

## 《复混肥料中有效磷含量的测定》征求意见稿编制说明

### 一、任务来源

国家标准GB/T XXXX-XXXX《复混肥料中有效磷含量的测定》是依据国标委文件：“关于下达2014年第一批国家标准制修订计划的通知”，编号为20140464-T-606的计划编制。本标准由中国石油和化学工业联合会提出，由深圳市芭田生态工程股份有限公司、上海化工研究院、黑龙江省质量监督检测研究院、山东省产品质量监督检验研究院、湖南省产商品质量监督检验院等单位联合修订，全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会磷复肥分会(SAC/TC105 SC3) 归口，计划2015年完成。

### 二、标准编制的目的和意义

磷肥是现代农业中一种非常重要的肥料，含磷复混肥料的使用量大，使用范围广，因此，快速、准确、环保的检测方法也是技术发展的必然趋势，是保障肥料消费者利益的一个关键措施，同时也为肥料生产企业的过程检测、出厂质量保证、质量监督检查等工作，提供有力的保障，提高了公司出厂产品质量。

### 三、国内外相关方法的研究

目前国内外肥料中磷含量的检测方法主要包括重量法、分光光度法、等离子体发射光谱法。其中等离子体发射光谱法是目前应用比较准确快速的磷含量的测定方法；采用喹钼柠酮重量法，该方法使用硝酸、喹啉、丙酮、钼酸钠等化学试剂，耗时长，耗能高。国家标准GB/T22923 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法，磷含量的测定采用钒钼黄比色法，需要使用高氯酸，危险性较大。综上所述，本标准选用超声提取，等离子体发射光谱测定复混肥料中磷含量的测定，是对现有标准的补充，并具有较高的推广应用价值。

### 四、主要工作过程

本标准编制工作由深圳市芭田生态工程股份有限公司为主承担。

- 1、成立标准小组，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、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。

2014年12月，完成标准的初步试验及标准草案，多次征求有关检验部门意见，形成征求意见稿及编制说明；2015年8月进行不同实验室的验证工作，并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/T 8571-2008 标准制备样品，对于液体肥料可混匀后直接称样。

### 2、提取溶液的选择

同一样品使用 EDTA 二钠溶液、0.5mol/L 盐酸溶液、20g/L 柠檬酸震荡提取有效磷，重量法测定提取出的有效磷，与按 GB8573 要求测定结果进行对比，确定提取溶液。

表 1 提取溶液比较

名称	EDTA 提取% (国标)	盐酸溶液%	与国际偏差	柠檬酸提取%	与国际偏差
15-6-15	5.16	5.19	0.03	5.11	-0.05
	5.13	5.17	0.04	5.16	0.03
	5.17	5.20	0.03	5.14	-0.03
21-11-13	10.45	10.57	0.12	10.41	-0.04
	10.47	10.52	0.05	10.43	-0.04
	10.43	10.58	0.15	10.44	0.01
	10.49	10.54	0.05	10.44	-0.05
15-20-6	20.50	20.75	0.25	20.61	0.11
	20.50	20.78	0.28	20.62	0.12
	20.61	20.70	0.09	20.56	-0.05
	20.58	20.69	0.11	20.59	0.01
	20.63	20.81	0.18	20.63	0
	20.61	20.76	0.15	20.57	-0.04

从表 1 可以看出，使用盐酸溶液提取的测定结果正偏差较大，超过允许差 $\leq 0.20\%$ 的要求。柠檬酸溶液提取正负偏差在允许差要求范围内，得出提取溶液为柠檬酸溶液是可行的。

### 3、提取方式的选择

定提取溶液后，同一样品采用 EDTA 震荡提取、柠檬酸超声 10min 提取，重量法测定提取出的有效磷，与按 GB8573 要求测定结果进行对比，确定提取方式。

表 2 提取方式比较

名称	震荡提取/% (国标)	超声提取/%	与国标偏差
A201410009	5.58	5.50	-0.08
A201410011	13.69	13.58	-0.11
A201410012	13.89	13.76	-0.13
A201410013	13.78	13.85	0.07
A201410014	8.99	9.08	0.09

从表 2 可以看出，采用柠檬酸超声 10min 提取与国家标准震荡提取对比，结果正负偏差在允许差 $\leq 0.20\%$ 的要求范围内，证明超声提取可作为磷含量的提取。

### 4、提取时间的确定

同一样品、同一提取溶液采用不同的超声提取时间，重量法测定提取出的有效磷，与按 GB8573 要求测定结果进行对比，确定提取时间。

表 3 提取时间比较

名称	国标%	超声 5min/%	偏差	超声 6min/%	偏差	超声 10min/%	偏差
A201410032	5.30	5.11	-0.19	5.26	-0.04	5.23	-0.07
A201410034	4.98	4.65	-0.33	4.90	-0.08	4.98	0.00
A201410035	5.50	5.16	-0.34	5.45	-0.05	5.52	0.02

从表 3 可以看出,采用超声 5min 负偏差超出允许差 $\leq 0.2\%$ ,超声 6min、10min 提取与国家标准对比,结果正负偏差在允许差 $\leq 0.20\%$ 的要求范围内,时间上 6min 更短、更优,因此选择超声 6min。

## 5、测定方法的选择

5.1 同一样品选用 EDTA 二钠震荡提取,等离子体发射光谱法与 GB/T 8573-2010 要求测定的有效磷含量,进行比较,确定不同的测定方法。

表 4 测定方法的比较 (EDTA 提取)

名称	重量法结果%	ICP 结果 (177nm) %	偏差	ICP 结果 (213nm) %	偏差
12-22-11	22.12	22.00	-0.12	21.85	-0.27
19-22-4	23.15	23.31	0.16	23.08	-0.07
19-22-5	23.04	23.38	0.34	23.19	0.15
15-5-15	5.34	5.53	0.19	5.45	0.11
15-5-15	5.27	5.47	0.2	5.38	0.11
13-11-21	11.18	11.37	0.19	11.15	-0.03
13-11-21	11.13	11.46	0.33	11.23	0.10

从表 4 可以看出,采用等离子发射光谱法与重量法进行对比 7 组数据有 1 组正负偏差超出允许差 $\leq 0.20\%$ ,其余 6 组数据在允许差范围内,通过操作的熟练可减少超误差部分数据,说明等离子发射光谱法是可行的,此方法使用 EDTA 二钠作为提取液,溶液中盐度较高,对等离子体发射仪的矩管损耗大,建议不采用。

5.2 同一样品选用柠檬酸超声提取,等离子体发射光谱法与 GB/T 8573-2010 要求测定的有效磷含量进行比较确定测定方法。

附表 5 测定方法的比较 (柠檬酸提取)

名称	重量法%	ICP 测定%	偏差
D201504091	17.46	17.38	-0.08
	17.40	17.34	-0.06
D201504092	20.33	20.15	-0.18
	20.35	20.16	-0.19
A201508081	17.62	17.74	0.12
	17.68	17.70	0.02
A201508082	17.81	17.89	0.08
	17.93	18.03	0.10

A201504089	11.15	11.10	-0.05
	11.20	11.12	-0.08
A201409113	16.36	16.69	0.33
	16.37	16.53	0.16
A201409115	4.26	4.19	-0.07
	4.29	4.23	-0.06
A201409121	9.25	9.41	0.16
	9.29	9.38	0.09
A201409122	8.92	8.98	0.06
	8.85	8.95	0.1
A201409119	5.39	5.39	0
	5.41	5.35	-0.06
A201409123	5.14	5.29	0.15
	5.21	5.20	-0.01
A201410120	6.82	6.75	-0.07
	6.79	6.70	-0.09
A201410121	12.75	12.81	0.06
	12.70	12.83	0.13
A201410122	12.62	12.68	0.06
	12.58	12.63	0.05
A201410125	13.54	13.55	0.01
	13.58	13.60	0.02
A201410126	13.16	13.31	0.15
	13.28	13.35	0.07
A201411020	5.27	5.15	-0.12
	5.20	5.12	-0.08

从表 5 可以看出，采用等离子发射光谱法与重量法进行对比 34 组数据有 3 组正负偏差超出允许差 $\leq 0.20\%$ ，其余 32 组数据在允许差范围内，通过操作的熟练可减少超误差部分数据，后期检测的数据均在误差范围内，说明等离子发射光谱法是可行的。

#### 6、水溶磷测定方法的选择

同一样品使用纯水作为提取剂，直接超声 6min 提取样品中的水溶磷，等离子体发射光谱法与 GB/T 8573-2010 要求测定的水溶磷含量：

表 6 水溶磷测定方法比较

名称	重量法%	ICP 测定%	偏差
D201504092	18.19	18.03	-0.16
A201507111	16.55	16.69	0.14
A201507123	11.10	11.21	0.11
A201508086	8.68	8.59	-0.09
D201504088	15.10	15.02	-0.08
A201507007	14.24	14.16	-0.08

从表 6 可以看出，等离子体发射光谱法与 GB/T 8573-2010 要求测定结果进行对比，结

果正负偏差在允许差 $\leq 0.20\%$ 的要求范围内，因此超声提取复混肥料中的水溶磷采用等离子体发射光谱法测定复混肥料中水溶磷含量是可行的。

## 7、干扰消除

等离子体发射光谱测定复混肥料中磷含量，主要干扰为基体效应，不同的基体直接影响测定结果，因此在测定样品时，提取剂加入量要准确（如用量筒量 150mL 柠檬酸），标准曲线要求加入相同量的提取剂，减少基体效应。

## 六、方法验证

### （一）、验证过程

1、内部验证试验：主要研究方法的检测限和回收率；

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，参与方法验证的检测人员应熟悉掌握方法的原理、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应符合方法的相关要求。

### （二）验证方案

根据国家标准修订的相关规定，组织 4 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测限、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 2015 年 9 月底完成）

### （三）方法的线性范围和检出限

根据样品磷含量水平和仪器检验特性优化选择标准工作溶液系列，五氧化二磷标准工作溶液系列如下表 7。

表 7 五氧化二磷标准工作溶液系列浓度 (ug/mL)

1	2	3	4	5	6
0	2	4	6	8	10

根据表 7 配制磷标准工作溶液系列。在优化的条件下进行校准工作曲线实验，得出回归

方程与相关系数。

取连续 11 次平行测定试验空白溶液的结果，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差比上标准曲线回归方程的斜率）计算出等离子体发射光谱法测定磷含量方法的检出限及最低检出限浓度。（正在试验，待补充数据）

#### （四）方法回收率和精密度

在两个肥料样品中分别添加不同水平的磷，进行 6 次平行回收试验，得出磷的回收率。（正在试验，待补充数据）

选取两个肥料样品分别平行测定 6 次评价样品精密度，试剂结果表明方法测定肥料中的磷含量的数据稳定，精密度良好，见表 8

表 8 肥料中磷含量测定的精密度

重复测定次数	样品 1 (D201504088)	样品 2 (D201504089)
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
1	18.13	11.28
2	18.06	11.14
3	18.15	11.03
4	18.18	11.14
5	18.14	11.10
6	18.11	11.12
平均值	18.13	11.14
极差 (%)	0.12	0.25
标准偏差 (%)	0.04	0.08
相对标准偏差 (%)	0.22	0.74

#### 七、验证数据统计分析-精密度计算

根据验证方案的 4 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。