

复合肥料磷含量测定方法比较

王春野¹, 苗辰², 赵东¹, 丁凯¹, 蔡毅^{1*}

(1. 白山市农产品质量检验监测中心, 吉林 白山 134300;

2. 白山市产品质量检验所, 吉林 白山 134300)

摘要: 磷含量是衡量复合肥料质量的一个重要指标。GB/T 8573-2017 及 GB/T 15063-2020 都被作为复合肥料磷含量测定的常用方法, 通过比较测定磷含量方法之间的差异性, 表明测试结果均在允许差要求的范围之内, 且准确度较好, 不同方法对测定结果没有显著性差异。针对水溶性磷含量测定, 超声提取-重量法精密度要优于加水研磨-重量法, 且耗时短。针对有效磷含量测定, 以 EDTA 加热微沸-重量法更为简单、快速、效率较高, 适合大批量检测。同时为了使数据结果得到更高的准确度, 讨论了实验中的关键点。

关键词: 复合肥料; 磷含量; 检测方法; 结果比较; 关键点

磷作为植物必需三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, 因此肥料中水溶性磷及有效磷的含量成为衡量复合肥料质量的一个重要指标^[1]。

磷含量的测定方法分为两大类: ①基于形成磷钼杂多酸的化学法, 如喹钼柠酮法、磷钼钒黄法、磷钼蓝法等; ②现代仪器分析法, 如电感耦合等离子体发射光谱法、离子色谱法等。其中, 磷钼酸喹啉重量法长期作为仲裁法被广泛使用^[2]。

目前, 测定复合肥料磷含量常用的国标方法为 GB/T 8573-2017《复混肥料中有效磷含量的测定》^[3] 及 GB/T 15063-2020《复合肥料》^[4], 本文对 2 种方法就准确度、精密度、所需时间等因素进行了大量实验比较研究。针对水溶性磷含量检测, 2 种方法中除超声提取法中提取时间及测定方法重量法中所加硝酸溶液量、加热微沸时间不同之外, 其它均相同, 这里选取 GB/T 15063-2020 测定方法比较加水研磨-重量法、超声提取-重量法。针对有效磷含量检测, GB/T 8573-2017 提取法采用 EDTA 振荡法, GB/T 15063-2020 提取法采用 EDTA 加热微沸法, 测定方法重量法中除了所加硝酸溶液量、加热微沸时间不同之外其它均相同。

1 材料与方法

1.1 仪器

台式超声波清洗机, 昆山禾创超声仪器有限公司, 型号 KH-300DE, 超声频率 40 kHz; 超纯水机, 莱博帕特科技发展有限公司, 型号 LAB-LB-150; 电子天平, 赛多利斯科学仪器有限公司, 型号 BSA124S-CW, 感量: 0.1 mg; 水浴振荡器, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂, 型号 SHZ-C; 精密程式烘箱, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂, 型号 BXH-65; 玻璃坩埚式滤器, 4 号, 30 mL。

1.2 试剂

EDTA-2Na 溶液 (37.5 g/L); 氢氧化钠溶液 (200 g/L); 1+1 硝酸溶液^[5]; 喹钼柠酮试剂^[5]。所用试剂均为 AR 级。

1.3 样品

实验选取 4 种含磷肥料样品, 样品信息详见表 1。按 GB/T 8571-2008 制备试样^[6], 用铲子将肥料在清洁、干燥、光滑的表面上堆成一圆锥形, 压平锥顶, 沿互成直角的二直径方向将肥料样品分成 4 等份, 移去并弃去对角部分, 将留下部分混匀, 重复操作直至获得所需的样品量。将缩分后混合均匀的样品装入 2 个密封容器中密封, 贴上标签并注明样品名称、取样日期、取样人姓名、单位名称或编号。1 瓶作产品分析, 1 瓶保存。将 1 瓶样品经多次缩分后取出约 100 g, 用研钵研磨 (研磨

收稿日期: 2021-05-07; 录用日期: 2021-07-07

作者简介: 王春野 (1982-), 助理农艺师, 大专, 主要从事农产品及产地环境检验检测。E-mail: 275156645@qq.com。

通讯作者: 蔡毅, E-mail: q285917773@163.com。

操作要迅速)至全部通过 0.50 mm 孔径筛,混合均匀,置于洁净、干燥瓶中,作成分分析。

表 1 样品信息

样品编号	样品名称	外观	氮磷钾质量比 (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)
1	复混肥料	颗粒状	12-13-10
2	复合肥料	颗粒状	20-6-9
3	磷酸一铵	粉末状	11-44-0
4	磷酸二铵	颗粒状	18-46-0

1.4 实验方法

1.4.1 方法原理

用水和乙二胺四乙酸二钠(EDTA)提取水溶性磷和有效磷,提取液中正磷酸根离子在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀,用磷钼酸喹啉重量法测定磷的含量^[3]。

1.4.2 水溶性磷含量测定

1.4.2.1 水溶性磷的提取(加水研磨) 称取含 100 ~ 180 mg P₂O₅ 的试样于 75 mL 瓷蒸发皿中,加 25 mL 水研磨,将清液倾注过滤于预先加入 5 mL 硝酸溶液的 250 mL 容量瓶中。继续用水研磨 3 次,每次用 25 mL 水,然后将水不溶物转移至滤纸上,并用水洗涤水不溶物,待容量瓶中溶液约 200 mL 为止。最后用水稀释至刻度,混匀,即为溶液 A^[4]。

1.4.2.2 水溶性磷的提取(超声提取) 称取含 100 ~ 180 mg P₂O₅ 的试样于 250 mL 容量瓶中,加入 150 mL 水,摇动使试样分散均匀,塞紧瓶塞,将容量瓶置于超声波清洗仪中提取 10 min(超声波清洗仪液面应高于容量瓶液面),用水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去最初部分滤液,即为溶液 B^[4]。

1.4.2.3 水溶性磷的测定(重量法) 用单标线吸管分别吸取 25 mL 溶液 A 和溶液 B,分别移入 400 mL 高型烧杯中,分别加入 20 mL 硝酸溶液,用水稀释至 100 mL,加玻璃棒搅拌均匀,盖上表面皿,在电热板上加热煮沸至少 10 min,取下,用少量水冲洗表面皿和烧杯内壁,加入 35 mL 喹钼柠酮试剂,盖上表面皿,在电热板上煮沸 1 min 至沉淀分层,取下烧杯,冷却至室温。用预先在 (180 ± 2) °C 电热恒温干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚式过滤器过滤,先将上层清液滤完,然后用倾泻法洗涤沉淀

2 次,每次用 25 mL 水,将沉淀移入滤器中,再用水洗涤 6 次,每次用 25 mL 水,将沉淀连同滤器置于 (180 ± 2) °C 干燥箱内,待温度达到 180 °C 后,干燥 45 min,取出移入干燥器内,冷却至室温,称量^[4]。

1.4.3 有效磷含量测定

1.4.3.1 EDTA 振荡-重量法 称取含 100 ~ 180 mg P₂O₅ 的试样置于滤纸上,用滤纸包裹试样,塞入 250 mL 容量瓶中,加入 150 mL EDTA 溶液,塞紧瓶塞,摇动容量瓶使滤纸破碎,试样分散于溶液中,置于 (60 ± 2) °C 的恒温水浴振荡器中,保温振荡 1 h(振荡频率以容量瓶内试样能自由翻动即可)。然后取出容量瓶,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。干过滤,弃去最初部分滤液,即得测定溶液。用单标线吸管吸取 25 mL 测定溶液,移入 500 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液,用水稀释至 100 mL。在电炉上加热煮沸 3 min,取下,加入 35 mL 喹钼柠酮试剂,盖上表面皿,在电热板上煮沸 1 min 至沉淀分层,取出烧杯,冷却至室温。用预先在 (180 ± 2) °C 干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚式过滤器过滤,先将上层清液滤完,然后用倾泻法洗涤沉淀 2 次,每次用 25 mL 水,将沉淀移入滤器中,再用水洗涤,所用水共 150 mL,将沉淀连同滤器置于 (180 ± 2) °C 干燥箱内,待温度达到 180 °C 后,干燥 45 min,取出移入干燥器内,冷却至室温,称量^[3]。

1.4.3.2 EDTA 加热煮沸-重量法 称取含 100 ~ 180 mg P₂O₅ 的试样置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL EDTA 碱性溶液,盖上表面皿,置于电热板上加热煮沸 15 min,取下冷却至室温,定量转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。干过滤,弃去最初部分滤液,即为测定溶液。用单标线吸管吸取 25 mL 测定溶液,移入 400 mL 高型烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液,用水稀释至 100 mL,用玻璃棒搅拌均匀,盖上表面皿。在电热板上加热煮沸至少 10 min,取下,用少量水冲洗表面皿和烧杯内壁,加入 35 mL 喹钼柠酮试剂,盖上表面皿,在电热板上煮沸 1 min 至沉淀分层,取下烧杯,冷却至室温。用预先在 (180 ± 2) °C 电热恒温干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚式过滤器过滤,先将上层清液滤完,然后用倾泻法洗涤沉淀 2 次,每次用 25 mL 水,将沉淀移入滤器中,再用水洗涤 6 次,每次用 25 mL 水,将沉淀连同滤器置于 (180 ± 2) °C 干燥箱内,待温度达到 180 °C 后,干燥 45 min,取出移入干燥

器内, 冷却至室温, 称量^[4]。

水溶性磷含量 (ω_1) 及有效磷含量 (ω_2), 以 P_2O_5 质量分数计, 数值以 % 表示, 依次按式 (1) 和式 (2) 计算:

$$\omega_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m_A \times \frac{25}{250}} \times 100 \quad (1)$$

$$\omega_2 = \frac{(m_3 - m_4) \times 0.03207}{m_B \times \frac{25}{250}} \times 100 \quad (2)$$

式中: m_1 —测定水溶性磷所得磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, g; m_2 —测定水溶性磷时, 空白实验所得磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, g; 0.03207—磷钼酸喹啉质量换算为 P_2O_5 质量的系数; m_A —测定水溶性磷时, 试样质量的数值, g; 25—吸取试样溶液体积

的数值, mL; 250—试样溶液总体积的数值, mL; m_3 —测定有效磷所得磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, g; m_4 —测定有效磷时, 空白实验所得磷钼酸喹啉沉淀质量的数值, g; m_B —测定有效磷时, 试样质量的数值, g; 每个样品进行 6 次平行测定, 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 水溶性磷的测定方法对比

针对水溶性磷含量的检测, 选取 GB/T 15063-2020 测定方法比较加水研磨-重量法、超声提取-重量法, 其实验结果如表 2 所示, 同时计算平均值、极差及相对标准偏差 (RSD), 考察方法精密度。其中极差为测定结果最大值与最小值的差值, $RSD = (\text{标准偏差} / \text{平均值}) \times 100\%$ 。

表 2 水溶性磷的测定结果及方法评析

样品 编号	加水研磨-重量法					超声提取-重量法						
	6次测定值 (%)	平均值 (%)	极差 (%)	RSD (%)	时间 (h)	6次测定值 (%)	平均值 (%)	极差 (%)	RSD (%)	时间 (h)		
1	12.34	12.47	12.40	0.13	0.42	2.6	12.51	12.54	12.50	0.09	0.24	2.1
	12.44	12.37					12.52	12.50				
	12.40	12.35					12.49	12.45				
2	7.30	7.15	7.23	0.15	0.81	2.6	7.28	7.27	7.27	0.05	0.26	2.1
	7.29	7.20					7.29	7.27				
	7.19	7.23					7.25	7.24				
3	40.48	40.41	40.37	0.19	0.18	2.6	40.55	40.47	40.52	0.09	0.09	2.1
	40.29	40.37					40.51	40.56				
	40.35	40.30					40.54	40.49				
4	42.34	42.28	42.31	0.15	0.14	2.6	42.60	42.54	42.58	0.08	0.08	2.1
	42.39	42.33					42.61	42.55				
	42.25	42.24					42.58	42.62				

由表 2 可以得出, 加水研磨-重量法测定结果中水溶性磷的极差在 0.13% ~ 0.19% 之间、 RSD 在 0.14% ~ 0.81% 之间; 超声提取-重量法测定结果中水溶性磷的极差在 0.05% ~ 0.09% 之间、 RSD 在 0.08% ~ 0.26% 之间。2 种方法均符合 GB/T 15063-2020 对肥料中水溶性磷平行测定结果的允许差要求。但对比发现超声提取-重量法有着更高的精密度, 这是因为水研磨法提取水溶性磷由于增加了多次研磨、转移、洗涤的过程, 使结果准确性、精密

性影响因素增加。由于超声波技术是基于空化效应, 空化时微小的气泡增加了两相间的接触面积、气泡的破碎和产生非常迅速导致高频的振荡, 同时会产生局部的高温高压, 十分有利于待测成分的溶解、浸出^[7]。同时, 超声提取-重量法所需时间短, 这是因为加水研磨大约用时 0.5 h, 且步骤繁琐, 超声提取-重量法方便快捷, 仅需 10 min 时间, 且操作简单^[2]。所以, 综合比较, 超声提取-重量法在测定水溶性磷方面有其较独特的优势。

2.2 有效磷的测定方法对比

针对有效磷含量的检测, 选取 GB/T 8573-2017 的 EDTA 振荡-重量法、GB/T 15063-2020 的 EDTA

加热微沸-重量法进行比较, 其实验结果如表 3 所示, 同时计算平均值、极差及 RSD, 考察方法的精密度。

表 3 有效磷的测定结果及方法评析

样品 编号	EDTA 振荡-重量法					EDTA 加热微沸-重量法						
	6 次测定值 (%)		平均值 (%)	极差 (%)	RSD (%)	时间 (h)	6 次测定值 (%)		平均值 (%)	极差 (%)	RSD (%)	时间 (h)
1	14.25	14.30	14.26	0.10	0.24	3.0	14.27	14.29	14.22	0.12	0.33	2.3
	14.26	14.28					14.20	14.19				
	14.20	14.25					14.17	14.22				
2	8.38	8.32	8.34	0.07	0.30	3.0	8.43	8.43	8.45	0.08	0.35	2.3
	8.35	8.31					8.41	8.49				
	8.33	8.33					8.47	8.45				
3	44.57	44.51	44.52	0.13	0.10	3.0	44.65	44.57	44.59	0.12	0.11	2.3
	44.44	44.55					44.55	44.64				
	44.52	44.54					44.57	44.53				
4	46.69	46.67	46.62	0.14	0.11	3.0	46.57	46.49	46.56	0.15	0.13	2.3
	46.60	46.64					46.64	46.62				
	46.59	46.55					46.55	46.50				

由表 3 可以得出, EDTA 振荡-重量法测定结果中有效磷的极差为 0.07% ~ 0.14%、RSD 为 0.10% ~ 0.30%; EDTA 加热微沸-重量法测定结果中有效磷的极差为 0.08% ~ 0.15%、RSD 为 0.11% ~ 0.35%。2 种方法均符合 GB/T 8573-2017 及 GB/T 15063-2020 对肥料中有效磷平行测定结果的允许差要求, 同时精密度相当。但对比发现 EDTA 加热微沸-重量法所需时间较短, 这是因为 EDTA 振荡提取需 60℃ 恒温振荡 1 h, 且步骤繁琐, EDTA 加热微沸提取更方便快捷, 加热微沸仅需 15 min, 且操作简单。同时

EDTA 振荡提取法所使用的量瓶占用面积大, EDTA 加热微沸提取法所用烧杯占用面积小, 更适合复合肥料多样品同时测定。所以, 综合比较, EDTA 加热微沸-重量法在测定有效磷方面有其较独特的优势。

2.3 方法的准确度

选取编号为 RMK005 的复合肥料中总磷、有效磷、水溶性磷分析质量控制物质, 按实验方法各平行处理 3 份, 测定其水溶性磷及有效磷含量, 结果见表 4。

表 4 质量控制物质中水溶性磷及有效磷测定结果

(%)

项目	标准值	3 次测定值						平均值	
		加水研磨-重量法			超声提取-重量法			加水研磨-重量法	超声提取-重量法
水溶性磷	11.0 ± 0.8	10.48	10.63	10.61	10.88	10.95	10.86	10.57	10.90
项目	标准值	3 次测定值						平均值	
		EDTA 振荡-重量法			EDTA 加热微沸-重量法			EDTA 振荡-重量法	EDTA 加热微沸-重量法
有效磷	14.6 ± 1.0	14.37	14.19	14.24	14.56	14.44	14.40	14.27	14.47

表 4 结果表明, 不同方法水溶性磷及有效磷的测定值都在标准值的范围内, 准确度较好。

2.4 *t* 检验

研究对象为上述 4 个样品, 分别应用 *t* 检验法

研究加水研磨-重量法与超声提取-重量法对水溶性磷测定结果的平均值及 EDTA 振荡-重量法与 EDTA 加热微沸-重量法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^[1]:

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 $\bar{x}_d = \frac{\sum (x_{A-l} - x_{其它})}{4}$ 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, 相反则为没有显著性差异。

选择检验的显著性水平 α 为 0.05, 当自由度为 3 时, $t_{0.975}=3.182$, 对表 2 及 3 中的数据进行 t 检验, 结果见表 5。由表 5 可知, 所有条件比对试验的 $|\bar{x}_d|$ 均小于 u 。

表 5 方法比较试验 t 检验结果

实验方法	测定结果的平均值差值 (%)	$ \bar{x}_d $	S_d	u
超声提取 - 重量法与加水研磨 - 重量法	0.10 0.04 0.15 0.27	0.140	0.0976	0.155
EDTA 加热微沸 - 重量法与 EDTA 振荡 - 重量法	-0.04 0.11 0.07 -0.06	0.020	0.0829	0.132

通过 t 检验结果发现, 不同方法对于水溶性磷及有效磷测定结果没有显著性差异。

2.5 检测技术关键点

磷钼酸喹啉重量法的沉淀组成稳定, 溶解度小, 易于过滤, 因此国家标准中被作为仲裁法使用^[2]。为了使数据结果得到更高的准确度, 以下是来自国家标准及文献的关键点: (1) 以加水研磨进行水溶性磷提取时, 先将试样置于瓷蒸发皿中, 加 25 mL 水研磨, 将清液倾注过滤于预先加入 5 mL 硝酸溶液的 250 mL 容量瓶中, 继续用水仔细研磨 3 次, 每次用水 25 mL, 用水洗涤滤纸上的水不溶物, 直到容量瓶中的溶液达到 200 mL 为止^[3]。(2) 进行有效磷提取时, 应按标准规定配制 EDTA 溶液浓度, 还应严格控制提取温度 (60 ± 2) °C、振荡频率 (量瓶内试样能自由翻动) 和保温时间 1 h^[3]。本文选取振荡频率为 150 r/min^[8]。(3) 喹钼柠酮试剂应储存于聚乙烯瓶中, 因其能腐蚀玻璃, 同时放于暗处, 避光、避热保存^[5]。(4) 加入喹钼柠酮试剂生成沉淀后, 在冷却过程中需转动烧杯 3 ~ 4 次, 防止沉淀粘附在烧杯壁上难以洗涤, 影响结果的准确性^[9]。(5) 测定同时做好空白实验, 不能忽视空白实验的作用, 以免引起误差^[4]。

3 结论

GB/T 8573-2017 及 GB/T 15063-2020 方法测定肥

料中水溶性磷及有效磷含量均能满足检测需求, 且测试结果均在允许差要求范围之内, 准确度较好, 不同方法对测定结果没有显著性差异。但对比发现, 测定水溶性磷含量时, 建议选取超声提取 - 重量法, 因其有着更高的精密度、时间短、操作简单、方便快捷等优势。测定有效磷含量时, 建议选取 EDTA 加热微沸 - 重量法, 因其时间短、提取方便快捷、操作简单, 更适用于大批量的分析测定。

参考文献:

- [1] 黄河清, 储德韧, 章明洪. 无机肥料中有效磷含量的测定国际标准制定研究 [J]. 中国土壤与肥料, 2021 (1): 346-349.
- [2] 张小贞, 赵丽敏. 新国标中复合肥料磷含量测定方法的比较研究 [J]. 河南化工, 2019, 36 (9): 53-55.
- [3] GB/T 8573-2017, 复混肥料中有效磷含量的测定 [S].
- [4] GB/T 15063-2020, 复合肥料 [S].
- [5] HG/T 2843-1997, 复合肥料产品 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 [S].
- [6] GB/T 8571-2008, 复混肥料 实验室样品制备 [S].
- [7] 孙长华, 李东刚, 李妍, 等. 超声波浸提 - 喹钼柠酮重量法测定复合肥料中磷的实验研究 [J]. 化学工程师, 2007, 25 (1): 27-29.
- [8] 黎一清. 复混肥、钙镁磷肥中有效磷提取试验 [J]. 标准计量与质量, 1998 (3): 34-35.
- [9] GB/T 10209.2-2010, 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法 第 2 部分: 磷含量 [S].

Comparison of determination methods of phosphorus content in compound fertilizers

WANG Chun-ye¹, MIAO Chen², ZHAO Dong¹, DING Kai¹, CAI Yi^{1*} (1. Baishan Agricultural Product Quality Inspection and Monitoring Center, Baishan Jilin 134300; 2. Baishan Product Quality Inspection Institute, Baishan Jilin 134300)

Abstract: Phosphorus content is an important index to measure the quality of comparison fertilizer. Both GB/T 8573–2017 and GB/T 15063–2020 are commonly used for the determination of phosphorus content in compound fertilizers. This paper compared the difference in phosphorus content between the determination results using the two methods, showed that the test results were within the allowable range, the accuracy was good and there was no significant difference in the results between the two different methods. For the determination of water-soluble phosphorus content, the precision of ultrasonic extraction-gravimetric method is better than that of water-grinding and gravimetric method, and the time consuming is shorter. For the determination of available phosphorus content, EDTA heating micro-boiling gravimetric method is simpler, faster, more efficient and suitable for mass detection. In addition, the key points in the experiment are discussed in order to get higher accuracy of data results.

Key words: compound fertilizer; phosphorus content; detection method; comparison of results; key points