

《复合肥料中钙、镁、硫、含量的测定》国家标准修订编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1 任务来源

《复合肥料中钙、镁、硫、含量的测定》国家标准修订计划由国家标准化管理委员会于 2024 年 3 月 25 日以国标委发[2024]16 号文“国家标准化管理委员会关于下达 2024 年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知”下达，计划编号为 20240364-T-606。由上海化工院检测有限公司、深圳市芭田生态工程股份有限公司、上海化工研究院有限公司等共同起草，由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）归口。

2 标准研究背景

钙、镁、硫是植物生长所需的中量元素，是作物生长过程中需要量仅次于氮、磷、钾的必要的营养元素。钙、镁、硫在植物体内均具有非常重要而不可代替的生理功能。因此，肥料中钙、镁、硫含量的测定是否准确、检测时间的多少对生产、销售、监管有着重要意义。

目前我国现行的钙、镁、硫含量检测国家标准为 GB/T 19203-2003《复混肥料中钙、镁、硫含量的测定》，其中，样品溶液制备使用了高氯酸、硝酸电热板消煮的方法，钙、镁含量测定使用了乙二胺四乙酸二钠容量法，硫含量测定使用了重量法。传统方法操作繁琐、耗时耗力、检测周期长，已经无法满足当今行业的需求。

本文件拟新增微波消解法用于制备样品溶液，提取样品中的钙、镁、硫。相较于传统电热板消煮，微波消解更加自动化，能够将试验人员从耗时耗力的前处理工作中解放出来，同时能够避免由于加热受热不均溶液局部爆沸而导致的溶液溅出。

用于测定钙、镁含量的乙二胺四乙酸二钠容量法需要配置大量试剂溶液，操作繁琐。若需测定镁含量，需要分别测定钙镁总量以及总钙含量，再通过差减法计算总镁含量。肥料样品中含有的其他金属元素也会干扰测定，因此需要加入各类掩蔽剂进行掩蔽，但由于不同样品所含干扰元素不同，即使依据标准加入了相

应的掩蔽剂，仍有可能干扰测定结果，或是影响试验人员对滴定终点的判断，从而影响测定结果的准确性。本文件中拟增加等离子体发射光谱法（ICP 法）以及原子吸收分光光度法（AAS 法）测定复合肥料中钙、镁含量。两种仪器分析方法操作简单快捷，分析速度快、节省时间、减少人员劳动强度。与容量法相比，无需配置大量试剂溶液，实验过程无污染。

用于测定总硫含量的重量法，其原理是试样在酸性溶液中，硫酸根和钡离子生成难溶的 $BaSO_4$ 沉淀，经过滤、洗涤、灼烧或烘干、称重，进而计算出硫的含量。该方法结果准确，但方法操作繁琐、实验周期长、有长时间的高温烘干或灼烧步骤。本文件中拟增加 ICP 法测定复合肥料中硫含量，既能够提高分析速度、节省时间、减少人员劳动强度，又无需使用烘箱长时间高温加热，能够节省能源，符合国家节能环保的发展方针。

3 主要工作过程

接到全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会转发的标准立项文件后，上海化工院检测有限公司、深圳市芭田生态工程股份有限公司、上海化工研究院有限公司、德钾盐（深圳）农业科技有限公司、贵州省产品质量检验检测院、四川省产品质量监督检验检测院、云南省化工产品质量监督检验站、安徽省司尔特肥业股份有限公司、重庆建峰化工股份有限公司、四川众康检测技术服务有限公司、大连沃稞技术开发有限公司、沃达农业科技股份有限公司等单位共同组成标准起草工作组。

主要起草过程如下：

2024 年 4 月~2025 年 3 月，标准起草小组开展了市场调研、资料查阅、样品收集等工作，并对电感耦合发射光谱法测定钙、镁、硫含量以及原子吸收分光光度法测定钙、镁含量的方法进行了方法开发和方法验证工作。在此基础上，于 2025 年 4 月完成了本文件的征求意见稿和编制说明的编写。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据、修订前后技术内容的对比

标准编制遵循“先进性，实用性，统一性，规范性”的原则，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》进行编制。

起草小组在充分收集、认真研究相关标准及资料的基础上，结合本实验室的条研究确立了微波消解-ICP-OES 法测定复合肥料中钙、镁、硫含量的方法，以及微波消解-AAS 法测定复合肥料中钙、镁含量的方法，分别使用新方法和现行国家标准 GB/T 19203-2003 中的传统方法，进行了比较研究。t 检验结果表明新方法 with 国标传统方法的测定结果无显著性差异，并对该方法进行回收率和重复性实验均符合要求。

本文件描述了采用电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收分光光度法或乙二胺四乙酸二钠容量法测定复合肥料中钙、镁含量的方法，以及采用重量法或电感耦合等离子体发射光谱法测定复合肥料中钙、镁含量的方法。

本文件适用于含中量元素的复合肥料中钙、镁、硫含量的测定，其他含中量元素的肥料中钙、镁、硫含量测定参照执行。

本文件代替 GB/T 19203—2003《复混肥料中钙、镁、硫含量的测定》，与 GB/T 19203—2003 相比，主要的技术变化如下：

- 增加了总钙、总镁、总硫以及有效钙、有效镁的提取方法（见 5.3）；
- 增加了等离子体发射光谱法（见附录 A）；
- 增加了原子吸收分光光度法（见 6.2、7.2）。

本文件中新增方法更加方便快捷，能够大大缩短检测时间，非常适用于大量样品的批量分析。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

1 钙含量测定方法研究

1.1 试验样品

研究共选用了 2 种复合肥料标准物质（GBW06135，Ca（0.65±0.05）%；GBW06140，Ca（1.57±0.12）%），以及 12 种不同产地、不同钙源、不同钙含量的化肥样品，样品信息详见表 1。

表 1 样品信息

样品编号	样品名称	产地	基础肥料
1	复合肥料	广西	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
2	复合肥料	贵州	磷酸一铵、硝酸铵溶液、粉状硫酸钾
3	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、硫酸钾、海泡石、过磷酸钙
4	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、磷酸一铵、氯化钾、过磷酸钙、镁粉

5	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、磷酸一铵、硫酸钾、过磷酸钙、海泡石、镁粉
6	复合肥料	黑龙江	磷酸、尿素、硫酸铵、氧化镁、有机质、氯化钾、硫酸钾
7	复合肥料	山东	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
8	复合肥料	四川	硫酸铵、尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氧化镁
9	中量元素水溶肥料	四川	硝酸钙、硝酸镁、EDTA-Zn、EDTA-Cu、EDTA-Mn
10	复合肥料	云南	尿素、硫酸钾、氯化钾、硫酸铵、钙镁磷肥、磷酸一铵、硫酸锌
11	复合肥料	云南	尿素、氯化铵钾、过磷酸钙、氯化钾、磷酸一铵
12	复合肥料	云南	氯化铵、过磷酸钙、氯化钾

1.2 试验步骤

1.2.1 样品中钙的提取

1.2.1.1 硝酸-高氯酸电热板消解法

制备方法详见 GB/T 19203-2003 3.3.2 节。

1.2.1.2 王水微波消解法

准确称取约 1 g 试样于消解管中，将消解管置于通风橱中，缓慢加入 10 mL 王水，在室温下静置，直至无气泡生成；密封容器，并将容器放入微波消解仪中，设置消解仪升温程序：在 10 min 内调节温度缓慢地上升至 160 °C，在第二个 10 min 内维持消解温度 160 °C。完成消化后待溶液冷却至室温，将消化管中溶液完全转移至容量瓶中，加水定容，过滤。

1.2.2 钙含量测定

1.2.2.1 EDTA-2Na 容量法

测定方法详见 GB/T 19203-2003 3.4.4.1 节。

1.2.2.2 AAS 法

仪器条件：分析波长：422.67 nm；狭缝宽度：0.7 nm；火焰类型：乙炔/空气；乙炔流量：2.7 L/min；空气流量：10.0 L/min；观测高度：0.0 mm。

吸取水中钙溶液标准物质（GBW(E)082777）10 mL，加入 10 mL 盐酸溶液，用水定容至 100 mL，配制为 100 mg/L 的钙标准溶液。再分别吸取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.50 mL 钙标准溶液，加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液，分别用水稀释定容至 50 mL，混匀，配制质量浓度分别为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 的钙系列标准溶液。

使用 AAS, 在波长 422.67 nm 处,使用贫燃性空气-乙炔火焰, 测定各标准溶液的吸光度, 根据各标准溶液钙的质量浓度以及各标准溶液相应的吸光值绘制工作曲线。

吸取一定体积的试样溶液 (1.3.1.1 或 1.3.1.2) 于 50 mL 容量瓶内, 加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液, 加水定容, 使用 AAS 测定试样溶液的吸光度。

1.2.2.3 ICP-OES 法

仪器条件: 等离子观测模式: 垂直; 射频发生器输出功率: 1.15 kw; 雾化器流量: 0.7 L/min; 辅助气流量: 0.5 L/min; 波长: 317.933 nm。

分别吸取水中钙溶液标准物质 (GBW(E)082777) 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、10.0 mL, 用水稀释定容至 100mL, 配制质量浓度分别为 0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/L 的钙系列标准溶液。用 ICP-OES 测得钙系列标准溶液的发射强度, 根据各标准溶液钙的质量浓度以及其相应的发射强度绘制工作曲线。取 1.2.1.1 或 1.2.1.2 中滤液, 适当稀释后进样测定。

1.3 结果与讨论

1.3.1 提取方法的比较研究

使用两种提取方法处理 2 个复合肥料标准物质以及 12 个化肥样品, 使用 ICP-OES 法测定样品溶液。测定结果详见表 2。

表 2 2 种提取方法的测定结果

样品编号	样品名称	钙含量, %	
		硝酸-高氯酸 电热板消解	王水微波消 解
GBW06135	复合肥料标准物质	0.64	0.68
GBW06140	复合肥料标准物质	1.65	1.62
1	复合肥料	0.90	0.87
2	复合肥料	0.85	0.81
3	复合肥料	0.95	0.92
4	复合肥料	1.32	1.34
5	复合肥料	1.68	1.57
6	复合肥料	0.31	0.31
7	复合肥料	0.60	0.58
8	复合肥料	2.54	2.31
9	中量元素水溶肥料	9.93	9.92
10	复合肥料	0.58	0.54
11	复合肥料	4.50	4.17

1.3.1.1 t 检验

将表 2 中 14 个样品的测定结果作为研究对象，检验 2 种前处理方法对肥料中钙的提取效果是否存在显著差异。

t 检验法检验步骤：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 $\bar{x}_d = \frac{\sum (x_a - x_b)}{10}$ 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 $|\bar{x}_d| > u$ ，则认为 2 种方法的测定结果存在显著性差异，如果 $|\bar{x}_d| < u$ ，则认为 2 种方法的测定结果没有显著性差异。自由度为 13 时， $t_{0.975} = 2.1604$ ， $|\bar{x}_d| = 0.0449$ ， $u = 0.0699$ ，说明对于化学肥料样品，王水微波消解法与硝酸-高氯酸电热板消解法没有显著性差异。

1.3.1.2 方法回收率

电热板消解法测定两个标准物质的回收率分别为 98.5%、105.1%；微波消解法测定两个标准物质的回收率分别为 104.6%、103.2%，两种方法的准确度基本相当。

1.3.1.3 方法精密度

分别依据 1.3.1.1 和 1.3.1.2 处理 4 号样品，使用 ICP-OES 法测定样品溶液，进行 6 次平行测定，并计算 6 次测定结果的相对标准偏差（RSD），2 种提取方法精密度测定结果详见表 3。由表 3 可知，两种消解方法的精密度基本相当。

表 3 2 种提取方法精密度测定结果

	钙含量，%						RSD
	1	2	3	4	5	6	
硝酸-高氯酸 电热板消解法	1.32	1.31	1.33	1.34	1.33	1.31	0.92%
王水微波消解法	1.34	1.33	1.34	1.33	1.38	1.37	1.58%

1.3.2 检测方法的比较研究

使用微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 12 个化肥样品，分别使用 ICP-OES 法、AAS 法和容量法测定样品溶液。测定结果详见表 4。

表 4 不同检测方法的测定结果

样品编号	样品名称	钙含量，%		
		ICP-OES 法	AAS 法	容量法
GBW06135	复合肥料标准物质	0.68	0.69	0.66

GBW06140	复合肥料标准物质	1.62	1.67	1.70
1	复合肥料	0.87	0.73	0.93
2	复合肥料	0.81	0.69	0.82
3	复合肥料	0.92	0.96	0.98
4	复合肥料	1.34	1.14	1.38
5	复合肥料	1.57	1.81	1.51
6	复合肥料	0.31	0.39	0.31
7	复合肥料	0.58	0.69	0.68
8	复合肥料	2.31	2.83	2.35
9	中量元素水溶肥料	9.92	9.92	8.49
10	复合肥料	0.54	0.58	0.58
11	复合肥料	4.17	4.33	4.41
12	复合肥料	5.40	6.32	5.81

1.3.2.1 t 检验

对 3 种检测方法的测定结果两两进行 t 检验，选择检验的显著性水平 α 为 0.05， $t_{0.975}=2.1604$ ，检验结果详见表 5。t 检验结果表明对于化学肥料样品而言，ICP-OES 法、AAS 法以及容量法的测定结果两两之间均没有显著性差异。

表 5 不同检测方法的 t 检验结果

	$ \bar{x}_d $	S_d	u	判断
AS 法-容量法	0.1526	0.4322	0.2495	通过
ICP-OES 法-容量法	0.0325	0.4196	0.2423	通过
ICP-OES 法-AAS 法	0.1200	0.2910	0.1680	通过

1.3.2.2 标准曲线线性范围与线性方程

AAS 法：钙元素标准曲线线性方程为 $y = 0.06628x + 0.00227$ ，决定系数 (R^2) 为 0.9998。

ICP-OES 法：钙元素标准曲线线性方程为 $y = 6.917x - 1.455$ ，决定系数 (R^2) 为 1.0000。

由结果可知，两种方法的系列标准曲线的 R^2 均大于 0.999，ICP-OES 法略优于 AFS 法。且两种方法的线性范围并不相同，ICP-OES 法为 1 mg/L~100 mg/L，AAS 法为 0.25 mg/L~5 mg/L。相较而言，AAS 法更适合用于钙含量较低的样品，而 ICP-OES 法则更适用于钙含量较高的样品。

1.3.2.3 方法精密度

使用微波消解法中步骤处理 4 号样品，分别使用 AAS 法、ICP-OES 法以及 EDTA 容量法测定样品溶液，进行 6 次平行测定，并计算 6 次测定结果的相对标

准偏差 (RSD), 3 种方法精密度测定结果详见表 6。结果表明, ICP-OES 法精密度略由于 AAS 法, 2 种仪器法的精密度均优于容量法。

表 6 3 种方法精密度测定

	钙含量, %						RSD
	1	2	3	4	5	6	
AAS 法	1.15	1.12	1.11	1.11	1.15	1.13	1.63%
ICP-OES 法	1.34	1.33	1.34	1.33	1.38	1.37	1.58%
容量法	1.38	1.37	1.37	1.43	1.33	1.34	2.57%

1.3.2.4 方法回收率

依据 1.3.1.2 中步骤处理两个标准物质, 分别使用 AAS 法、ICP-OES 法以及容量法测定样品溶液。AAS 法测定两个标准物质的回收率分别为 106.2%、106.4%; ICP-OES 法测定两个标准物质的回收率分别为 104.6%、103.2%; 容量法测定两个标准物质的回收率分别为 101.5%、108.3%。三种方法的准确度基本相当, ICP-OES 法略优于 AAS 法。

1.3.2.5 最低检测质量浓度

除不称取样品外, 其余操作依据微波消解法的实验步骤进行, 得到样品空白溶液。分别使用 AAS 法与 ICP-OES 法重复测定该空白溶液 10 次, 并计算两种方法的最低检测浓度。AAS 法测得 10 次空白质量浓度的标准偏差 (Std Dev) 为 0.00281, 最低检测质量浓度用 3 倍标准偏差计算得 0.0084 mg/L。ICP-OES 法测得 10 次空白质量浓度的 Std Dev 为 0.1236, 最低检测质量浓度为 0.37 mg/L。ICP-OES 法的最低检出质量浓度远高于 AAS 法, 即 AAS 法的灵敏度远高于 ICP-OES 法。

1.3.2.6 关于三种检测方法的讨论

研究表明三种方法的准确度基本相当, 且三种方法对于各化肥样品的测定结果之间均无显著性差异。容量法的精密度低于 ICP-OES 法和 AAS 法。两种仪器法相比, ICP-OES 法的精密度、回收率以及标准曲线决定系数 (R^2) 均优于 AAS 法。AAS 法的灵敏度远优于 ICP-OES 法, 但 ICP-OES 法标准曲线的线性范围为 1 mg/L ~100 mg/L, 相较于 AAS 法 (0.25 mg/L ~5 mg/L), ICP-OES 法的线性范围更宽, 更适用于钙含量较高的样品。对于化肥样品, 其钙含量普遍较高, 例如复合肥料国家标准中要求: 产品中有效钙含量若小于 1.0%则不得在包装袋上标注该产品种含有钙元素, 因此 ICP-OES 法可以在检测过程中减少样品溶液的稀

释倍数，以减少潜在的测量误差。另一方面，AAS 法需加入释放剂氯化镧以消除磷酸根对钙的化学干扰，ICP-OES 法则无需加入氯化镧，进一步简化了分析步骤。

2 镁含量测定方法研究

2.1 试验样品

研究共选用了 2 种复合肥料标准物质（GBW06135，Mg（0.81±0.10）%；GBW06140，Mg（0.74±0.10）%），以及 15 种不同产地、不同镁源、不同镁含量的化肥样品，样品信息详见表 7。样品均迅速研磨至全部通过 0.50mm 孔径试验筛。

表 7 样品信息

样品编号	样品名称	产地	基础肥料
1	复合肥料	广西	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
2	复合肥料	贵州	硝铵溶液，磷酸一铵，粉状硫酸钾
3	复合肥料	河北	液氨，硫酸，磷酸，硫酸钾，海泡石，普通过磷酸钙
4	复合肥料	河北	液氨，硫酸，磷酸，磷酸一铵，氯化钾，过磷酸钙，镁粉
5	复合肥料	河北	液氨，硫酸，磷酸，磷酸一铵，硫酸钾，过磷酸钙，海泡石，镁粉
6	复合肥料	黑龙江	尿素，硫酸铵，磷酸，氧化镁，有机质，氯化钾，硫酸钾
7	复合肥料	山东	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
8	水溶肥料	山东	尿素、工业一铵、硝酸钾、磷酸二氢钾、硫酸镁、螯合钙
9	复合肥料	四川	硫酸铵、尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氧化镁
10	复合肥料	四川	尿素、磷酸一铵、氯化钾、硫酸镁
11	水溶肥料	四川	硝酸钙、硝酸镁、EDTA-Zn、EDTA-Cu、EDTA-Mn
12	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、氯化铵钾、氯化钾、过磷酸钙
13	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氯化钾、硫酸铵、钙镁磷肥、硫酸锌
14	复合肥料	云南	氯化铵、过磷酸钙、氯化钾
15	磷酸一铵	云南	磷酸一铵

2.2 试验步骤

2.2.1 样品中镁的提取

提取方法同 1.2.1 样品中钙的提取。

2.2.2 镁含量测定

2.2.2.1 EDTA-2Na 容量法

测定方法详见 GB/T 19203-2003 3.4 节。

2.2.2.2 ICP-OES 法

仪器条件：等离子观测模式：垂直；射频发生器输出功率：1.15 kw；雾化器流量：0.7 L/min；辅助气流量：0.5 L/min；最大积分时间：30 s；样品冲洗时间：55 s；波长：285.213 nm。

分别吸取镁单元素溶液标准物质 0.0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、10.0 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。配制质量浓度分别为 0 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/L 的镁系列标准溶液。用 ICP-OES 测得镁系列标准溶液的辐射强度，以各标准溶液中镁的质量浓度为横坐标，相应的辐射强度为纵坐标，绘制标准曲线或得出回归方程。取样品溶液进样测定。每个样品进行 2 次平行测定，取 2 次测定结果的算数平均值为镁含量测定结果。

2.2.2.3 AAS 法

仪器条件：分析波长：285.21 nm；狭缝宽度：0.7 nm；火焰类型：乙炔/空气；乙炔流量：2.0 L/min；空气流量：10.0 L/min；观测高度：0.0 mm。

吸取镁单元素溶液标准物质 0.50 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸溶液，用水定容，配制质量浓度为 5 mg/L 的镁标准溶液。再分别吸取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 镁标准溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中，分别加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液，用水定容，混匀，配制质量浓度分别为 0 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L 的镁系列标准溶液。使用 AAS，在波长 285.21 nm 处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以镁含量为 0 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光值。以各标准溶液镁的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，相应吸光值为纵坐标，绘制工作曲线。

吸取一定体积的试样溶液于 50 mL 容量瓶内，加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液，用水定容，混匀。在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，测定其吸光值，在工作曲线上查出相应镁的质量浓度。每个样品进行 2 次平行测定，取 2 次测定结果的算数平均值为镁含量测定结果。

2.3 结果与讨论

2.3.1 提取方法的比较研究

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 15 个化肥样品，使用 ICP-OES 法测定样品溶液。测定结果详见表 8。

表 8 不同提取方法的测定结果

样品编号	样品名称	镁含量, %	
		硝酸-高氯酸 电热板消解	王水微波消 解
GBW06135	复合肥料标准物质	0.90	0.89
GBW06140	复合肥料标准物质	0.80	0.80
1	复合肥料	1.18	1.16
2	复合肥料	0.85	0.76
3	复合肥料	1.74	1.78
4	复合肥料	1.15	1.04
5	复合肥料	3.38	3.46
6	复合肥料	2.62	2.62
7	复合肥料	0.92	0.89
8	水溶肥料	0.18	0.18
9	复合肥料	3.34	2.89
10	复合肥料	0.60	0.51
11	水溶肥料	1.98	1.72
12	复合肥料	0.34	0.31
13	复合肥料	0.35	0.38
14	复合肥料	0.32	0.28
15	磷酸一铵	1.12	1.01

2.3.1.1 t 检验

将上述 17 个样品作为研究对象, 应用 t 检验法分别研究 2 种前处理方法对肥料中镁含量的测定结果是否存在显著性差异。选择检验的显著性水平 α 为 0.05, 当自由度为 16 时, $t_{0.975}=2.1199$, $|\bar{x}_d|=0.06308$, $u=0.06519$, 说明对于化学肥料样品, 王水微波消解法与 GB/T 19203-2003 中的硝酸-高氯酸电热板消解法没有显著差异。

2.3.1.2 方法回收率

硝酸-高氯酸电热板消解法测定两个标准物质的回收率分别为 111%、108%; 王水微波消解法测定两个标准物质的回收率分别为 110%、108%, 两种方法的回收率基本相当。

2.3.1.3 方法精密度

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法处理 4 号样品, 使用 ICP-OES 法测定样品溶液, 进行 6 次平行测定, 并计算 6 次测定结果的相对标准偏差 (RSD), 测定结果详见表 9。根据两种方法的精密度测定结果比较可知, 王水微波消解法的精密度略优于硝酸-高氯酸电热板消解法。

表 9 硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法精密度测定

	镁含量, %						RSD
	1	2	3	4	5	6	
硝酸-高氯酸 电热板消解法	1.14	1.16	1.12	1.14	1.15	1.13	1.24%
王水微波消解法	1.04	1.04	1.06	1.04	1.05	1.04	0.80%

2.3.2 检测方法的比较研究

使用王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 15 个化肥样品, 分别使用 ICP-OES 法、AAS 法和容量法测定样品溶液。测定结果详见表 10。

表 10 不同检测方法的测定结果

样品编号	样品名称	镁含量, %		
		ICP-OES 法	AAS 法	容量法
GBW06135	复合肥料标准物质	0.89	0.88	0.99
GBW06140	复合肥料标准物质	0.80	0.80	0.87
1	复合肥料	1.16	1.21	/
2	复合肥料	0.76	0.76	0.73
3	复合肥料	1.78	1.82	/
4	复合肥料	1.04	1.06	1.01
5	复合肥料	3.46	3.46	/
6	复合肥料	2.62	2.81	2.64
7	复合肥料	0.89	0.88	0.88
8	水溶肥料	0.18	0.16	0.16
9	复合肥料	2.89	2.99	/
10	复合肥料	0.51	0.43	0.51
11	水溶肥料	1.72	1.76	1.77
12	复合肥料	0.31	0.30	0.36
13	复合肥料	0.38	0.42	0.35
14	复合肥料	0.28	0.26	0.24
15	磷酸一铵	1.01	0.91	/

由于 1 号、3 号、5 号、9 号、15 号样品溶液在容量法测定过程中无法判定滴定终点, 因此无法通过容量法测定这 5 个样品中的镁含量。

2.3.2.1 t 检验

对 3 种检测方法的测定结果两两进行 t 检验, 选择检验的显著性水平 α 为 0.05, 检验结果详见表 11。t 检验结果表明对于化学肥料样品, 三种检测方法的测定结果之间均无显著差异。

表 11 不同检测方法的测定结果

	$ \bar{x}_d $	S_d	自由度	$t_{0.975}$	u	判断
ICP-OES 法-容量法	0.01012	0.0470	11	2.2010	0.02986	通过
AAS 法-容量法	0.00111	0.0758	11	2.2010	0.04816	通过

2.3.2.2 标准曲线线性范围与线性方程

ICP-OES 法：以镁系列标准溶液强度为纵坐标，相应镁质量浓度 (mg/L) 为横坐标绘制标准曲线，线性方程为 $y = 12.12x + 2.304$ ，决定系数 (R^2) 为 0.9999。

AAS 法：以镁系列标准溶液吸光度为纵坐标，相应镁质量浓度 (mg/L) 为横坐标绘制标准曲线，线性方程为 $y = 1.65958x + 0.00761$ ，决定系数 (R^2) 为 0.9993。

由结果可知，两种方法的系列标准曲线的 R^2 均大于 0.999，ICP-OES 法略优于 AAS 法。且两种方法的线性范围并不相同，ICP-OES 法为 0 mg/L ~ 100 mg/L，AAS 法为 0 mg/L ~ 0.2 mg/L。

2.3.2.3 方法精密度

使用王水微波消解法处理 4 号样品，分别使用 ICP-OES 法、AAS 法以及容量法测定样品溶液，进行 6 次平行测定，并计算 6 次测定结果的相对标准偏差 (RSD)，测定结果详见表 12。结果表明，ICP-OES 法精密度略优于 AAS 法，2 种仪器法的精密度均优于容量法。

表 12 3 种方法精密度测定

	镁含量, %						RSD
	1	2	3	4	5	6	
容量法	1.01	1.02	1.08	1.09	1.13	1.11	4.45%
ICP-OES 法	1.04	1.04	1.06	1.04	1.05	1.04	0.80%
AAS 法	1.06	1.05	1.06	1.06	1.09	1.07	1.29%

2.3.2.4 方法回收率

使用王水微波消解法处理两个标准物质，分别使用 ICP-OES 法、AAS 法以及容量法测定样品溶液。ICP-OES 法测定两个标准物质的回收率分别为 110%、108%；AAS 法测定两个标准物质的回收率分别为 109%、108%；容量法测定两个标准物质的回收率分别为 122%、118%。ICP-OES 法与 AAS 法两种方法的回收率基本相当，且均优于容量法。

2.3.2.5 最低检测质量浓度

除不称取样品外，其余操作依据本文 1.3.1.2 中消解的实验步骤进行，得到样品空白溶液。分别使用 ICP-OES 法与 AAS 法测定空白溶液 10 次，并计算两种方法的最低检测浓度。ICP-OES 法测得 10 次空白质量浓度的标准偏差为 0.0479，最低检测质量浓度用 3 倍标准偏差计算得 0.14 mg/L。AAS 法测得 10 次空白质

量浓度的标准偏差为 0.00015, 最低检测质量浓度用 3 倍标准偏差计算得 0.00045 mg/L。AAS 法的最低检出浓度远低于 ICP-OES 法, 即 AAS 法的灵敏度远高于 ICP-OES 法。

2.3.2.6 关于三种检测方法的讨论

研究表明两种仪器法的准确度与精密度均优于传统容量法, 同时, 容量法无法测定的 5 个化肥样品两种仪器法均能顺利地进行测定。两种仪器法比较情况, 与 1.3.2.6 关于三种检测方法的讨论中钙含量测定两种仪器法比较情况基本一致。

3 硫含量测定方法研究

3.1 试验样品

研究共选用了 2 种复合肥料标准物质 (GBW06135, S (1.46±0.08) %; GBW06140, S (5.95±0.34) %), 以及 14 种不同产地、不同硫含量的化肥样品, 样品信息详见表 13。

表 13 样品信息

样品编号	样品名称	产地	基础肥料
1	复合肥料	广西	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
2	复合肥料	黑龙江	尿素, 硫酸铵, 磷酸, 氧化镁, 有机质, 氯化钾, 硫酸钾
3	复合肥料	河北	液氨, 硫酸, 磷酸, 硫酸钾, 海泡石, 过磷酸钙
4	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氯化钾、硫酸铵、钙镁磷肥、硫酸锌
5	复合肥料	山东	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥
6	脲氨氮肥	山东	尿素、硫酸铵、一水硫酸镁
7	水溶肥料	山东	尿素、工业一铵、硝酸钾、磷酸二氢钾、一水硫酸镁、螯合钙
8	复合肥料	河北	液氨, 硫酸, 磷酸, 磷酸一铵, 氯化钾, 过磷酸钙, 镁粉
9	复合肥料	河北	液氨, 硫酸, 磷酸, 磷酸一铵, 硫酸钾, 过磷酸钙, 海泡石, 镁粉
10	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、氯化铵钾、氯化钾、过磷酸钙
11	复合肥料	云南	氯化铵、普钙、氯化钾
12	复合肥料	贵州	硝铵溶液, 粉状 60%磷酸一铵, 粉状硫酸钾
13	复合肥料	四川	硫酸铵、尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氧化镁
14	复合肥料	四川	尿素、磷酸一铵、氯化钾、硫酸镁

3.2 试验步骤

3.2.1 样品中硫的提取

提取方法同 1.2.1 样品中钙的提取。

3.2.2 硫含量测定

1.3.2.1 重量法

测定方法详见 GB/T 19203-2003 3.5.4.1.1 灼烧法（仲裁法）。

1.3.2.2 ICP-OES 法

仪器条件：等离子观测模式：垂直；射频发生器输出功率：1.15 kw；雾化器流量：0.7 L/min；辅助气流量：0.5 L/min；最大积分时间：30 s；样品冲洗时间：55 s；波长：180.731 nm。

分别吸取不同体积的水中硫标准物质溶液，用水稀释定容，配制质量浓度分别为 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/L 的硫系列标准溶液。用 ICP-OES 进样测定硫系列标准溶液，绘制标准曲线。消解后所得样品溶液适当稀释后进样测定。每个样品进行 2 次平行测定，并计算 2 次测定结果的算术平均值。

3.3 结果与讨论

3.3.1 提取方法的比较研究

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 14 个化肥样品，使用 ICP-OES 法测定样品溶液。测定结果详见表 14。

表 14 不同提取方法的硫含量测定结果

样品编号	样品名称	质量分数，%	
		硝酸-高氯酸 电热板消解	王水微波消 解
GBW06135	复合肥料标准物质	1.38	1.41
GBW06140	复合肥料标准物质	5.85	5.98
1	复合肥料	5.39	5.23
2	复合肥料	3.73	3.82
3	复合肥料	11.37	10.74
4	复合肥料	5.74	6.05
5	复合肥料	7.57	7.07
6	脲氨氮肥	3.80	3.95
7	水溶肥料	1.87	2.01
8	复合肥料	7.94	7.50
9	复合肥料	5.50	5.75
10	复合肥料	3.55	3.68
11	复合肥料	4.50	4.65
12	复合肥料	7.69	7.29
13	复合肥料	4.48	4.55
14	复合肥料	1.95	2.00

3.3.1.1 t 检验

将上述 16 个样品作为研究对象，应用 t 检验法分别研究 2 种前处理方法对肥料中硫含量的测定结果是否存在显著性差异。将检验的显著性水平 α 设置为 0.05，取自由度为 15， $t_{0.975}=2.1315$ ， $|\bar{x}_d|=0.03677$ ， $u=0.14183$ ，说明对于化学肥料样品，王水微波消解法与 GB/T 19203 中的硝酸-高氯酸电热板消解法没有显著差异。

3.3.1.2 方法回收率

硝酸-高氯酸电热板消解法测定两个标准物质的回收率分别为 94.83%、98.31%；王水微波消解法测定两个标准物质的回收率分别为 96.58%、100.47%，两种方法的回收率基本相当。

2.2.3 方法精密度

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法消解 8 号样品，使用 ICP-OES 法测定样品溶液，各方法均进行 6 次平行测定，计算 6 次测定结果的相对标准偏差 (RSD)，测定结果详见表 15。根据两种方法的精密度测定结果比较可知，王水微波消解法的精密度略优于国家标准中传统方法。

表 15 2 种消解方法精密度

	质量分数，%						RSD
	1	2	3	4	5	6	
硝酸-高氯酸 电热板消解法	7.88	8.00	7.76	7.72	7.82	7.80	1.27%
王水微波消解法	7.55	7.44	7.49	7.49	7.46	7.47	0.51%

3.3.2 检测方法的比较研究

使用王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 14 个化肥样品，分别使用 ICP-OES 法、重量法测定样品溶液。测定结果详见表 16。

表 16 不同测定方法的硫含量测定结果

样品编号	样品名称	质量分数，%	
		ICP-OES	重量法
GBW06135	复合肥料标准物质	1.41	1.25
GBW06140	复合肥料标准物质	5.98	5.97
1	复合肥料	5.23	5.34
2	复合肥料	3.82	3.73
3	复合肥料	10.74	11.67
4	复合肥料	6.05	6.12

5	复合肥料	7.07	7.17
6	脲氨氮肥	3.95	3.72
7	水溶肥料	2.01	1.67
8	复合肥料	7.50	7.69
9	复合肥料	5.75	5.75
10	复合肥料	3.68	3.33
11	复合肥料	4.65	4.32
12	复合肥料	7.29	7.13
13	复合肥料	4.55	4.43
14	复合肥料	2.00	1.42

3.3.2.1 t 检验

对两种检测方法进行 t 检验，将检验的显著性水平 α 设置为 0.05，取自由度为 15， $t_{0.975}=2.1315$ ， $|\bar{x}_d|=0.01818$ ， $u=0.18614$ ，ICP-OES 法与国家标准中传统重量法没有显著差异。

3.3.2.2 方法精密度

使用王水微波消解法消解 8 号样品，分别使用 ICP-OES 法和重量法测定样品溶液，每种方法进行 6 次平行测定，计算 6 次测定结果的相对标准偏差 (RSD)，具体测定结果见表 17。结果表明，ICP-OES 法精密度优于传统重量法。

表 17 2 种测定方法精密度

	质量分数, %						RSD
	1	2	3	4	5	6	
重量法	7.92	7.86	7.26	7.61	7.29	7.40	3.77%
ICP-OES 法	7.55	7.44	7.49	7.49	7.46	7.47	0.51%

3.3.2.3 方法回收率

使用王水微波消解法处理两个标准物质，分别使用 ICP-OES 法、重量法测定样品溶液。ICP-OES 法测定两个标准物质的回收率分别为 96.58%和 100.47%；重量法测定两个标准物质的回收率分别为 85.62%、100.34%。ICP-OES 法回收率优于容量法。

4 结论

本研究建立了微波消解-ICP-OES 法测定复合肥料中钙、镁、硫含量的方法，以及微波消解-AAS 法测定复合肥料中钙、镁含量的方法，分别使用新方法和现行国家标准 GB/T 19203-2003 中的传统方法，进行了比较研究。t 检验结果表明新方法与国标传统方法的测定结果无显著性差异，该方法的回收率和精密度结果

如表 18 所示，均符合要求，可以作为国家标准方法。

表 18 微波消解-ICP-OES 法与 AAS 法回收率及精密度结果

	Ca				Mg				S	
	ICP-OES 法		AAS 法		ICP-OES 法		AAS 法		ICP-OES 法	
回收率, %	104.6	103.2	106.2	106.4	109.9	108.1	108.6	108.1	96.58	100.47
精密度, %	1.58		1.63		0.80		1.29		0.51	

由于原标准中用于测定钙、镁含量的乙二胺四乙酸二钠容量法需要配置大量试剂溶液，操作繁琐。若需测定镁含量，需要分别测定钙镁总量以及总钙含量，再通过差减法计算总镁含量。肥料样品中含有的其他金属元素也会干扰测定，需要加入各类掩蔽剂进行掩蔽，但由于不同样品所含干扰元素不同，即使依据标准加入了相应的掩蔽剂，仍有可能干扰测定结果，因此容量法不宜用作仲裁法。ICP-OES 法和 AAS 法相比，二者精密度、回收率基本相当。AAS 法的灵敏度优于 ICP-OES 法，ICP-OES 法标准曲线的线性范围为 1 mg/L~100 mg/L，相较于 AAS 法（0.25 mg/L~5 mg/L），ICP-OES 法的线性范围更宽，因此 ICP-OES 法可以在检测过程中减少样品溶液的稀释倍数，以减少潜在的测量误差。另一方面，AAS 法需加入释放剂氯化镧以消除磷酸根的化学干扰，ICP-OES 法则无需加入氯化镧，进一步简化了分析步骤。因此选取 ICP-OES 法作为复合肥料中钙、镁含量测定的仲裁法。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

表 19 国内外肥料标准对比表

来源	文件编号	文件名称	提取方法	分析方法
法国	AFNOR NF U 44-148:1984	肥料中钙含量的测定 原子吸收光谱法	盐酸	AAS 法
美国	AOAC 2017.02	肥料中砷、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、镁、锰、钼、镍、硒和锌的测定	硝酸+盐酸 微波消解	ICP-OES 法
美国	AOAC 945.03	肥料中钙（酸溶） 滴定法 I	盐酸和硝酸	容量法
美国	AOAC 965.09	肥料中微量元素 原子吸收法 （Ca Cu Fe Mg Mn Zn）	化肥：盐酸 含有机质肥料：500°C 灼烧 1h，再加盐酸 含玻璃质微量元素： 高氯酸+氢氟酸或高氯 酸+盐酸	AAS 法
日本		肥料等试验法 （2022）	550°C灰化+盐酸 450°C灰化+王水	AAS 法 ICP-OES 法
ISO	ISO 22887:2020	肥料中总硫含量测定 高温燃烧法	/	杜马斯燃烧法

本文件中选用的肥料中钙、镁含量测定方法包括传统的容量法以及 ICP-OES 法与 AAS 法，欧美及日本等国家所使用的测定方法也主要为容量法、ICP-OES 法与 AAS 法，详见表 19。另一方面，本文件中使用了更为方便快捷的微波消解法对样品进行前处理。综上，本文件中的方法达到国际先进水平。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

国际标准中没有肥料中钙、镁含量测定的相关标准。肥料中硫含量测定仅有一项国际标准 ISO 22887:2020《肥料中总硫含量测定 高温燃烧法》，该国际标准中所使用的是杜马斯燃烧法，且该标准已被等同转化为我国国家标准 GB/T 44341-2024。本文件中所新增的 ICP-OES 法测定肥料中硫含量并无类似国际标准。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准无冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本文件为推荐性的检测方法标准，建议发布后 6 个月实施。标委会和负责起草单位将以组织质检人员培训班、行业论坛/会议等场合线上线下相结合的宣贯方式组织宣贯。

十、其他应予说明的事项

无。

标准起草工作组

2025 年 5 月