两个不同数量级的样品使用本方法进行测定，其相对标准差均能满足≤15%的要求。

表2　精密度测定结果

Table 2　Results of precision measurement　mg/L

样品	ρ(硫化物)6次测定值						ρ(硫化物)平均值	标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
A	4.370	3.280	3.255	3.205	3.910	3.280	3.550	0.480
B	45.485	67.215	56.855	50.050	59.170	45.485	54.043	7.854

4.3　加标回收实验

根据HJ 168—2020 A.5.3加标回收率方法对两个浓度梯度的样品进行连续加标测定，重复5次，实际测量结果见表3。

表3　加标回收率测定结果

Table 3　Determination results of spiked recovery rate

样品	序号	ρ(硫化物)未加标平均值/(mg·L⁻¹)	ρ(硫化物)加标量/(mg·L⁻¹)	ρ(硫化物)加标测定值/(mg·L⁻¹)	回收率/%
A	1	0.71	0.4	1.108	99.50
	2			1.044	83.50
	3			1.053	85.75
	4			1.065	88.75
	5			1.048	84.50
	算术平均值			1.063 6	88.40
B	1	10.81	20	28.823	90.12
	2			27.581	83.91
	3			27.887	85.44
	4			28.153	86.77
	5			27.611	84.06
	平均值			28.011	86.06

从表3可以看出，针对不同数量级的样品，在

条件相同的情况下使用本方法进行测定，其回收率均可以保持在80%～100%。

4.4 方法验证情况

目前与本法相似的主要方法包括中国生态环境部标准《水质 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226—2021）和美国材料与实验协会标准《Standard Test Method for Sulfide Ion in Water》（ASTM D4658—2015）。使用本方法结果验证中的检出限、精密度、加标回收率与这两个标准的主要相关指标进行对比，结果见表4。

表4　不同方法的结果对比

Table 4　Comparison of measurement results of different methods

方法	适用对象	ρ(硫化物)检出限/(mg·L⁻¹)	ρ(硫化物)定量范围/(mg·L⁻¹)	相对标准偏差/%	回收率/%
本方法（选择性离子电极法）	湿法磷酸及其中间产品	0.025	1.6～1 000.0	12.4(样品A(低)) 14.5(样品B(高))	83.9(样品A(低)) 83.5(样品B(高))
HJ 1226—2021《水质 亚甲基蓝分光光度法》	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.003	检定下限0.012 检定上限未定 （标准上一版本为0.70）	30	60～120
美国ASTM D4658—2015《离子电极法测水中硫化物》	水样		0.04～4 000.00	15	80～120（MAP 10–98/152）

通过表4可以看出，本方法的精密度和回收率均优于亚甲基蓝分光光度法，虽然检出限和定量范围相对较高，但是本法验证是以磷酸及其中间产品为检测对象，此类物质的含量整体高于水体，且浓度范围跨度较大，从磷酸测定的实际情况来看，以本法作为湿法净化磷酸及其中间产品硫化物的检测方法显然更为适宜。

选择性离子电极法在测定湿法磷酸及其中间产品过程中，相对于亚甲基蓝分光光度法能适用于含量更高的样品：方法检测的硫化物上限由70 mg/L提升到1 000 mg/L，精密度误差范围由30%缩小至20%以内，加标回收率由60%～120%提升到80%～100%，各项主要指标均有提升。相对ASTM D4658—2015离子电极法测水中硫化物，本方法虽因磷酸样品实际情况增加了前处理装置，但各项指标均与其相关要求接近。因此，选择性离子电极法是一种可适用于磷酸中硫化物（含量相对较高）及其中间产品中硫化物测定的方法。

同时在实测过程中，亚甲基蓝分光光度法由于需要多个步骤进行蒸煮后再进行反应和显色，一般单个样品测定时间在3～6 h。而选择性离子电极法根据样品含量的不同，实际单个样品测定时间在3 h以内，可以大大提高检测效率。

5　方法应用情况

本方法选定公司自有湿法净化磷酸生产中主要工序样品进行测定，涉及的工序如脱重处理、过滤、多级净化、漂白浓缩等过程。基于确定的分析方法，选取含不同硫化物梯度浓度的磷酸样品（含原料磷酸、脱重磷酸、成品磷酸）进行测定，以进行验证。

对不同主要生产节点的样品进行现场取样并及时测定，结果如图3所示。

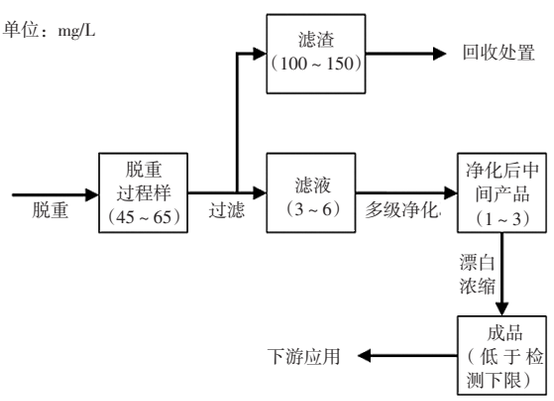


图3　湿法净化磷酸主要工序样品硫化物含量

Fig. 3　Sulfide content of samples in the main process of wet purification of phosphoric acid

通过选择性离子电极法可快速准确测定出湿法磷酸中硫化物含量，便于生产单位掌握生产工艺中对硫化物的脱除及产品质量控制。例如在脱重环节，大部分气体经尾气洗涤进入系统，部分溶于磷酸中的硫化物，在过滤后主要进入滤渣内，测试数据与实际情况基本一致。

6　结论

本研究通过对比分析当前国内外主要的硫化物测定技术标准，结合湿法磷酸生产样品的特性，开发了一种利用选择性离子电极测定湿法磷酸中硫化物的方法，该方法的精密度和加标回收率均优于国

内现行水质中硫化物测定标准的相关要求。

将选择性离子电极法测试应用于实际生产，通过分析关键样品，测试结果与生产工序逻辑吻合，可以为湿法磷酸生产环节中硫化物脱除提供数据支撑。

［参考文献］

［1］ 毛常明,刘晶晶,尹进华,等.湿法磷酸的工艺研究进展[J].河北化工, 2005(4):14-16,36.
Mao Changming, Liu Jingjing, YIN Jinhua, el al. The Development of Study on Wet-process Phosphoric acid Technology [J]. Hebei Chemical Industry, 2005(4):14-16,36.

［2］ 胡兆平,刘阳,李玲,等.硫化钠脱除磷酸中砷元素的研究[J].肥料与健康,2020,47(3):29-31.
Hu Zhaoping, Liu Yang, Li Ling, el al. Study of Removal of Arsenic from Phosphoric Acid by Sodium Sulfide [J]. Fertilizer & Health, 2020,47(3):14-16

［3］ 张芷紫,廖秋实,肖林波,等.精制磷酸脱砷技术研究[J]. 辽宁化工, 2023, 52(10):1456-1458,1463.
Zhang Zhizi, Liao Qiushi, Xiao Linbo, el al. Study on Dearsenification Technology of Refined Phosphoric Acid [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(10):1456-1458,1463.

［4］ 饶轶晟,杨晓健,张红,等.湿法磷酸净化脱砷的研究现状[J].化工进展, 2020, 39(S1):219-224.
Rao Yisheng, Yang Xiaojian, Zhanghong, el al.Research status of removal of arsenic by wet process phosphoric acid [J] Chemical Industry and Engineering Progress,2020,39(S1):219-224.

［5］ 沈娜.亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物方法验证的探讨[J]. 皮革制作与环保科技,2023,4(17):11-13.
Shen Na. Verification of the Method of Sulfide in Water by Methylene Blue Spectrophotometry [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology,2023,4(17):11-13.

［6］ HJ 824—2017 水质 硫化物的测定流动注射-亚甲基蓝分光光度法[S].
HJ 824—2017 Water quality-Determination of sulfide-Flow injection analysis (FIA) and methylene blue spectrophotometric method [S].

［7］ 罗倩.气相分子光谱法测定水中硫化物[C]//中国石油学会天然气专业委员会.第31届全国天然气学术年会(2019)论文集(02气藏开发).[出版地不详]:第31届全国天然气学术年会(2019), 2019:201-203.

［8］ GB/T 37907—2019再生水水质 硫化物和氰化物的测定 离子色谱法[S].
GB/T 37907—2019 Reclaimed water quality—Determination of sulfide and cyanide—Ion chromatography [S].

［9］ ASTM-D4658—2015 Standard Test Method for Sulfide Ion in Water: [S].

［10］ HJ 1226—2021 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法:[S].
HJ 1226—2021 Water quality—Determination of sulfide—Methylene blue spectrophotometric methodzzz[S].

［11］ HJ 168—2021 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
HJ 168—2021 Technical guidelines for the development of environmental monitoring analytical method standards[S].

（上接第106页）

［20］ Li Yalin, Lian Jinshan, Ren Fengling. Characteristics of dissolved organic carbon under various land use types and climatic regions [J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(5):1427-1435.

［21］ IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories[R]. Geneva: IPCC, 2006.

［22］ Linn D M, Dororan J W.Aerobic and anaerobic microbial population in no-till and plowed soils[J].Soil Science Society of America Journal,1984(7):1267-1272.

［23］ 李淑芬,俞元春,何晟.土壤溶解有机碳的研究进展[J].土壤与环境,2002,11(4):422-429.
Li Shufen, Yu Yuanchun, He Sheng. Summary of research on dissolved organic carbon (DOC) [J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(4): 422-429.

［24］ Stewart C E, Paustian K, Conant R T, et al. Soil carbon saturation: concept, evidence and evaluation[J]. Biogeochemistry, 2007, 86(1): 19-31.

［25］ Six J, Conant R T, Paul E A, et al. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils [J]. Plant and Soil, 2002, 241(1): 155-176.

［26］ 段勋,李哲,刘淼,等.铁介导的土壤有机碳固持和矿化研究进展[J].地球科学进展,2022,37(2):202-211.
Duan Xun, Li Zhe, Liu Miao, et al. Progress of the iron-mediated soil organic carbon preservation and mineralization[J]. Advances in Earth Science, 2022, 37(2): 202-211.

［27］ Liu Bin, Xing Zebin, Xue Yuxin, et al. Effect of pyrolysis temperature on the carbon sequestration capacity of spent mushroom substrate biochar in the presence of mineral iron[J]. Molecules, 2024, 29: 5712.

［28］ Wu Jiajun, Zhou Bin, Li Zichuan, et al. Biochar promoted soil organic carbon accumulation and aggregate stability by increasing the content of organic complex metal oxides in paddy soil[J]. Soil & Tillage Research, 2025, 254: 106713.

［29］ Niu Guoyao, He Chiquan, Mao Shaohua, et al. Enhanced soil fertility and carbon sequestration in urban green spaces through the application of Fe-modified biochar combined with plant growth-promoting bacteria[J]. Biology, 2024, 13: 611.

［30］ Qiu Linlin, Daniell T J, Nafees M, et al. Biochar-induced strong microbial carbon limitation prompts organic carbon sequestration and plant growth in antibiotic-contaminated soil [J]. Plant and Soil, 2025, 516(2): 2293-2309.

［31］ Yun Y, Cho Y, Lee J S, et al. Impact of carbon-based biochar application on red pepper yield and soil carbon sequestration[J]. Agronomy, 2026, 16: 84.