

GB/T 8573《复混肥料中磷含量的测定》国标修订

送审稿编制说明

一、任务来源

国家标准GB/T 8573《复混肥料中磷含量的测定》国标修订是依据国标委文件：“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、湖南省产品质量监督检验研究院等单位联合修订，全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）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，含磷肥料的质量好坏，严重影响到农户的利益，也影响到农业的发展，磷含量的检测工作也成了一项关乎国计民生的重要工作。快速、低成本的进行磷含量检测，是保障肥料消费者利益的一个关键措施。快速、准确、环保的检测方法成为品质保证的前提，也是技术发展的必然趋势，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。

目前 GB/T8573 复混肥料中磷含量的测定，采用喹钼柠酮重量法。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。随着检测技术的不断提高，快速、准确测定复混肥料中有效磷含量为社会检测技术的发展趋势，采用先进仪器检测有效磷含量成为检测技术发展的成果。

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之一；国内目前复混肥料普遍采用重量法及自动分析仪测定法，其中重量法耗时较长。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，是对现有检测方法的补充，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，网上提交征求意见稿，2015 年 9 月 8-10 日，全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会组织在赤峰进行了 2015 年第二次标准征求意见会，会上与会人员对该标准征求意见稿进行了充分讨论并提出修改意见。2015 年 10 月，根据收集的意见，再次补充了实验，完善形成了送审稿。

五、试验条件的选择和优化

1、样品处理条件的确定

从山东、沈阳、广东、徐州、广西、江西、福建等地收集不同磷来源的复混肥料样品，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 GB8573-2010 要求测定结果进行对比，确定提取溶液。

表 1 提取溶液比较

样品编号	EDTA 提取 (现国标) 结果%	盐酸溶液提取		柠檬酸提取	
		结果%	与现国标 偏差%	结果%	与现国 标偏差%
D040	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
D041	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
D042	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

确定提取溶液后，同一样品采用 EDTA 震荡提取、柠檬酸溶液和 EDTA 溶液（60℃）超声超声 10min 提取，重量法测定提取出的有效磷，与按 GB/T 8573 现行标准的测定结果进行对比，确

定提取方式。

表 2 柠檬酸提取与国标比较

名称	震荡提取/%（国标）	柠檬超声提取/%	与国标偏差
A009	5.58	5.50	-0.08
A011	13.69	13.58	-0.11
A012	13.89	13.76	-0.13
A013	13.78	13.85	0.07
A014	8.99	9.08	0.09

表 3 EDTA 超声提取 10min 与国标比较

样品编号	震荡提取/%（国标）	EDTA 加热提取 (ICP 法)	与国标偏差
C069	9.11	9.03	-0.08
A007	15.84	15.30	-0.54
A111	18.31	17.61	-0.7

因表 3 显示结果不理想，重新进行延长提取时间、采用滤纸包裹形成再验证，结果见表 4。

表 4 延长提取时间对比

样品编号	EDTA 加热超声提取磷含量测定结果%				
	超声 10 分钟	超声 20 分钟	超声 10 分钟 (滤纸包裹)	超声 20 分钟 (滤纸包裹)	震荡提取/%（国标）
A007	15.42	15.51	15.41	15.44	15.84

从表 2、表 3、表 4 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，而采用 EDTA 加热超声 10min 提取与国家标准震荡提取对比，结果大于正负偏差允许差 $\leq 0.20\%$ 的要求范围内，同时延长超声提取时间，偏差仍大于允许差，此表明 EDTA 加热提取不稳定。

4、提取时间的确定

同一样品、同一提取溶液柠檬酸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 GB8573-2010 要求测定结果进行对比，确定最佳提取时间。

表 5 提取时间比较

样品编号	现国 标%	超声 5min/%		超声 6min/%		超声 8min/%		超声 10min/%	
		结果	偏差	结果	偏差	结果	偏差	结果	偏差
A032	5.30	5.11	-0.19	5.26	-0.04	5.28	-0.02	5.23	-0.07
A034	4.98	4.65	-0.33	4.90	-0.08	4.92	-0.06	4.98	0.00
A035	5.50	5.16	-0.34	5.45	-0.05	5.42	-0.08	5.52	0.02
A007	15.84	15.45	-0.39	15.90	0.06	15.90	0.06	15.80	-0.04
D042	20.58	20.22	-0.36	20.50	-0.08	20.55	-0.03	20.63	0.05

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、8 min、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、8 min 更短、更优，因此选择超声 6-8min。

5、不同磷源的适用情况

采用不同磷源的复混肥料样品进行柠檬酸超声 6-8min 提取后重量法测定与 GB/T 8573-2010 要求测定结果进行对比，确定不同磷源的适用情况。

表 6 不同磷源比较

样品编号	EDTA 震荡提取 (重量法/国标)	柠檬酸超声提取 (重量法)	偏差	磷源
C069	8.94	9.11	0.17	磷酸二氢钾
C070	9.26	7.08	-2.18	磷酸氢钙 磷酸二氢钾 钙镁磷肥 过磷酸钙
C071	9.28	4.64	-4.64	钙镁磷肥
C072	10.88	8.58	-2.3	磷酸氢钙
C073	8.32	5.82	-2.5	过磷酸钙
A014	8.99	9.08	0.09	硝磷复肥 磷酸一铵

表 6 可以看出，采用不同磷源磷酸氢钙、磷酸二氢钾、钙镁磷肥、过磷酸钙、硝磷复肥、磷酸一铵的复肥进行试验对比，磷酸二氢钾、硝磷复肥、磷酸一铵为磷源的复肥适用超声提取，磷酸氢钙、钙镁磷肥、过磷酸钙为磷源的复肥不适用于柠檬酸超声 6-8min 提取。

6、测定方法的选择

6.1 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 7 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
D043	22.12	22.00	-0.12	21.85	-0.27
D044	23.15	23.31	0.16	23.08	-0.07
D045	23.04	23.38	0.34	23.19	0.15
D046	5.34	5.53	0.19	5.45	0.11
D047	5.27	5.47	0.20	5.38	0.11
D048	11.18	11.37	0.19	11.15	-0.03
D049	11.13	11.46	0.33	11.23	0.10

从表 7 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。

6.2 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。

表 8 测定方法的比较（柠檬酸提取）

名称	重量法%	ICP 测定%	偏差
D091	17.46	17.38	-0.08
	17.40	17.34	-0.06
D092	20.33	20.15	-0.18
	20.35	20.16	-0.19
A081	17.62	17.74	0.12
	17.68	17.70	0.02
A082	17.81	17.89	0.08
	17.93	18.03	0.10
A089	11.15	11.10	-0.05
	11.20	11.12	-0.08
A113	16.36	16.69	0.33
	16.37	16.53	0.16
A115	4.26	4.19	-0.07
	4.29	4.23	-0.06
A121	9.25	9.41	0.16
	9.29	9.38	0.09
A122	8.92	8.98	0.06
	8.85	8.95	0.1
A119	5.39	5.39	0
	5.41	5.35	-0.06
A123	5.14	5.29	0.15
	5.21	5.20	-0.01
A120	6.82	6.75	-0.07
	6.79	6.70	-0.09
A121	12.75	12.81	0.06
	12.70	12.83	0.13
A122	12.62	12.68	0.06
	12.58	12.63	0.05
A125	13.54	13.55	0.01
	13.58	13.60	0.02
A126	13.16	13.31	0.15
	13.28	13.35	0.07
A020	5.27	5.15	-0.12
	5.20	5.12	-0.08

从表 8 可以看出，相同的提取方式后，采用等离子发射光谱法与重量法测定进行对比 34 组数

据有 1 组正负偏差超出允许差 $\leq 0.20\%$ ，其余 33 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。

7、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 6-8min 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 9 水溶磷测定方法比较

名称	重量法%	ICP 测定%	偏差
D092	18.19	18.03	-0.16
A111	16.55	16.69	0.14
A123	11.10	11.21	0.11
A086	8.68	8.59	-0.09
D088	15.10	15.02	-0.08
A007	14.24	14.16	-0.08

从表 9 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。

8、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、精密度；

2、外部验证试验

根据国家标准修订的相关规定，组织 6 家有资质的检测实验室进行方法验证，要求参加验证单位，根据影响方法精确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，验证数据主要包括重现性和准确度等，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。

（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符合方法的相关要求。

(5) 组织方进行综合分析汇总。

(二) 验证结果及分析

1、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 10。

表 10 五氧化二磷标准工作溶液系列浓度 (ug/mL)

序号	1	2	3	4	5	6
浓度 (ug/mL)	0	2	4	6	8	10

根据表 10 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，回归方程为 $\text{Conc}=a*I^3+b*I^2+c*I+d$ ，相关系数 $r^2=0.99999$ 。可见在该标准曲线工作溶液系列范围内，线性关系良好，可以满足复混肥料中磷含量的测定需要。

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是 0.0216mg/L，最低检出浓度为 0.1037mg/L。

2、方法回收率

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，结果见表 11。

表 11 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	4	10.08	10.11	10.05	10.03	9.92	10.05	0.65	101.00
	8	14.16	14.11	14.09	14.05	14.08	14.05	0.29	101.13
2	4	16.04	16.04	16.08	16.10	16.03	16.12	0.23	101.71
	8	20.13	20.08	20.11	19.99	20.01	20.04	0.28	100.75

由表 10 可见，磷的回收率在 100%~102% 之间，说明方法的准确性良好。

3、同一实验室精密度 (重复性)

同一样品由同一实验室重复 6 次测定 (柠檬酸超声或 EDTA 震荡提取、ICP 测定)。选取两个肥料样品分别平行测定 6 次评价方法精密度，试剂结果表明测定肥料中的有效磷含量的数据稳定，精密度良好，见表 12。

表 12 肥料中有效磷含量测定的精密度

重复测定次数	样品 1 (D 088) (柠檬酸超声)	样品 2 (D 089) (柠檬酸超声)	样品 3 (A 145) (EDTA 震荡)
1	18.13	11.28	13.58
2	18.06	11.14	13.59
3	18.15	11.03	13.48
4	18.18	11.14	13.45
5	18.14	11.10	13.52
6	18.11	11.12	13.60
平均值	18.13	11.14	13.54
标准偏差 (%)	0.04	0.08	0.06
相对标准偏差 (%)	0.22	0.74	0.46

4 同一实验室平行性绝对偏差分析

同一样品，由不同单位使用柠檬酸超声或 EDTA 震荡提取后，等离子发射光谱法测定，分析确定样品的同一实验室平行性偏差，结果如表 13、表 14。

表 13 同一实验室平行偏差数据（柠檬酸超声提取 ICP 测定）

样品 编号	A 单位	平行 偏差	B 单位	平行 偏差	C 单位	平行 偏差	E 单位	平行 偏差	F 单位	平行 偏差
D092	20.29	0.16	20.55	0.03	20.19	0.04	20.27	0.00	20.22	0.20
	20.13		20.58		20.15		20.27		20.42	
D 088	17.92	0.03	18.28	0.01	17.62	0.48	17.81	0.15	17.91	0.12
	17.95		18.29		17.14		17.96		18.03	
A 111	18.41	0.08	18.55	0.17	17.64	0.42	18.04	0.25	18.32	0.10
	18.33		18.38		18.06		18.29		18.22	
A 007	15.88	0.13	15.62	0.07	15.35	0.18	15.72	0.16	15.79	0.09
	16.01		15.69		15.17		15.56		15.88	
A 123	13.7	0.06	13.52	0.08	13.23	0.09	13.25	0.05	13.14	0.16
	13.76		13.60		13.14		13.40		13.30	
D 089	11.3	0.06	11.1	0.02	10.50	0.34	11.14	0.17	11.09	0.06
	11.24		11.12		10.84		11.31		11.15	
A 086	9.56	0.55	9.94	0.07	9.63	0.18	10.02	0.01	9.66	0.06
	10.11		9.87		9.45		10.03		9.72	
A 089	6.81	0.04	6.66	0.03	6.59	0.22	6.54	0.16	6.68	0.04
	6.85		6.63		6.81		6.70		6.64	
A 087	5.04	0.04	5.15	0.11	4.9	0.04	4.95	0.01	5.01	0.02
	5.08		5.04		4.86		4.96		5.03	

表 14 同一实验室平行偏差数据（EDTA 震荡提取 ICP 测定）

样品编号	A 单位	平行偏差	B 单位	平行偏差	C 单位	平行偏差	D 单位	平行偏差	E 单位	平行偏差
D092	20.59	0.02	20.55	0.03	20.26	0.06	20.53	0.19	20.42	0.08
	20.57		20.58		20.2		20.34		20.34	
D 088	18.35	0.11	18.28	0.01	17.9	0.26	17.12	0.17	18.00	0.00
	18.46		18.29		17.64		16.95		18.00	
A 111	18.28	0.01	18.55	0.17	17.95	0.21	18.67	0.17	18.25	0.08
	18.27		18.38		17.74		18.84		18.33	
A 007	15.82	0.08	15.62	0.07	15.47	0.39	15.87	0.05	15.92	0.13
	15.9		15.69		15.08		15.92		15.79	
A 123	13.61	0.01	13.52	0.08	13.05	0.00	13.54	0.33	13.21	0.11
	13.62		13.6		13.05		13.21		13.32	
D089	11.55	0.04	11.1	0.02	11.14	0.16	11.21	0.17	11.45	0.04
	11.59		11.12		11.3		11.04		11.49	
A 086	9.89	0.36	9.94	0.07	9.55	0.04	9.85	0.03	9.95	0.25
	10.25		9.87		9.59		9.82		9.70	
A 089	6.88	0.22	6.66	0.03	6.53	0.01	6.61	0.24	6.77	0.06
	6.66		6.63		6.52		6.85		6.71	
A 087	4.61	0.19	5.15	0.11	4.91	0.10	5.04	0.06	4.99	0.09
	4.80		5.04		5.01		5.10		4.90	

从表 13、表 14 看，等离子发射光谱法测定复肥中磷含量，同一实验室最大平行偏差绝对值为 0.55%，95.5%的数据在 0.0-0.4%之间，90 组数据中只有 2 组数据平行绝对偏差大于 0.4%。标准确定平行绝对偏差不大于 0.4%。

5 不同实验室间重现性分析

不同实验室进行柠檬酸超声或 EDTA 震荡提取后，等离子发射光谱发测定，分析确定不同实验室间极差，结果如表 15、表 16（见下页）。

从表 15、表 16 看不同实验室最大极差为 0.91%；其中舍去 D088、A111 的两个异常数据数据，其中 17 组数据，有 2 组数据极差超过 0.6%，从以上数据初定不同实验室间绝对偏差不大于 0.6%。

说明：计算标准偏差、相对标准偏差时，未舍去数据。

表 15 不同实验室（柠檬酸超声提取 ICP 测定）结果

样品编号	现有国标	A 单位	B 单位	C 单位	E 单位	F 单位	极差	标准偏差%	相对标准偏差%
D 092	20.33	20.21	20.57	20.17	20.27	20.32	0.40	0.14	0.69
D 088	18.13	17.94	18.29	17.38	17.88	17.97	0.91	0.31	1.72
A 111	18.31	18.37	18.47	17.85	18.16	18.27	0.61	0.22	1.19
A 007	15.84	15.95	15.66	15.26	15.64	15.83	0.69	0.24	1.55
A 123	13.14	13.73	13.56	13.19	13.38	13.22	0.55	0.23	1.75
D 089	11.15	11.27	11.11	10.67	11.22	11.12	0.60	0.21	1.94
A 086	9.75	9.84	9.91	9.54	10.02	9.69	0.37	0.17	1.73
A 089	6.69	6.83	6.65	6.70	6.62	6.66	0.19	0.07	1.10
A 087	4.93	5.06	5.10	4.88	4.96	5.02	0.22	0.08	1.66

表 16 不同实验室（EDTA 震荡提取 ICP 测定）结果

样品编号	现有国标	A 单位	B 单位	C 单位	D 单位	E 单位	极差	标准偏差%	相对标准偏差%
D092	20.33	20.58	20.57	20.23	20.44	20.38	0.35	0.14	0.67
D 088	18.13	18.41	18.29	17.77	17.04 (舍去)	18.00	0.64	0.49	2.76
A 111	18.31	18.28	18.47	17.85 (舍去)	18.76	18.29	0.48	0.30	1.62
A 007	15.84	15.86	15.66	15.28	15.90	15.86	0.62	0.24	1.51
A 123	13.14	13.62	13.56	13.05	13.38	13.26	0.57	0.23	1.71
D 089	11.15	11.57	11.11	11.22	11.13	11.47	0.46	0.20	1.74
A 086	9.75	10.07	9.91	9.57	9.84	9.82	0.50	0.17	1.69
A 089	6.69	6.77	6.65	6.53	6.73	6.74	0.24	0.09	1.30
A 087	4.93	4.71	5.10	4.96	5.07	4.94	0.39	0.14	2.78

七、采标情况

无完全对应的 ISO 标准或国外先进标准。肥料中磷的测定普遍都采用磷钼酸喹啉重量法以及磷钼蓝分光光度法或磷钒钼酸铵分光光度法，重量法适用于高量的磷的测定，磷含量很低时可采用灵敏度较高的磷钼蓝分光光度法），而中等磷含量时，还可采用磷钒钼酸铵黄分光光度法。各国方法的主要差异在于有效磷的提取方法，国际上通用的主要是中性柠檬酸铵、碱性柠檬酸铵、2% 柠檬酸提取剂（AOAC、CEN 和日本），前苏联和我国也采用 EDTA 溶液，AOAC 也采用 EDTA 与柠檬酸盐为 1:2 的中性溶液作为有效磷的提取剂，在 65℃ 的水浴中振荡一小时来提取有效磷。