

《肥料中游离氟及总氟化物的测定 离子选择性电极法》

编制说明

一、任务来源

本标准是根据国标委综合【2013】90号《国家标准委关于下达 2013年第二批国家标准制修订计划的通知》，由山东省产品质量检验研究院负责组织起草工作，、山东农大肥业科技有限公司、国家化肥质量监督检验中心 (上海)等单位参加。项目名称为《肥料中游离氟及总氟化物的测定 离子选择性电极法》的国家标准，计划编号为20131361-T-6066。该标准为第一次制定。

二、标准编制的背景和意义

在自然状态下，土壤、海水、地面水和地下水都含氟。氟多以化合态存在于自然界中，主要有萤石、氟磷灰石、冰晶石等，它们都是重要的化工原料，广泛应用于炼铝、磷肥、钢铁以及有机氟高级润滑油。在肥料生产过程中，复合肥料生产原料“磷酸”以及复混、掺混肥料原料磷铵，成为肥料中氟化物的主要来源。随着近年来低品位磷矿资源得到利用，肥料中氟化物的含量也有逐年上升的趋势，氟化物对植物的毒害作用已有报道，氟化物可产生抑制植物光合作用、降低呼吸作用、影响有机物的代谢、引起植物产生遗传变异等不利影响，据报道化肥含氟导致江西数千亩水稻枯萎。

目前国家标准方法中仅有磷矿石中氟化物的检验标准，对磷铵、复混（合）肥料、有机肥料等肥料中的氟化物检测没有明确的检测方法，影响了对各类肥料氟化物含量检测评价，近年来因肥料的有毒有害物质超标造成农业减收绝收的问题屡有发生，严重侵害了农民的合法权益，另外生产企业苦于没有检测技术依据，无法对产品中氟化物进行检测，氟化物的检测方法成为生产、消费、以及监管检测部门的技术瓶颈，通过项目研究可确定各种肥料中氟化物的检测方法，并形成国家标准，解决了肥料中氟化物如何准确测定的问题。

本标准通过大量试验验证，建立了肥料中氟化物的离子选择电极的检测方法，为

今后的行业标准及国家方法标准的制定奠定了基础，也为产品标准的限量指标提供了检测依据，也为肥料安全使用以及有毒有害物质限量设置以及政府监管工作提供强有力的技术支撑和科学依据。

三、国内外相关分析方法的研究

目前国内外氟化物的检测方法主要包括离子选择性电极法、分光光度计法、离子色谱法等，其中离子选择性电极法操作简便、快速且仪器的价格低廉，具有广泛应用优势，是目前应用较广的比较准确快速的氟化物测定方法；分光光度计法大多采用氟化物与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色络合物的颜色随着氟离子浓度的增高而加深，在pH4.5的溶液中，显色液可稳定24h，铝、铁的干扰较为严重；随着仪器能力水平的提升以及高性能离子交换柱的开发，离子色谱仪可用作多种阳离子和阴离子的同时分析测定，具有简单、快速和高灵敏的优点，但由于设备价格较高，影响了此方法的广泛应用。综上所述，本标准选用操作简便、快速且仪器的价格低廉的离子选择性电极法检测肥料中氟化物，并具有较高的推广应用价值。

四、标准制定基本原则和主要工作过程

（一）基本原则

- 1、方法的检出限和测定范围满足相关标准和检测工作的要求；
- 2、方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- 3、方法具有普遍适用性，易于推广使用。

（二）标准的适用范围和主要技术内容

1、标准的适用范围

本标准适用于本标准规定了肥料中氟化物的试验方法(离子选择性电极法)。

本标准适用于磷肥、复混肥料、有机肥、水溶肥料等肥料中氟化物的检测。

2、标准的主要技术内容

本标准基于离子选择性电极法的主要影响因素，重点对样品前处理、缓冲体系以及实验条件等进行分析研究，严格质量保证和质量控制，同时兼顾便捷、准确的可操作性。

（三）主要工作过程

本标准有山东农大肥业科技有限公司以及山东省产品质量检验研究院为主承担。

- 1、成立标准制定小组，指定专门起草人员。提出工作方案。
- 2、调查研究，搜集资料，为标准制定提供依据。
- 3、试验条件的选择和优化，包括前处理方法、缓冲体系、实验条件等。
- 4、通过重复性试验，确定方法的精密度；
- 5、通过加标回收试验，研究方法的准确性；

2013 年 6～12 月，完成标准的试验工作，编制完成标准征求意见稿；2014 年 1～10 广泛征求有关检验部门意见，完成验证试验和编制说明，网上提交征求意见稿。

五、 试验条件的选择和优化

1、样品处理条件的确定

本标准样品前处理条件参照 GB/T8571-2008 标准制备样品，对于液体肥料可混匀后直接称样。

2、离子选择电极法样品前处理条件的优化

2.1 提取方式的选择

肥料中氟化物的来源主要是矿石，在酸中只能溶解一部分，采用碱熔融样品浸取测定的氟为全氟，而对于肥料，酸溶氟的指标具有实用意义，因为无论是土壤还是大气中的酸，都不可能将肥料中的氟全部溶出，酸溶氟为有效氟，可以表征其氟元素含量，因此本标准只采用盐酸来溶解样品。本方法分别采用盐酸-水浴加热、盐酸-常温震荡、盐酸-常温超声三种溶样方式，对复混肥料测定条件进行优化，结果见表一

表 1 溶样方式比较

溶样方式	称样量	溶剂(10mL)	温度/℃	时间/min	搅拌	测定结果
水浴加热	0.5g	6mol/L 盐酸	100	20	1 次/5 分钟	1.48
水浴加热	0.5g	6mol/L 盐酸	100	30	1 次/5 分钟	1.57
酸溶常温	0.5g	6mol/L 盐酸	25	30	1 次/5 分钟	1.50
酸溶常温	0.5g	6mol/L 盐酸	25	20	1 次/5 分钟	1.42
酸溶常温	0.5g	6mol/L 盐酸	25	20	超声	1.59

从表 1 可以看出，水浴加热和常温酸溶方式测的结果相当，基于经济和操作简便考虑，我们采用超声 20 分钟常温酸溶的方式提取样品中的氟化物。

2.2 滤纸的选择

试验表明：使用定量滤纸过滤时，测定结果偏高且精密度较差，这是因为定量滤纸在制造过程中，使用了氢氟酸除硅，滤纸中氟本底值高，影响了测定结果的准确度和精密度，因此选择定性滤纸过滤。

2.2 干扰离子消除

电极法测氟的主要干扰离子为 OH^- 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Be^{2+} 、 Th^{4+} 等，其中 Be^{2+} 、 Th^{4+} 在盐酸中不会存在， OH^- 的干扰是由于和 LaF_3 单晶膜生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，而放出 F^- 的影响，所以测定时应控制溶液的 pH 值使其为 6.0~7.0。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 能与 F^- 生成稳定的络合物而干扰氟的测定，消除干扰的办法可加入络合剂掩蔽。为了既消除以上干扰又便于测定操作，我们在测定中加入一定量的总离子强度调节缓冲液，它是由惰性电解质、金属络合剂组成的 pH 缓冲液组成，使其既消除了试样中离子强度的差别和干扰金属离子的影响，又控制溶液的 pH 值。

2.3 不同肥料不同缓冲溶液试验

溶液 pH 对离子选择电极的响应有一定影响。在 $\text{pH} < 5$ 的酸性溶液中，由于形成 HF ，电极指示的 F^- 质量浓度随着酸浓度的增大而减小；在 $\text{pH} > 7.5$ 时， OH^- 有响应，导致 F^- 的表观质量浓度增大，所以选择合适的 pH 是测得可靠数据的关键之一。实验选定溶液 pH 为 5.5~6.0。试验中选用两种缓冲体系，分别为：

缓冲 1：总离子强度缓冲液：3mol/L 乙酸钠溶液与 0.75mol/L 柠檬酸钠溶液 1:1 混合；

缓冲 2：柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液（pH 5.5~6.0）。

由表 2 数据分析可见，对于供试样品水溶肥料、有机肥料、复混肥料、有机无机复混肥料、磷酸二铵，缓冲体系 1 的加标回收率高于缓冲体系 2，故本标准采用缓冲体系 1 作为标准方法的缓冲体系。

表 2 不同缓冲体系肥料中氟化物测定回收率

肥料类别	样品	缓冲 1			缓冲 2		
		F 加标值 (mg)	F 检出值 (mg)	F 回收率 (%)	F 加标值 (mg)	F 检出值 (mg)	F 回收率 (%)
水溶肥料	1	0.100	0.086	86.0	0.100	0.080	80.0
	2	0.100	0.089	89.0	0.100	0.076	76.0
有机肥料	3	0.100	0.085	85.0	0.100	0.069	69.0
	4	0.100	0.116	116.0	0.100	0.120	120.0
有机无机 复混肥料	5	0.500	0.488	97.6	0.500	0.468	93.6
	6	0.500	0.491	98.2	0.500	0.521	104.2
复混肥料	7	0.500	0.513	102.6	0.500	0.460	92.0
	8	0.500	0.520	104.0	0.500	0.446	90.2
磷酸二铵	9	1.000	0.982	98.2	1.000	0.926	92.6
	10	1.000	0.969	96.9	1.000	0.919	91.9
	11	1.000	0.975	97.5	1.000	0.906	90.6
	12	1.000	0.971	97.1	1.000	0.921	92.1

六、方法验证

（一）、验证过程

1、内部验证试验：主要研究方法的检出限和回收率；

2、外部验证试验

（1）确定方法验证单位；

（2）按照方法验证方案准备试验用样品，并与验证单位确定验证时间；

（3）在开展方法验证前，参加方法验证的检测人员应熟悉并掌握方法的原理、操作步骤、注意事项等；

（4）方法验证过程所用的所有试剂、材料、仪器设备以及分析操作步骤均应符合方法的相关要求。

（二）、验证方案

根据国家标准制定的相关规定，组织 8 家有资质的检测实验室进行方法验证，要求参加验证单位，根据影响方法精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告和检测实验报告，验证数据主要包括检出限、精密度和准确度等，并进行实际样品的检测工作，组织单位对方法验证数据进行综合分析汇总。

（目前验证试验正在进行中，计划 2014 年 10 月底完成。）

（三）、方法的线性范围和检出限

根据样品氟化物含量水平和仪器检验特性优化选择标准工作溶液系列，氟标准工作溶液系列如下表 3。

表 3 氟标准工作溶液系列浓度 ($\mu\text{g/mL}$)

1	2	3	4	5	6	7
0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0

根据表 3 配制氟标准工作溶液系列。在优化的条件下进行校正工作曲线实验，以所得在半对数坐标纸上绘制 $E(\text{mV})$ -- $\log c\text{F}^- (\mu\text{g})$ 校准曲线。回归方程为 $y = 57.516x - 338.89$ ，相关系数 0.9997。

可见在该标准工作溶液系列范围内， $E(\text{mV})$ 与 $\log c\text{F}^- (\mu\text{g/mL})$ 线性关系良好，完全可以满足肥料中氟化物测定的需要。

取连续 11 次平行测定试剂空白溶液的结果，根据国际理论与应用化学家联合 (IUPAC) 规定 (检出限等于 3 倍全试剂溶液空白响应值的标准偏差比上标准曲线回归方程的斜率) 计算得离子选择电极法测氟化物方法检出限为 $2.5 \mu\text{g}$ ，最低检出浓度为 0.05mg/L 。

(四)、方法的回收率和精密度

在两个肥料样品中分别添加不同水平的氟化物，进行 6 次平行加标回收试验，结果见表 4。

表 4 回收率测定结果 (n=6)

肥料	加标量 (mg)	测定结果 (mg)						RSD (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	5	4.76	4.93	4.85	5.06	4.69	4.94	2.75	97.4
	10	9.64	9.96	10.02	9.69	9.81	9.58	2.28	98.1
2	5	5.01	4.73	4.96	4.88	4.79	4.91	2.15	97.6
	10	9.83	9.69	9.78	9.96	9.74	9.98	1.20	98.3

由表 4 可见，氟的回收率在 97.4%~98.3%之间，说明方法的准确度良好。

选取两个肥料样品分别平行测定 6 次评价样品精密度，实验结果表明该方法测定肥料中氟化物数据稳定，精密度良好，见表 5。、

表 5 肥料中氟含量测定的精密度

重复测定次数	样品 1 (mg/g)	样品 2 (mg/g)
	氟	氟
1	10.6	28.7
2	10.1	27.6
3	9.9	29.2
4	11.1	28.1
5	10.5	28.6
6	10.3	27.9
平均值	10.4	28.4
标准偏差 (%)	0.422	0.592
相对标准偏差 (%)	4.06	2.08

表 6 实际样品普查

肥料类别	样品	F 含量 (%)
水溶肥料	1	0.0016
	2	0.0008
	3	0.0012
	4	0.0015
	5	0.0022
	6	0.0011
	7	0.0035
	8	0.0030
有机肥料	1	0.036
	2	0.049
	3	0.028
	4	0.021
	5	0.041
有机无机复混肥料	1	0.352
	2	0.320
	3	0.201
	4	0.414
	5	0.489
	6	0.544
复混肥料	1	0.504
	2	0.486
	3	0.248
	4	0.323
	5	0.697
	6	0.872
	7	1.48
	8	0.848
	9	1.29
	10	1.03
	宁夏	0.860
	江苏	1.11
	江苏	1.12
	北京	0.357
	北京	0.412

肥料类别	样品	F 含量 (%)
	安徽	0.503
	安徽	0.526
	湖北	1.12
	湖北	1.15
	湖北	1.04
磷酸二铵	云南	1.87
		2.32
		1.65
		1.99
	湖北	2.88
		3.01
		3.12
		1.84
		2.55
		2.67
	贵州	2.36
		2.69
		3.06
		2.89
		2.31
	四川	1.60
		1.89
		2.13
		2.29
		2.36

七、验证数据统计分析-精密度计算

根据验证方案的 8 家验证单位的验证数据和报告，对数据进行数理统计分析，求出 R 和 r，目前此项工作正在进行中。