

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.19598

无机肥料中有效磷含量的测定国际标准制定研究

黄河清^{1, 2}, 储德韧^{1, 2*}, 章明洪^{1, 2*}

[1. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2. 国家化肥质量监督检验中心(上海), 上海 200062]

摘要: 为统一全球无机肥料中有效磷含量的测定方法, 对国际上现有的3种主要检测方法进行了分析研究, 比较了我国现行仲裁方法(GB/T 8573)、欧盟标准方法(EN 15959)以及传统国际标准方法(ISO 6598)的差异性, 研究表明上述3种方法对测定结果没有显著差异。ISO/TC 134推荐了以GB/T 8573为基础, 制订新国际标准ISO/DIS 22018, 该新标准草案通过国际实验室间比对, 验证了GB/T 8573分析方法适用性广、精密度高, 是一种较好的通用测定方法, 可作为新的国际标准推广使用。

关键词: 无机肥料; 有效磷; 国际标准; 实验室间比对

磷作为植物3大主要营养元素之一, 对于农作物的产量提升和品质改善起着关键性作用, 因此肥料中有效磷的含量成为衡量肥料质量的一个重要指标。由于不同种类的磷肥, 其成分、性质和加工工艺不同, 传统上, 对各种磷肥中磷的提取和测定方法也不同。

目前国际上主要的肥料中磷含量提取体系包括: 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液^[1-6]、中性柠檬酸铵溶液^[7-9]、碱性柠檬酸铵溶液^[10-12]、柠檬酸溶液^[6, 3-14]、EDTA-2Na与柠檬酸盐为1:2的中性溶液^[15]等。在国际标准ISO 8157: 2015《肥料与土壤调理剂术语》中, “有效磷”的定义为: 水溶性磷与柠檬酸铵溶液可溶磷含量或与EDTA溶液可溶磷含量之和^[16]。自1999年起, 我国在国家标准中逐步将各类无机肥料(不含钙镁磷肥)有效磷含量的提取体系统一为0.1 mol/L的EDTA-2Na溶液^[1], 该方法在国内已有20余年的技术实践。

另一方面, 国内外针对肥料中有效磷含量的测定方法也不尽相同, 主要包括喹钼柠酮重量

法^[1-8, 15, 17-19]、喹钼柠酮容量法^[4, 7-8]、分光光度法^[2, 6-8, 15, 18, 20]、等离子体发射光谱(ICP)法^[1, 21]。我国现行仲裁方法(GB/T 8573)^[1]、欧盟标准方法(EN 15959)^[17]以及传统国际标准方法(ISO 6598)^[19]均选择了喹钼柠酮重量法, 但三者有部分试验操作步骤上如提取溶液沸腾保持时间、喹钼柠酮试剂加入的量等方面存在显著差异, 具体区别详见表1。

表1 三项标准方法在重量法部分操作步骤

操作步骤	GB/T 8573	EN 15959	ISO 6598
A 硝酸加入量	1+1 硝酸 10 mL	浓硝酸 15 mL	浓硝酸 25 mL
B 水解溶液沸腾保持时间	2 ~ 3 min	60 min	2 ~ 3 min
C 喹钼柠酮试剂加入量	35 mL	40 mL	100 mL
D 沉淀烘干温度	180℃	250℃	250℃
E 沉淀烘干时间	45 min	15 min	15 min

为解决国际上针对不同基础磷肥中有效磷测定需采用不同的提取测定方法的现状, 我国以GB/T 8573—2017^[1]为基础, 向国际标准化组织“肥料、土壤调理剂和有益物质”标准化技术委员会(ISO/TC 134)提出了建立“无机肥料中有效磷提取和测定-EDTA提取法”国际标准草案(ISO/DIS 22018), 以求将无机肥料中有效磷含量分析检测方法予以统一, 形成一套既能结合我国现有方法, 同时又能够为各国所接受的测定方

收稿日期: 2019-12-24; 录用日期: 2020-05-02

基金项目: 上海市科委2018年度技术标准专项项目: “无机肥料中有效磷的测定国际标准制定研究”(18DZ2200100)。

作者简介: 黄河清(1989-), 女, 江苏南京人, 工程师, 硕士, 从事肥料和土壤调理剂检测及标准化工作, E-mail: huanghqmsds@163.com。

通讯作者: 储德韧, E-mail: cdr@ghs.cn; 章明洪, E-mail: zmh@ghs.cn。

法。为此,通过方法比较试验,对 GB/T 8573^[1]、EN 15959^[17]与 ISO 6598^[19]3种标准中有效磷含量测定方法的差异进行了研究。并在确定新国际标准草案 ISO/DIS 22018 中所采用的测定方法后,通过开展国际实验室间比对,对该方法在全球范围内的适用性与精密度进行了验证。

1 材料与方

为研究3项标准方法对重量法测定有效磷含量的结果是否存在影响,分别依据 GB/T 8573、EN 15959 以及 ISO 6598 对5个磷肥样品进行测定。

1.1 主要试剂

EDTA-2Na 溶液 (0.1 mol/L); 喹钼柠酮试剂^[22]; 1+1 硝酸溶液^[22]。实验中所使用试剂药品均为 AR 级试剂。

1.2 试验样品

试验选取了5种含磷肥料样品,涵盖了不同类型的产品,有效磷含量在10%~46%之间,样品信息详见表2。

表2 样品信息

样品编号	样品名称	样品外观	氮磷钾质量比 (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)
1	复混肥料	白色颗粒	26-10-15
2	过磷酸钙	灰色粉末	0-16-0
3	复合肥料	黑色颗粒	20-26-8
4	磷酸一铵	白色粉末	11-44-0
5	磷酸二铵	黄色颗粒	18-46-0

1.3 试验步骤

称取含有 100 ~ 200 mg P₂O₅ 的试样于 250 mL 量瓶中,加入 150 mL EDTA 溶液,60℃恒温振荡 1 h。冷却至室温后用水定容,混匀,干过滤。3项标准的分析方法见表3。移取 v₁ mL 溶液,加入一定量的硝酸(A),加热至沸,保持一定时间(B)后取下,加入喹钼柠酮试剂(C),在电热板上煮沸 1 min 后冷却至室温。用玻璃坩埚式滤器过滤,洗涤沉淀,将沉淀连同滤器在一定温度(D)干燥(E),在干燥器内冷却至室温,称量。上述条件中,A~E 所代表内容详见表1。

有效磷含量(w₁)以 P₂O₅ 质量分数(%)表示,计算如下:

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m_A \times \frac{v_1}{250}} \times 100 \quad (1)$$

其中:m₁ - 样品磷钼酸喹啉沉淀质量, g; m₂ - 空白试验磷钼酸喹啉沉淀质量, g; m_A - 样品质量, g; v₁ - 吸取试样溶液体积的数值, mL; 每个样品进行两次平等测定,取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

2 结果与分析

2.1 测定结果

方法比较试验结果详见表3。5个样品的3种试验测定结果的相对标准偏差(RSD)在0.06%~1.07%之间。

表3 方法比较试验结果

(%)

样品编号	GB/T 8573	EN 15959		ISO 6598		有效磷含量 RSD
	有效磷含量	有效磷含量	与 GB/T 8573 结果的差值	有效磷含量	与 GB/T 8573 结果的差值	
1	10.21	10.06	0.15	10.22	-0.01	0.88
2	16.92	16.78	0.14	17.14	-0.22	1.07
3	25.32	24.83	0.49	25.20	0.12	1.02
4	45.66	45.65	0.01	45.73	-0.07	0.10
5	47.18	47.23	-0.05	47.23	-0.05	0.06

2.2 t 检验

将上述5个样品作为研究对象,分别应用 t 检验法研究 EN 15959、ISO 6598 与 GB/T 8573 对有效磷测定结果的平均值是否存在显著性差异。

t 检验法检验步骤^[23]:

①选择检验的显著性水平 α;

②计算相当于 n 个差值的平均值 $\bar{x}_d = \frac{\sum(x_{A-t} - x_{其他})}{5}$

和标准偏差 S_d;

③查找自由度为 $n-1$ 的 $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$;

④计算 $u = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \frac{S_d}{\sqrt{n}}$;

⑤如果 $|\bar{x}_d| > u$, 则判定平均值是不同的, 说明 2 种方法的测定值存在显著性差异, 否则认为没有显著性差异。

选择检验的显著性水平 α 为 0.05, 当自由度为 4 时, $t_{0.975}=2.776$, 对表 3 的数据检验结果见表 4, 由表 4 可知, 所有条件比对试验的 $|\bar{x}_d|$ 均小于 u 。

表 4 方法比较试验 t 检验结果

试验标准	$ \bar{x}_d $	S_d	u
EN 15959	0.148	0.2093	0.260
ISO 6598	0.046	0.1222	0.152

通过 t 检验分析发现, 3 项标准对有效磷测定结果没有显著性差异, 而 GB/T 8573 中的方法相

于其它两种方法, 所需硝酸、喹钼柠酮试剂最少, 保持沸腾的水解时间最短, 所需的烘干温度也最低, 因此以 GB/T 8573 方法为基础, 制订新国际标准 ISO/DIS 22018 具有可行性。

3 方法可行性验证

为了研究国际标准草案 ISO/DIS 22018 中测定方法在全球范围内的重复性和再现性, 并进一步验证该方法作为国际标准进行推广的可行性, 组织了全球 16 家分析实验室对该方法进行了国际实验室间比对。比对研究按国际标准草案 ISO/DIS 22018 制定程序进行, 试验样品为 1.2 中所述的 5 个样品, 试验数据的统计分析依据 ISO 5725-2: 1994 《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 2 部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》^[24] 进行。

全球 16 家实验室测定的 5 种肥料样品中的有效磷含量原始数据见表 5。

表 5 国际实验室间比对有效磷含量测定原始数据 (%)

实验室 i	样品有效磷质量分数 (水平 j)									
	1. 复混肥料		2. 过磷酸钙		3. 复合肥料		4. 磷酸一铵		5. 磷酸二铵	
1	10.20	10.26	16.86	16.91	25.36	25.28	45.45	45.55	47.22	47.28
2	10.06	10.12	17.23	17.14	25.42	25.33	45.45	45.57	46.94	47.12
3	10.55	10.44	16.58	16.51	25.42	25.45	45.88	45.91	47.33	47.38
4	10.13	10.12	16.95	16.94	25.32	25.31	45.68	45.67	47.27	47.22
5	10.26	10.22	17.00	17.08	25.53	25.42	45.44	45.32	47.14	47.25
6	10.14	10.15	16.92	16.92	25.27	25.27	45.66	45.73	47.25	47.16
7	10.02	10.10	15.13	16.21	24.29	24.70	45.33	45.83	44.36	44.28
8	10.09	10.05	16.80	16.85	25.38	25.20	45.84	45.77	47.07	47.14
9	10.26	10.21	17.04	17.00	25.37	25.40	45.65	45.77	47.18	47.30
10	10.22	10.26	16.73	16.87	25.43	25.49	45.86	45.94	47.53	47.61
11	10.02	10.14	16.93	16.87	25.44	25.25	45.79	45.81	47.17	47.15
12	10.36	10.36	16.92	17.08	25.46	25.51	45.47	45.53	46.94	46.97
13	10.04	10.09	16.86	16.67	25.35	25.15	45.77	45.59	47.22	47.10
14	10.25	10.27	17.06	17.12	25.33	25.28	46.08	46.20	47.44	47.40
15	10.26	10.34	16.96	17.06	25.30	25.36	45.26	45.40	47.04	47.16
16	10.30	10.34	16.81	16.81	25.54	25.62	45.60	45.44	46.77	46.81

依据 ISO 5725-2: 1994 第 2 部分对数据的有效性进行统计检验, 剔除对结果可能造成干扰的离群值。通过柯克伦 (Cochran) 检验发现, 实验室 7 的 2、4 号样品的平行测定结果之间绝对差过大, 因此剔除这两组数据。通过格拉布斯 (Grubbs) 检验发现, 实验室 7 的 3、5 号样品测定结果与其他实验室结果偏差过大, 因此剔除这两组数据。有效

性检验过程中, 共发现 4 个离群值, 没有离群实验室, 所产生的离群值是由随机误差引起的。

计算通过有效性检验的有效磷含量测定结果的平均值 (m)、重复性标准差 (s_r) 和再现性标准差 (s_R), 结果详见表 6。由于 s_r 、 s_R 与 m 均没有明显的线性或对数线性关系, 采用所得各含量水平的 s_r 和 s_R 的平均值来表征该方法的精密度, 即对试验有效

磷含量水平, 该方法的重复性标准差 $s_r=0.0634$, 再现性标准差 $s_R=0.1630$, 重复性限 $r=0.18\%$, 再现性限 $R=0.46\%$, 证明该方法在全球范围内同样适用, 且具有较高的精密度。

表 6 16 家实验室数据的平均值和标准差计算结果

水平 j	有效实验室 数据数目	剔除的离 群值数目	m (%)	s_r	s_R
1	16	0	10.21	0.0428	0.1288
2	15	1	16.92	0.0644	0.1624
3	15	1	25.37	0.0720	0.1068
4	15	1	45.67	0.0745	0.2246
5	15	1	47.19	0.0633	0.1926

4 结论

通过研究发现, EN 15959、ISO 6598 与 GB/T 8573 标准方法在测定肥料中有效磷含量时没有显著差异, 而 GB/T 8573 中的方法相较于其它两种方法, 所需硝酸、喹钼柠酮试剂量最少, 保持沸腾的水解时间最短, 所需的烘干温度也最低。同时, 通过国际实验室间比对, 也验证该方法在全球范围内适用性广、精密度高, 是一种较好的通用测定方法, 可作为 ISO/DIS 22018 新的国际标准推广使用。

参考文献:

- [1] GB/T 8573-2017 [S], 复混肥料中有效磷含量的测定.
- [2] GB/T 20413-2017 [S], 过磷酸钙.
- [3] GB/T 21634-2008 [S], 重过磷酸钙.
- [4] GB/T 10209.2-2010 [S], 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法第 2 部分: 磷含量.
- [5] GB/T 10512-2008 [S], 硝酸磷肥中磷含量的测定喹钼柠酮重量法.
- [6] GOST 20851.2-75 [S], Mineral fertilizers methods for

- determination of phosphates.
- [7] AOAC 963.03 [S], Phosphorus (citrate-insoluble) in fertilizers.
- [8] AOAC 960.03 [S], Phosphorus (available) in fertilizers.
- [9] EN 15957: 2011 [S], Fertilizers-Extraction of phosphorus which is soluble in neutral ammonium citrate.
- [10] EN 15921: 2011 [S], Fertilizers-Extraction of phosphorus according to petermann at 65°C .
- [11] EN 15922: 2011 [S], Fertilizers-Extraction of phosphorus according to petermann at ambient temperature.
- [12] EN 15923: 2011 [S], Fertilizers - Extraction of phosphorus soluble in joulie's alkaline ammonium citrate.
- [13] EN 15920: 2011 [S], Fertilizers - Extraction of phosphorus soluble in 2% citric acid.
- [14] GB/T 20412-2006 [S], 钙镁磷肥.
- [15] AOAC 993.31 [S], Phosphorus (available) in fertilizers direct extraction method.
- [16] ISO 8157: 2015 [S], Fertilizers and soil conditioners-vocabulary.
- [17] EN 15959: 2011 [S], Fertilizers-Determination of extracted phosphorus.
- [18] GB/T 17767.2-2010 [S], 有机无机复混肥料的测定方法第 2 部分: 总磷含量.
- [19] ISO 6598: 1985 [S], Fertilizers-Determination of phosphorus content-Quinoline phosphomolybdate gravimetric method.
- [20] GB/T 22923-2008 [S], 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法.
- [21] AOAC 2015.18 [S], Phosphorus and potassium in commercial inorganic fertilizers.
- [22] HG/T 2843-1997 [S], 化肥产品 化学分析常用标准滴定溶液, 标准溶液, 试剂溶液和指示剂溶液.
- [23] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 49-57.
- [24] ISO 5725-2: 1994 [S], Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

Determination of available phosphorus in inorganic fertilizers and development of related international standard

HUANG He-qing^{1, 2}, CHU De-ren^{1, 2*}, ZHANG Ming-hong^{1, 2*} [1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Co. Ltd., Shanghai 200062; 2. National Center for Quality Supervision and Testing of Chemical Fertilizers (Shanghai), Shanghai 200062]

Abstract: In order to unify the determination method of available phosphorus in inorganic fertilizers globally, three existing methods are reviewed and studied. Chinese standard method for arbitration (GB/T 8573), the method of EU standard (EN 15959), and the method of traditional international standard (ISO 6598) are compared. The results show that there is no significant difference on the test results among these three methods. The method of GB/T 8573 is recommended by ISO/TC 134 as the basis for the new international standard of ISO/DIS 22018. An international ring comparison test has been conducted according to the ISO/DIS 22018, verifying the wide applicability and high precision of the GB/T 8573 analytical method, and is a good testing method which can be used world-widely.

Key words: inorganic fertilizers; available phosphorus; international standard; laboratories ring test