

化肥成分分析系列标准物质研制

王瑾¹ 田有国² 徐晶莹³ 肖亚兵⁴ 郝亚波¹ 李胜男¹
陆杨玥¹ 张爱琳⁵ 孟远夺² 李艳萍² 刘亚轩^{5*}

(1. 津标(天津)计量检测有限公司, 天津 300382; 2. 全国农业技术推广服务中心, 北京 100025;
3. 农业农村部种植业管理司, 北京 100125; 4. 天津海关动植物与食品检测中心, 天津 300461;
5. 天津农学院 食品科学与生物工程学院, 天津 300392)

摘 要 研制了尿素、磷酸氢二铵、氯化钾、高氮磷低氯复合肥、高氮低氯复合肥、高钾硫基复合肥、高钾中氯复合肥、高磷低氯复合肥和平衡型硫基复合肥系列化肥标准物质, 样品严格按照相关标准要求进行采集、加工制备、均匀性检验、稳定性检验, 由 15 家不同行业的权威实验室进行协作定值, 并对不确定度进行评定。结果表明, 样品粒度分布满足样品加工要求, 具有良好的均匀性和稳定性。本系列化肥标准物质共定值 45 项元素(指标), 包括 N、P₂O₅、水溶性 P₂O₅、有效性 P₂O₅、K₂O、S、Cl、As、Hg、Cr、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、B、Se、Ge、Fe、Na、Ca、Mg、Al、Ti、V、Mn、Co、Sr、Mo、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu, 量值准确可靠、不确定度范围评估合理, 符合国家一级标准物质的要求。研制的 9 个化肥化学成分标准物质定值的元素含量梯度范围合理, 填补了国内复合肥料标准物质空白, 可为化肥样品分析质量控制、实验室仪器校准、分析方法和实验室检测能力验证与评价提供基础技术支撑。

关键词 化肥; 成分分析; 标准物质

中图分类号: O657 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2022)01-0178-15

Development of Certified Reference Materials for the Chemical Composition of Chemical Fertilizers

WANG Jin¹, TIAN Youguo², XU Jingying³, XIAO Yabing⁴, HAO Yabo¹, LI Shengnan¹,
LU Yangyue¹, ZHANG Ailin⁵, MENG Yuanduo⁵, LI Yanping², LIU Yaxuan^{5*}

(1. TJ-Standard (Tianjin) Metrological Testing Co., Ltd., Tianjin 300382, China;

2. National Agro-technology Extension and Service Center, Beijing 100025, China;

3. Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China;

4. Tianjin Customs Animal, Plant and Food Inspection Center, Tianjin 300461, China;

5. School of Food Science and Bioengineering of Tianjin Agricultural University, Tianjin 300392, China)

Abstract The set of chemical fertilizer CRMs were developed in this study include urea, diammonium hydrogen phosphate, potassium chloride, high nitrogen phosphorus low chlorine compound fertilizer, high nitrogen and low chlorine compound fertilizer, high potassium sulfur based compound fertilizer, high

收稿日期: 2021-11-30 修回日期: 2021-12-21

基金项目: 农业农村部种植业管理司农产品质量安全监管专项(15208026)

作者简介: 王瑾, 女, 硕士研究生, 主要从事标准物质的研制。E-mail: 38425878@qq.com

* 通信作者: 刘亚轩, 男, 教授, 主要从事无机分析及标准物质研制研究。E-mail: oilandfat@163.com

引用格式: 王瑾, 田有国, 徐晶莹, 等. 化肥成分分析系列标准物质研制[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 178-192.

WANG Jin, TIAN Youguo, XU Jingying, et al. Development of Certified Reference Materials for the Chemical Composition of Chemical Fertilizers[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 178-192.

potassium and medium chlorine compound fertilizer, high phosphorus and low chlorine compound fertilizer and balanced sulfur based compound fertilizer. Samples were collected, processed, prepared, tested for uniformity and stability in strict accordance with the requirements of standards. Then, cooperative analyses for certification were performed by 15 authoritative laboratories from different departments. Results show that the particle size distribution of the processed samples meet the requirements of sample processing. The samples have good homogeneity, and the samples can be considered to be stable. Reference values of 45 elements (indexes) for this set of fertilizer reference materials were certified, including N, P_2O_5 , water-soluble P_2O_5 , available P_2O_5 , K_2O , S, Cl, As, Hg, Cr, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, B, Se, Ge, Fe, Na, Ca, Mg, Al, Ti, V, Mn, Co, Sr, Mo, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. The certified values are reliable with reasonable uncertainty ranges, which meet the requirements of national first-class reference materials. The gradient range of major element content of the nine certified reference materials for chemical composition of chemical fertilizer is reasonable, which improves the types of certified reference materials for chemical fertilizer, and provides basic technical support for quality control of chemical fertilizer sample analysis, calibration of laboratory instruments, analysis methods and evaluation of laboratory ability.

Keywords chemical fertilizers; composition; reference materials

肥料检测与质量监管是农产品质量安全监管的重要组成部分,加强肥料市场产品监督管理是保证产品质量,保障农业生产安全、农产品质量和人畜生态环境安全的重要措施,对保障国计民生的粮食安全问题具有重要意义^[1-2]。随着现代农业的发展,除了大、中量植物营养元素以外,对硼、锌、镁、硫、铜、铁、锰、钙等少量或微量元素在调节植物体生理功能上的研究日益深入,同时化肥中含有的砷、镉、铅、铬、汞等有毒有害金属元素对环境污染、农产品质量特别是沿着食物链对人畜健康造成的直接危害也已引起了广泛关注^[3-6],我国在相关标准中对总镉、总汞、总砷、总铅、总铬等重金属元素和其他指标的限量值进行了规定^[7-9]。

化肥标准物质是控制化肥样品分析质量的有效手段,是对化肥中化学成分进行准确分析的重要工具^[10]。尿素、磷酸氢二铵、氯化钾以及各营养成分含量不同的复合肥是目前全球应用最为广泛的几种化肥产品,但相关标准物质却极少^[11]。随着农业生产管理的科学化、规范化的推进,我国以及国际范围每年都有大量化肥样品的测试工作进行,这对肥料检测工作提出了更高的要求^[12]。

本文按照 ISO 17034《标准物质生产者能力的通用要求》和国家一级标准物质技术规范等相关标准要求共研制 9 个化肥化学成分分析标准物质^[13-16],分别为尿素、磷酸氢二铵、氯化钾、高氮磷低氯复合肥、高氮低氯复合肥、高钾硫基复合肥、高钾中氯复合肥、高磷低氯复合肥和平衡型硫基复合

肥。对标准物质候选物进行加工制备,均匀性检验,稳定性检验,并通过 15 家具有较高测试分析水平的实验室采用容量法、重量法、比色法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体光谱法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、中子活化法和离子色谱法等分析方法相结合进行协作定值,对结果进行统计分析,得到标准值及其不确定度。

1 候选物采集与制备

根据成分设计要求,候选物系列样品中包含由不同基础原料组成的复合肥,确保该系列标准物质中氮具有不同的赋存形态,钾具有氯基和硫基的不同来源,同时考虑 N、P、K 三种主要营养元素的含量梯度范围,结合目前化肥的实际应用情况,选择了 9 个样品作为标准物质候选物(JBCF-1~JBCF-9)。

将采集的标准物质候选物样品放置于烘箱内,50℃干燥 24 h。再用棒磨机轻度研磨粗碎,过 380 μm 尼龙筛,弃去筛上杂物。筛下样品采用球磨机轻度球磨,球石加入量视样品加工粒度和样品量稍有增加,采用间歇式操作,避免过度发热而影响样品加工质量,每个样品球磨加工时间为 24~72 h 不等,粒度检验达到 250 μm 左右即可。制备完毕的标准物质候选物以具密封圈的 HDPE 瓶包装,30~35 g/瓶,外套密封袋,并抽真空,长期保存在 25℃空调房间,密封、干燥、避光保存。具体制备流程如图 1 所示。

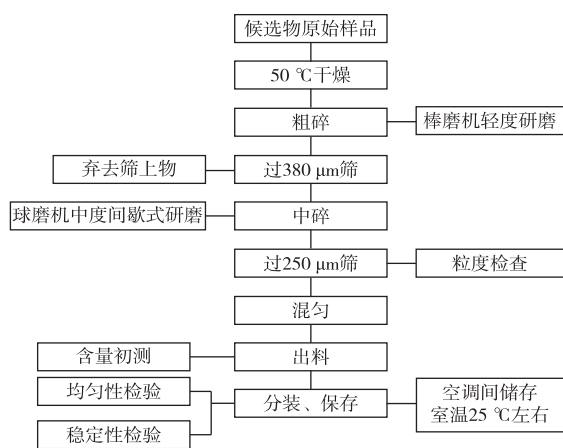


图1 候选物样品加工制备流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of sample processing and preparation for candidate materials.

采用扫描电镜对加工后的候选物样品进行了观测,并用分析软件对颗粒粒度及分布特征进行了统计,样品粒度分布均匀,满足样品加工要求。

2 候选物均匀性检验

本系列标准物质每个样品分装了1 000瓶,均

匀性检验的子样确定从出料全过程中随机抽取每个候选物样品子样30(m)小瓶,每瓶在上、下两个部位称取2(n)份,对候选物中N、 P_2O_5 、水溶性 P_2O_5 、有效性 P_2O_5 、 K_2O 、S、Cl、As、Hg、Cr、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、B、Se、Ge、Fe、Na、Ca、Mg、Al、Ti、V、Mn、Co、Sr、Mo、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等45种元素(指标)进行测定。采用单因素方差分析方法计算及评估样品的均匀性,结果列于表1。JBCF-1尿素样品中除N外其他元素含量均极低,大部分元素未检出或离散性较大,这些元素最终没有定值,在表中未列出统计结果;JBCF-3氯化钾样品也为纯度较高的样品,B、Ba等10余种元素的精密度较差;由均匀性检验最终统计结果可知,除部分样品的个别元素外,大部分元素的相对标准偏差(RSD)小于10%。所有样品的 F 实测值均小于 $F_{0.05}$ 临界值,有小部分 F 实测值小于1,这主要是由于所测样品中其元素含量水平较低,测定精密度较差,存在组间方差小于组内方差的情况,导致 F 实测值小于1,对样品均匀性的判定没有影响。综合统计结果,样品具有良好的均匀性。

表1 候选物均匀性检验结果

Table 1 Homogeneity test results for candidate materials

候选物	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F
JBCF-1	N	46.04*	1.3	1.17	Cr	2.2	73.4	0.78	Ni	0.60	27.2	1.14
	K_2O	74	15.2	0.97	Mn	0.69	48.1	0.92	Y	0.52	24.7	0.95
	Cl	141	4.9	1.22	Mo	0.058	26.1	1.07				
JBCF-2	N	18.07*	1.4	1.06	Cr	38.3	2.5	1.6	Nd	0.90	2.6	1.82
	P_2O_5	47.09*	1.7	1.11	Cu	3.5	5.4	0.93	Ni	6.5	3.7	1.40
	水溶性 P_2O_5	42.38*	1.1	1.62	Dy	0.89	2.5	1.25	Pb	0.56	11.2	0.99
	有效性 P_2O_5	47.09*	1.5	1.64	Er	1.11	2.4	1.33	Pr	0.20	2.5	1.09
	K_2O	0.208*	3.5	1.32	Eu	0.098	2.8	1.11	Sm	0.31	4.7	7.08
	S	2.06*	1.3	1.04	Fe	0.471*	1.5	1.17	Sr	21.1	2.1	1.06
	Al	0.511*	1.2	1.11	Gd	0.54	2.7	1.13	Tb	0.11	2.9	1.10
	As	27.5	3.1	1.46	Ho	0.27	2.6	1.27	Ti	85	3.8	0.99
	B	20.8	2.7	1.24	La	0.90	2.8	0.87	Tm	0.20	2.5	1.30
	Ba	54.7	2.2	1.52	Lu	0.25	2.5	1.23	V	24.6	2.2	1.35
	Ca	0.468*	2.6	1.28	Mg	0.956*	1.4	1.05	Y	18.7	2.1	1.77
	Cd	0.323	3.6	1.03	Mn	313	2.2	1.01	Yb	1.53	2.4	1.02
	Ce	1.27	2.7	1.82	Mo	1.61	3.1	1.47	Zn	167	2.3	1.18
	Co	1.16	2.3	1.15	Na	0.188*	1.4	1.38				
JBCF-3	P_2O_5	0.01*	44.8	1.51	Cr	0.58	37.9	1.07	Na	1.19*	1.2	1.36
	K_2O	61.27*	0.7	1.19	Cu	0.97	45.4	0.98	Nd	0.25	9.1	1.17
	Cl	47.34*	0.7	1.01	Dy	0.027	15.1	0.86	Ni	0.31	25.5	1.60
	S	553	6.1	1.00	Er	0.013	22.3	1.04	Pb	1.43	14.7	1.18
	Al	0.025	10.6	0.95	Eu	0.009 4	9.6	1.44	Pr	0.067	5.0	1.23
	As	0.15	5.9	1.03	Fe	0.197*	2.7	1.02	Sm	0.047	6.9	0.92
	B	2.0	27.9	1.51	Gd	0.040	10.8	0.83	Sr	10.6	8.0	1.03
	Ba	2.8	34.5	1.28	La	0.27	6.8	1.19	Y	0.27	12.7	0.91
	Ca	0.147*	5.9	1.11	Mg	473	2.9	1.16	Yb	0.013	29.9	0.91
	Ce	0.59	9.1	0.71	Mn	14.5	7.9	1.19	Zn	1.37	47.5	0.99

续表 1

候选物	元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F
JBCF-4	Co	0.076	21.7	0.72	Mo	0.15	14.1	1.05	JBCF-5	Na	0.268 *	2.0
	N	25.88 *	1.3	1.57	Cr	16.9	3.1	1.01				
	P ₂ O ₅	16.67 *	2.4	1.32	Cu	17.8	3.8	1.19				
	水溶性 P ₂ O ₅	13.80 *	1.9	1.81	Dy	1.95	2.9	1.31				
	有效性 P ₂ O ₅	16.36 *	2.5	1.03	Er	1.11	2.7	1.06				
	K ₂ O	8.23 *	1.5	1.49	Eu	1.01	3.1	1.05				
	Cl	5.30 *	0.9	1.42	Fe	0.236 *	2.3	1.16				
	S	1.48 *	2.0	1.28	Gd	3.6	3.2	1.08				
	Al	0.501 *	1.2	1.17	Ge	0.08	5.6	1.25				
	As	12.1	5.1	1.07	Hg	0.009	6.0	1.52				
	B	13.5	7.8	1.48	Ho	0.32	2.9	1.49				
	Ba	17.6	6.2	1.18	La	17.1	3.0	1.08				
	Ca	0.632 *	1.4	1.05	Lu	0.15	2.6	1.06				
	Cd	0.11	6.5	1.17	Mg	0.919 *	1.3	1.05				
	Ce	33.0	3.2	1.03	Mn	202	2.5	1.15				
	Co	1.20	2.8	1.10	Mo	0.66	5.5	1.54				
JBCF-5	N	25.23 *	1.6	1.06	Cr	11.1	3.9	1.59	JBCF-6	Nd	0.288 *	1.4
	P ₂ O ₅	12.54 *	1.6	1.64	Cu	4.4	5.5	1.07				
	水溶性 P ₂ O ₅	10.42 *	1.9	1.67	Dy	0.44	3.8	1.19				
	有效性 P ₂ O ₅	12.88 *	3.3	1.24	Er	0.29	3.3	1.07				
	K ₂ O	10.22 *	1.5	1.39	Eu	0.14	6.4	1.78				
	Cl	13.61 *	0.8	1.34	Fe	0.235 *	4.7	1.20				
	S	1.46 *	2.4	1.04	Gd	0.61	5.4	1.22				
	Al	0.229 *	1.7	1.67	Ge	0.013	13.4	1.07				
	As	6.0	6.1	1.03	Hg	0.001 0	8.2	1.43				
	B	5.9	8.9	1.72	Ho	0.094	3.7	1.10				
	Ba	2.5	18.9	1.02	La	2.8	5.5	1.42				
	Ca	0.205 *	3.5	1.00	Lu	0.059	3.4	1.08				
	Cd	0.11	6.3	1.14	Mg	1.05 *	1.7	1.56				
	Ce	4.1	6.3	1.66	Mn	145	3.1	1.06				
	Co	1.0	3.4	1.02	Mo	1.86	3.8	1.01				
JBCF-6	N	12.54 *	1.6	1.16	Cr	9.6	14.0	1.04	JBCF-7	Na	0.522 *	1.4
	P ₂ O ₅	5.25 *	2.2	1.50	Cu	1.25	12.3	1.72				
	水溶性 P ₂ O ₅	5.00 *	2.0	1.07	Dy	0.14	4.5	0.98				
	有效性 P ₂ O ₅	5.17 *	3.2	1.03	Er	0.19	3.2	1.15				
	K ₂ O	31.05 *	1.0	1.07	Eu	0.025	8.0	1.00				
	Cl	0.34 *	1.9	1.29	Fe	449	3.7	1.26				
	S	10.02 *	1.4	1.31	Gd	0.15	8.9	1.15				
	Al	517	1.7	1.03	Hg	0.020	5.0	1.39				
	As	0.64	6.7	1.27	Ho	0.041	4.1	1.20				
	B	0.173 *	2.3	1.04	La	0.41	10.5	1.38				
	Ba	0.28	4.2	1.45	Lu	0.074	2.7	1.15				
	Ca	457	11.9	1.02	Mg	0.124 *	1.9	1.44				
	Cd	0.28	4.2	1.45	Mn	40.7	3.3	1.41				
	Ce	0.80	15.1	1.42	Mo	0.27	6.8	1.11				
	Co	0.25	5.9	1.17	Na	0.390 *	1.3	1.17				
JBCF-7	N	18.57 *	2.0	1.08	Cr	9.4	4.0	1.08	JBCF-8	Na	0.522 *	1.4
	P ₂ O ₅	9.64 *	2.1	1.25	Cu	2.4	9.5	1.02				
	水溶性 P ₂ O ₅	7.31 *	2.6	1.64	Dy	0.48	3.4	1.24				
	有效性 P ₂ O ₅	9.44 *	3.6	1.20	Er	0.32	3.4	1.32				
	K ₂ O	16.45 *	2.1	1.04	Eu	0.16	5.1	1.41				
	Cl	29.58 *	2.2	1.72	Fe	0.189 *	9.9	1.06				
	S	1.07 *	2.9	1.38	Gd	0.64	4.4	1.56				
	Al	0.502 *	2.6	1.20	Ge	0.021	10.6	1.14				
	As	5.6	5.4	1.19	Hg	0.003 5	6.7	1.11				

续表 1

候选物	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	F
JBCF-8	B	12.0	4.1	1.36	Ho	0.10	3.3	1.37	Tm	0.049	4.2	1.28
	Ba	16.1	8.1	1.23	La	3.3	4.2	1.37	V	6.7	3.4	1.01
	Ca	0.341*	2.9	1.05	Lu	0.055	3.8	1.06	Y	4.8	3.2	1.20
	Cd	0.055	8.1	1.23	Mg	0.688*	2.1	1.19	Yb	0.36	3.5	1.00
	Ce	6.0	4.7	1.16	Mn	160	2.7	1.01	Zn	22.1	8.7	1.13
	Co	0.78	6.0	1.12	Mo	0.57	4.8	1.11				
	N	23.61*	2.1	1.06	Cr	23.0	2.9	1.60	Na	0.399*	1.3	1.09
	P ₂ O ₅	21.47*	0.8	1.19	Cu	3.9	5.4	1.50	Nd	3.6	3.8	1.63
	水溶性 P ₂ O ₅	18.05*	1.5	1.30	Dy	0.59	3.1	1.43	Ni	4.8	2.9	1.09
	有效性 P ₂ O ₅	21.46*	2.5	1.27	Er	0.37	2.9	1.18	Pb	1.7	6.8	1.07
	K ₂ O	7.17*	0.8	1.03	Eu	0.19	3.2	0.97	Pr	0.80	3.5	1.16
	Cl	8.40*	0.8	1.34	Fe	0.258*	1.8	1.04	Se	0.029	5.3	1.60
	S	1.08*	1.7	1.18	Gd	0.75	2.8	1.32	Sm	0.76	3.7	1.51
	Al	0.653*	1.0	1.35	Ge	0.018	12.5	1.35	Sr	68.2	2.4	1.10
JBCF-9	As	7.9	5.9	1.43	Hg	0.003 5	6.8	1.06	Tb	0.10	2.8	1.35
	B	15.8	4.1	1.16	Ho	0.12	2.8	1.38	Ti	134	9.3	1.35
	Ba	0.072	7.7	1.32	La	3.7	2.9	1.15	Tm	0.055	2.6	1.35
	Ca	0.426*	2.3	1.38	Lu	0.060	3.1	1.00	V	14.4	2.4	1.21
	Cd	0.085	7.7	1.40	Mg	1.22*	0.9	1.35	Y	7.2	2.5	1.43
	Ce	6.2	3.6	1.18	Mn	260	2.4	1.49	Yb	0.46	2.8	1.04
	Co	1.3	3.1	1.51	Mo	0.73	5.9	1.03	Zn	22.7	9.4	1.70
	N	15.04*	2.3	1.22	Cr	24.8	3.8	1.20	Nd	154	2.3	1.28
	P ₂ O ₅	15.96*	1.5	1.28	Cu	119	2.7	1.36	Ni	8.3	2.7	1.37
	水溶性 P ₂ O ₅	12.59*	2.7	1.02	Dy	10.1	2.4	1.48	Pb	12.0	3.3	1.61
	有效性 P ₂ O ₅	15.74*	2.9	1.18	Er	3.8	2.3	1.57	Pr	30.9	2.8	0.97
	K ₂ O	16.31*	0.9	1.29	Eu	6.0	2.2	1.01	Se	0.12	5.8	1.07
	Cl	0.66*	0.8	1.54	Fe	0.374*	1.4	1.03	Sm	27.7	2.2	1.00
	S	6.05*	1.0	1.63	Gd	19.8	2.3	1.56	Sr	572	2.1	1.30
	Al	0.265*	1.8	1.28	Hg	0.038	5.6	1.07	Tb	2.1	2.3	1.18
JBCF-9	As	6.83	5.2	1.00	Ho	1.5	2.4	1.20	Ti	323	3.3	1.05
	B	25.6	7.5	1.16	La	116	2.2	1.50	Tm	0.43	2.4	0.99
	Ba	58	4.5	1.68	Lu	0.37	2.6	1.06	V	46.7	3.0	1.06
	Ca	1.52*	1.0	1.43	Mg	0.745*	1.7	1.38	Y	51.8	2.5	1.02
	Cd	0.19	4.5	1.77	Mn	294	2.6	1.30	Yb	2.5	2.5	1.40
	Ce	231	2.2	1.48	Mo	0.99	4.4	1.16	Zn	33.1	4.3	1.38
	Co	4.3	2.7	1.31	Na	0.261*	1.5	1.15				

注：* 单位为%，下同。

3 候选物稳定性检验

3.1 长期稳定性检验

按“先密后疏”的原则，选择最小分装单元的样品，从 2019 年 9 月开始，考察在规定保存条件下(25 ℃ 空调房间内密封、干燥、避光保存)下，保存 0、2、6、11、18 个月后(即 2019 年 9 月、2019 年 11 月、2020 年 3 月、2020 年 8 月、2021 年 3 月)样品的稳定性，每个样品取 2 瓶，每瓶称取 2 份进行重复测试，测定方法同均匀性检验。对检验结果的平均值、相对标

准偏差、拟合直线斜率、斜率的标准偏差及长期稳定性引入的不确定度等参数进行计算，长期稳定性检验参数统计结果见表 2。由统计的各参数数据可见，拟合直线的斜率均不显著，检验结果没有方向性变化，没有发现统计学意义的明显差异，表明在 18 个月的考察期内，研制的化肥成分分析标准物质候选物所测定的特性量值能保持稳定，证明样品的稳定性良好，标准物质的稳定性满足要求。长期稳定性引入的不确定度数值计入总不确定度中。

表 2 长期稳定性检验结果

Table 2 Long-term stability test results for candidate materials

	元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05}\cdot S(\beta)$		元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05}\cdot S(\beta)$
JBCF-11	N	46.02 *	0.2	-0.013 29	0.009 72		Hg	0.000 61	7.4	0.000 00	0.000 01
	K ₂ O	230	7.8	2.265 99	1.801 44		Ho	0.0009	20.7	-0.000 02	0.000 03
	Cl	148	8.0	0.392 33	2.922 37		Mn	0.8	22.3	-0.013 52	0.035 33
	S	55	7.1	0.432 00	0.583 79		Mo	0.09	12.8	-0.000 15	0.002 74
	As	0.030	6.2	0.000 03	0.000 47		Nd	0.023	15.6	-0.000 23	0.000 80
	Cd	0.003 9	17.3	0.000 06	0.000 13		Ni	0.60	5.2	0.000 70	0.007 83
	Ce	0.077	12.2	-0.001 19	0.000 93		Pr	0.006 4	21.6	-0.000 13	0.000 24
	Cr	1.58	9.2	0.017 07	0.019 19		Sm	0.004 7	26.7	-0.000 16	0.000 12
	Dy	0.003 5	25.4	-0.000 09	0.000 15		Tb	0.000 9	15.2	0.000 00	0.000 03
	Er	0.003 0	13.0	0.000 00	0.000 10		Tm	0.000 44	12.8	-0.000 01	0.000 01
	Eu	0.001 1	20.7	-0.000 01	0.000 05		Y	0.67	3.6	-0.001 12	0.005 70
Fe	45	21.7	0.0853 4	2.480 36		Yb	0.002 2	22.0	0.000 01	0.000 12	
Gd	0.004 0	21.1	-0.000 04	0.000 20							
JBCF-2	N	18.03 *	0.7	-0.001 38	0.030 68		Ho	0.290	2.1	-0.000 47	0.001 24
	P ₂ O ₅	47.87 *	0.6	-0.015 35	0.061 31		La	0.94	3.0	-0.000 12	0.007 06
	水溶性 P ₂ O ₅	43.60 *	1.0	-0.046 62	0.075 47		Lu	0.265	2.2	0.000 27	0.001 43
	有效性 P ₂ O ₅	47.19 *	0.5	0.008 16	0.062 18		Mg	0.958 *	0.5	-0.000 19	0.001 24
	K ₂ O	0.20 *	0.4	0.000 11	0.000 1		Mn	295	1.4	-0.102 36	1.024 64
	S	2.21 *	2.9	-0.002 67	0.015 29		Mo	1.60	2.2	0.000 62	0.008 96
	Al	0.602 *	1.8	0.000 65	0.002 4		Na	0.176 *	1.5	0.000 08	0.000 67
	As	29.1	0.5	-0.011 95	0.030 65		Nd	0.85	2.4	-0.001 24	0.004 61
	B	20.1	1.1	-0.021 45	0.041 57		Ni	6.7	1.9	-0.001 01	0.031 15
	Ba	51.0	5.2	-0.282 92	0.414 89		Pb	0.57	4.6	-0.000 37	0.006 57
	Ca	0.419 *	1.5	0.000 14	0.001 59		Pr	0.21	2.9	-0.000 27	0.001 43
	Cd	0.362	1.9	-0.000 13	0.001 53		Se	0.073	1.2	0.000 06	0.000 18
	Ce	1.13	1.3	-0.000 94	0.003 42		Sm	0.285	0.6	0.000 18	0.000 31
	Co	1.16	3.3	0.000 73	0.009 46		Sr	19.53	2.3	0.012 01	0.112 57
	Cr	46	2.3	0.034 01	0.263 38		Tb	0.130	3.0	-0.000 17	0.000 95
	Cu	4.8	2.8	0.004 26	0.033 47		Ti	118	1.8	-0.045 73	0.518 47
	Dy	0.93	1.9	-0.000 13	0.004 55		Tm	0.233	3.3	-0.000 37	0.001 8
	Er	1.20	2.7	-0.001 21	0.007 77		V	24.6	1.6	-0.032 49	0.078 16
	Eu	0.103	5.3	-0.000 37	0.001 21		Y	20.8	2.0	0.016 35	0.100 11
	Fe	0.494 *	1.8	0.000 11	0.002 27		Yb	1.49	2.8	0.000 54	0.010 48
	Gd	0.54	2.4	-0.000 50	0.003 24		Zn	167	1.6	-0.108 10	0.626 74
	Hg	0.005 7	2.4	0.000 02	0.000 01						
JBCF-3	P ₂ O ₅	295	10.0	3.11912	4.79964		Ho	0.0051	5.7	0.00000	0.00007
	K ₂ O	60.93 *	0.4	-0.00420	0.05807		La	0.282	2.3	-0.00045	0.00145
	Cl	47.03 *	0.5	-0.02260	0.03508		Lu	0.0016	12.3	-0.00002	0.00004
	S	542	2.8	-0.75636	3.53917		Mg	427	2.3	0.26157	2.46040
	Al	163	3.8	-0.49868	1.24753		Mn	13.3	2.6	0.03636	0.05485
	As	0.163	1.2	-0.00012	0.00046		Mo	0.143	3.6	0.00048	0.00094
	B	2.55	2.9	0.00912	0.00871		Na	1.12 *	2.2	0.00246	0.00444
	Ba	2.72	4.4	-0.01559	0.01035		Nd	0.212	2.1	0.00015	0.00109
	Ca	0.157 *	3.3	0.00030	0.00117		Ni	0.51	7.4	0.00135	0.00929
	Cd	0.010	15.8	-0.00009	0.00037		Pb	1.36	2.3	-0.00245	0.00655
	Ce	0.56	1.8	-0.00030	0.00254		Pr	0.062	0.6	-0.00003	0.00007
	Co	0.12	3.7	0.00041	0.00082		Se	0.0053	10.3	0.00005	0.0001
	Cr	1.9	15.6	0.01841	0.06639		Sm	0.037	3.8	0.00001	0.00036
	Cu	1.32	4.9	-0.00585	0.01244		Sr	10.5	3.1	0.02345	0.06937
	Dy	0.026	3.1	-0.00005	0.00018		Tb	0.0046	6.5	0.00001	0.00007
	Er	0.012	4.8	-0.00003	0.00014		Tm	0.0018	7.4	-0.00001	0.00003
	Eu	0.0087	9.9	-0.00002	0.00021		V	0.384	2.2	-0.00047	0.00192
	Fe	0.195 *	2.1	0.00031	0.00086		Y	0.230	1.8	-0.00004	0.00105
	Gd	0.030	4.5	0.00013	0.00024		Yb	0.010	7.9	0.00003	0.00019

续表 2

元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05} \cdot S(\beta_1)$	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05} \cdot S(\beta_1)$
Hg	0.00043	4.0	0.00000	0.00000	Zn	3.3	3.9	0.00094	0.03249
N	25.81 *	0.6	-0.00677	0.03752	Hg	0.0084	1.6	-0.00001	0.00003
P ₂ O ₅	16.72 *	1.0	0.01217	0.03374	Ho	0.513	1.6	-0.00035	0.00193
水溶性 P ₂ O ₅	13.64 *	1.0	0.01731	0.01583	La	18.3	1.2	0.00786	0.05229
有效性 P ₂ O ₅	16.75 *	0.3	-0.00094	0.01322	Lu	0.155	1.5	0.00001	0.00059
K ₂ O	7.69 *	1.0	-0.00492	0.01716	Mg	0.910 *	4.5	-0.00423	0.00681
Cl	5.24 *	0.4	-0.00033	0.00522	Mn	200	1.9	0.04868	0.93332
S	1.45 *	0.8	0.00031	0.00285	Mo	0.671	1.8	0.00097	0.00239
Al	0.577 *	2.1	0.00108	0.00238	Na	0.28 *	2.5	0.00034	0.00166
As	11.7	2.7	0.03372	0.05057	Nd	21.2	0.7	0.00934	0.03309
B	13.3	2.5	0.00668	0.08383	Ni	3.6	2.0	0.00261	0.01711
JBCF-4 Ba	16.8	3.8	0.04647	0.13589	Pb	3.4	2.8	0.00373	0.02309
Ca	0.630 *	2.1	0.00070	0.0031	Pr	5.1	0.9	0.00053	0.01090
Cd	0.119	5.0	0.00007	0.0015	Se	0.045	2.0	-0.00003	0.00022
Ce	34.1	1.0	-0.00280	0.08759	Sm	3.9	0.9	0.00379	0.00587
Co	1.20	2.1	0.00031	0.00633	Sr	122	1.6	0.02455	0.48813
Cr	17.1	1.9	0.02109	0.07228	Tb	0.45	1.0	0.00011	0.00108
Cu	19.3	2.5	0.03120	0.10646	Ti	156	1.6	0.19359	0.53455
Dy	1.97	1.4	0.00027	0.00720	Tm	0.16	1.9	-0.00011	0.00078
Er	1.11	1.1	0.00113	0.00213	V	17.2	2.2	0.01376	0.09345
Eu	1.05	0.6	0.00023	0.00160	Y	16.5	2.2	-0.01354	0.08981
Fe	0.254 *	2.3	0.00012	0.00145	Yb	0.97	1.5	-0.00071	0.00347
Gd	3.43	0.9	0.00121	0.00790	Zn	26.9	1.9	0.00349	0.13102
Ge	0.73	3.3	0.00010	0.00603					
N	24.78 *	0.8	-0.00441	0.04628	Hg	0.00088	1.4	0.00000	0.00000
P ₂ O ₅	12.50 *	1.9	-0.00587	0.05776	Ho	0.12	2.0	-0.00023	0.00043
水溶性 P ₂ O ₅	10.50 *	2.1	0.00301	0.0545	La	2.98	3.0	-0.00393	0.02132
有效性 P ₂ O ₅	12.84 *	0.9	-0.00218	0.03031	Lu	0.07	2.5	0.00000	0.00043
K ₂ O	10.49 *	2.5	0.03008	0.03484	Mg	1.06 *	2.1	0.00158	0.00493
Cl	13.45 *	0.8	-0.00140	0.02804	Mn	131	1.0	-0.14274	0.18575
JBCF-5 S	1.44 *	1.5	-0.00220	0.00345	Mo	1.8	1.2	0.00118	0.00521
Al	0.235 *	1.1	-0.00016	0.00058	Na	0.299 *	1.1	-0.00024	0.00067
As	6.0	2.0	-0.00855	0.02689	Nd	3.1	1.1	-0.00074	0.0082
B	5.1	4.8	-0.01242	0.05746	Ni	4.2	2.9	-0.00163	0.03042
Ba	2.6	4.4	-0.00689	0.02509	Pb	1.5	4.9	0.00095	0.01836
Ca	0.215 *	1.0	-0.00024	0.00032	Pr	0.62	3.3	-0.00088	0.00488
Cd	0.122	2.3	0.00030	0.00048	Se	0.030	2.5	-0.00007	0.00014
Ce	4.4	3.1	-0.00527	0.03322	Sm	0.62	2.1	-0.00032	0.00329
Co	1.28	2.1	-0.00218	0.00563	Sr	25.2	1.6	-0.01790	0.09484
Cr	9.75	3.9	0.04602	0.04553	Tb	0.10	1.2	0.00006	0.00028
Cu	4.69	2.0	-0.01142	0.01115	Ti	34.2	1.1	-0.04397	0.04438
Dy	0.51	1.9	-0.0009	0.00187	Tm	0.059	1.6	-0.00002	0.00024
Er	0.399	1.5	-0.00029	0.00146	V	8.5	1.1	-0.01099	0.01236
Eu	0.153	2.4	-0.00024	0.00081	Y	5.9	0.3	-0.00219	0.00274
Fe	0.25 *	2.0	-0.00044	0.00099	Yb	0.36	1.4	0.00026	0.00115
Gd	0.66	3.0	-0.00051	0.00491	Zn	19	3.5	-0.02148	0.16146
Ge	0.15	4.6	0.00024	0.00172					
N	12.60 *	0.7	0.00704	0.01998	Hg	0.016	1.6	-0.00001	0.00006
P ₂ O ₅	5.19 *	0.6	-0.00317	0.00430	Ho	0.056	2.9	-0.00012	0.00035
水溶性 P ₂ O ₅	4.92 *	0.2	0.00109	0.00203	La	0.40	1.1	0.00009	0.00107
有效性 P ₂ O ₅	5.23 *	0.4	0.00042	0.00469	Lu	0.07	3.1	0.00012	0.00049
K ₂ O	30.98 *	1.0	-0.02675	0.06101	Mg	0.122 *	2.5	0.00008	0.00074
JBCF-6 Cl	0.34 *	6.4	-0.00108	0.00506	Mn	37	1.8	0.02991	0.16383
S	10.08 *	1.6	-0.00654	0.03881	Mo	0.30	2.7	0.00031	0.00195
Al	499	7.5	4.15740	5.49375	Na	0.393 *	1.8	0.00005	0.00183

续表 2

	元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05}\cdot S_{(\beta)}$		元素	$X/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05}\cdot S_{(\beta)}$
	As	0.65	1.7	-0.00115	0.00190		Nd	0.64	1.5	-0.00038	0.0024
	B	0.176 *	0.4	0.00008	0.00013		Ni	1.68	3.1	0.00590	0.00756
	Ba	4.4	8.2	-0.00297	0.09151		Pb	0.38	0.9	0.00006	0.00089
	Ca	460	1.4	-0.10785	1.56284		Pr	0.15	1.5	0.00009	0.00054
	Cd	0.34	3.7	-0.00111	0.00236		Se	0.018	4.0	0.00005	0.00016
	Ce	0.87	1.4	0.00098	0.00263		Sm	0.12	3.0	0.00040	0.00047
	Co	0.36	2.0	0.00028	0.00172		Sr	1.97	1.5	-0.00171	0.00680
	Cr	10.0	5.0	0.05897	0.06708		Tb	0.025	2.9	0.00000	0.00018
	Cu	1.25	2.0	-0.00068	0.00632		Ti	27	6.0	0.18387	0.24308
	Dy	0.17	1.6	0.00022	0.00057		Tm	0.044	1.0	0.00001	0.00011
	Er	0.20	1.4	-0.00004	0.0007		V	5.6	2.3	0.00475	0.03129
	Eu	0.026	2.6	0.00004	0.00016		Y	3.6	2.3	0.00645	0.0176
	Fe	427	3.5	1.14518	3.14160		Yb	0.4	2.0	0.00030	0.00174
Gd	0.15	1.8	-0.00032	0.00030		Zn	26.2	3.2	-0.01586	0.21135	
JBCF-7	N	18.46 *	0.8	-0.00692	0.03439		Hg	0.0032	6.6	0.00001	0.00005
	P ₂ O ₅	9.57 *	0.8	-0.00703	0.01410		Ho	0.13	1.6	-0.00005	0.00055
	水溶性 P ₂ O ₅	7.39 *	1.5	0.00918	0.02300		La	3.69	1.3	0.00375	0.00950
	有效性 P ₂ O ₅	9.53 *	0.6	0.00469	0.01306		Lu	0.085	1.9	-0.00020	0.00016
	K ₂ O	16.65 *	0.9	-0.01282	0.02781		Mg	0.712 *	6.5	0.00018	0.01166
	Cl	29.38 *	0.8	-0.01899	0.04599		Mn	154	1.5	0.19390	0.47048
	S	1.02 *	1.6	-0.00134	0.00324		Mo	0.64	1.6	-0.00057	0.00242
	Al	0.527 *	1.7	0.00107	0.00124		Na	0.540 *	1.5	0.00095	0.00112
	As	5.5	1.9	-0.00622	0.02379		Nd	3.79	1.2	-0.00059	0.01109
	B	13.4	2.9	0.03162	0.07786		Ni	3.27	1.1	0.00302	0.00697
	Ba	20.0	9.4	0.16896	0.36158		Pb	3.31	2.0	-0.00846	0.00705
	Ca	0.336 *	2.1	0.00047	0.00158		Pr	0.94	1.6	-0.00001	0.00373
	Cd	0.068	4.0	0.00008	0.00067		Se	0.103	0.7	0.00002	0.00018
	Ce	6.2	1.0	0.00236	0.01570		Sm	0.72	1.5	0.00073	0.00234
	Co	0.95	2.0	0.00085	0.00460		Sr	54.6	1.6	0.07227	0.18097
	Cr	11.8	1.4	0.01906	0.02386		Tb	0.11	1.2	0.00003	0.00032
	Cu	3.7	1.8	-0.00005	0.01632		Ti	87	5.3	0.06784	1.15150
Dy	0.49	2.1	-0.00030	0.00256		Tm	0.065	1.2	0.00003	0.00019	
Er	0.35	2.0	-0.00015	0.00175		V	7.1	1.1	0.00623	0.01686	
Eu	0.18	1.2	-0.00002	0.00054		Y	5.8	1.3	0.00415	0.01813	
Fe	0.204 *	1.2	0.00025	0.00043		Yb	0.37	0.9	-0.00013	0.00084	
Gd	0.66	2.0	0.00012	0.00336		Zn	19.0	3.3	0.07266	0.08713	
Ge	0.183	8.4	-0.00057	0.00375							
JBCF-8	N	23.59 *	0.7	0.01752	0.02245		Hg	0.0023	2.7	0.00001	0.00001
	P ₂ O ₅	21.58 *	0.8	0.01190	0.03527		Ho	0.16	1.2	-0.00009	0.00045
	水溶性 P ₂ O ₅	17.89 *	1.1	-0.01307	0.04351		La	4.13	1.2	-0.00446	0.00997
	有效性 P ₂ O ₅	21.80 *	0.8	-0.01811	0.02723		Lu	0.093	3.3	0.00003	0.00079
	K ₂ O	7.43 *	2.3	0.01775	0.02947		Mg	1.24 *	4.6	0.00488	0.01143
	Cl	8.29 *	1.3	-0.01230	0.01425		Mn	242	1.0	0.05487	0.61072
	S	1.08 *	2.2	0.00199	0.00457		Mo	0.67	3.3	0.00075	0.00550
	Al	0.64 *	1.1	-0.00018	0.00171		Na	0.368 *	1.1	0.00004	0.00100
	As	7.67	0.4	-0.00032	0.00783		Nd	3.62	1.1	-0.00289	0.00864
	B	16.6	3.2	-0.05750	0.08043		Ni	4.80	1.3	-0.00279	0.01525
	Ba	10.2	4.7	0.03567	0.10124		Pb	1.70	0.5	-0.00019	0.00199
	Ca	0.434 *	1.4	0.00029	0.00144		Pr	1.05	1.4	-0.00108	0.00325
	Cd	0.083	2.3	-0.00017	0.00038		Se	0.033	0.8	0.00003	0.00005
	Ce	6.5	1.6	-0.00813	0.02271		Sm	0.74	1.5	-0.00016	0.00278
	Co	1.57	1.4	-0.00113	0.00520		Sr	64	1.4	-0.01345	0.22086
	Cr	22.5	1.0	0.00137	0.05620		Tb	0.13	2.1	-0.00026	0.00052
	Cu	5.4	1.0	-0.00281	0.01220		Ti	129	1.1	-0.15497	0.21979
Dy	0.69	2.5	-0.00121	0.00373		Tm	0.074	1.9	-0.00011	0.00030	

续表 2

元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05} \cdot S(\beta)$	元素	$X/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$RSD/\%$	β_1	$t_{0.05} \cdot S(\beta)$
Er	0.51	1.4	-0.00025	0.00172	V	14.1	1.1	-0.00542	0.03662
Eu	0.22	1.7	0.00019	0.00087	Y	7.2	1.1	0.00021	0.01957
Fe	0.269 *	1.4	-0.00023	0.00084	Yb	0.45	1.7	-0.00050	0.00167
Gd	0.79	1.0	-0.00012	0.00190	Zn	21.9	3.2	0.06118	0.13743
Ge	0.20	6.0	0.00003	0.00298					
N	15.00 *	0.8	-0.0141	0.01416	Hg	0.035	2.0	0.00006	0.00013
P ₂ O ₅	15.78 *	0.7	0.00713	0.02627	Ho	1.97	1.8	-0.00358	0.00635
水溶性 P ₂ O ₅	12.46 *	1.9	0.02258	0.04398	La	109	1.3	0.13030	0.26112
有效性 P ₂ O ₅	15.62 *	1.1	0.01741	0.02652	Lu	0.60	1.8	-0.0014	0.00088
K ₂ O	16.36 *	0.9	-0.00785	0.03634	Mg	0.806 *	3.4	-0.00002	0.00685
Cl	0.66 *	0.2	-0.00005	0.00034	Mn	267	1.8	0.19210	1.15049
S	5.96 *	2.6	-0.01746	0.02203	Mo	0.98	0.4	0.00001	0.00107
Al	0.265 *	2.4	0.00040	0.00140	Na	0.279 *	2.5	0.00042	0.00155
As	6.2	1.8	-0.00496	0.02701	Nd	144	1.1	-0.12098	0.34019
B	25.5	2.1	0.01731	0.12809	Ni	8.8	1.1	0.00127	0.02480
Ba	66	3.9	0.19619	0.53426	Pb	13.2	2.3	-0.00834	0.07413
Ca	1.52 *	2.2	0.00209	0.00755	Pr	31.2	1.1	0.00644	0.08827
Cd	0.21	2.7	0.00033	0.00127	Se	0.127	1.9	0.00028	0.00034
Ce	228	1.0	0.07534	0.54866	Sm	26.0	1.2	-0.01868	0.06760
Co	4.77	1.1	0.00610	0.00668	Sr	595	2.1	1.10115	2.50832
Cr	25.4	2.0	0.05569	0.08189	Tb	2.80	1.6	-0.00236	0.01067
Cu	114	0.7	0.06335	0.16505	Ti	480	2.7	1.44821	1.92108
Dy	10.3	2.1	-0.02778	0.01644	Tm	0.59	1.7	-0.00047	0.00238
Er	5.0	1.6	-0.00659	0.01617	V	47	1.5	0.01917	0.17651
Eu	6.6	1.3	-0.00387	0.01968	Y	58.5	1.2	0.08568	0.09429
Fe	0.377 *	1.4	0.00062	0.00067	Yb	3.10	1.8	-0.00404	0.01231
Gd	20.5	1.6	-0.02445	0.06693	Zn	32.3	1.4	0.02109	0.10319

3.2 短期稳定性检验

考虑到运输条件下的稳定性问题,随机抽取最小包装单元,在 60 ℃、-18 ℃ 和 60 r/min 摇床(模拟颠簸实验)放置 0、1、5、10、20 d,以考察标准物质在模拟极端运输条件下的稳定性。每个样品每次测定分别取 2 瓶,每瓶称取 2 份,测定方法同均匀性检验。对检验结果的平均值、相对标准偏差、拟合直线斜率、斜率的标准偏差及短期稳定性引入的不确定度等参数进行计算,拟合直线的斜率均不显著,检验结果没有方向性变化,没有发现统计学意义的明显差异,表明在 20 d 的考察期内,在极端运输条件下,本项目所研制的化肥化学成分分析标准物质的特性量值能保持稳定,样品短期稳定性良好。60 ℃、-18 ℃ 和颠簸条件下各样品短期稳定性引入的不确定度远小于定值过程的不确定度,因此短期稳定性引入的不确定度数值不计入总不确定度中。

4 定值与不确定度

4.1 计量溯源性

本系列化肥化学成分分析标准物质的研制采用

多家实验室合作定值的方式进行定值,所选择的 15 家合作实验室都是国内在行业内具有技术权威的实验室,都参加过标准物质研制和定值工作,使用的计量器具和仪器设备均由具有资格的机构进行检定/校准、分析方法均通过有效确认、校准曲线均使用有证标准样品(CRM)配制,测试过程中均使用 CRM 进行质量监控,量值溯源可靠。

4.2 定值元素及测试方法

定值元素(指标),包括 N、P₂O₅、水溶性 P₂O₅、有效性 P₂O₅、K₂O、S、Cl、As、Hg、Cr、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、B、Se、Ge、Fe、Na、Ca、Mg、Al、Ti、V、Mn、Co、Sr、Mo、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。其中主量成分的检测采用经典化学分析的方法^[17],微量元素的检测采用经方法学研究确认的准确度高、受基体影响小和干扰少的多元素分析方法^[18-21]。除 As 和部分稀土元素,其他元素(指标)均采用了两种或两种以上不同原理的测量方法和不同的前处理方法相互核验,保证了定值的可靠性。定值协作实验采用的测定方法(前处理方法有水-盐酸催化(DSCI)、铬粉-盐酸-硫酸催化(DSCr)、铬粉-盐酸-硫酸钾-无水硫酸铜-硫

酸催化(DSM)、硫酸钾-硫酸催化(DSSK)、硫酸催化(DSS)、直接蒸馏(DS)、硝酸-高氯酸消解(DA2)、王水-高氯酸消解(DA3)、硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸消解(DA4)、硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸消解(DA5)、水溶解(DW)、水研磨(GW)、超声提取(ULTRS)、EDTA 提取、硝酸消解(DA1N)、盐酸消解(DA1Cl)、王水消解(DAA)、王水-硫酸消解(DAS)、硝酸-氢氟酸-硫酸消解(DMA)、高氯酸-硝

酸-氢氟酸-磷酸消解(DFP)、氢氧化钠碱融-离子交换(DFI)、微波消解(MW)。测定方法有容量法(VOL)、比色法(COL)、重量法(GR)、电位滴定(POT)、返滴定法(BTVOL)、电感耦合等离子体质谱法(ICPMS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICPOES)、原子荧光光谱法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)、中子活化法(INAA)、离子色谱法(IC)。(。)

汇总见表 3。

表 3 候选物定值分析方法

Table 3 Sample decomposition methods and analytical methods for candidate materials

元素	分析方法
N	DSS-VOL, DSCr-VOL, DSM-VOL, DSSK-VOL, DSCI-VOL
P ₂ O ₅	DA2-GR, DA2-COL, DA2-ICPOES, DA3-ICPOES, DA4-COL, DA4-ICPOES
水溶性 P ₂ O ₅	DW-COL, DW-ICPOES, GW-GR, GW-ICPOES, ULTRS-GR, ULTRS-ICPOES,
有效性 P ₂ O ₅	EDTA-GR, EDTA-ICPOES
K ₂ O	DW-GR, DW-ICPOES, DA2-ICPOES, DA2-AAS, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, INAA
Cl	DW-POT, DW-BTVOL, DW-IC, ULTRS-IC, INAA
S	DA2-GR, DA2-ICPOES, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES
Al	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES
As	DAA-AFS, DA3-AFS
B	DW-ICPMS, DW-ICPOES
Ba	DAA-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS
Ca	DA2-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES, INAA
Cd	DA3-AAS, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES
Ce	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS, INAA
Co	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, INAA
Cr	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES, INAA
Cu	DA1CL-ICPOES, DA3-ICPMS, DA4-ICPMS, DA3-ICPOES, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES
Dy	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS, INAA
Er	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Eu	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS, INAA
Fe	DA1CL-ICPOES, DA3-ICPMS, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES, DA3-ICPOES, INAA
Gd	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Ge	DA2-ICPMS, DA3-ICPMS, DMA-AFS, DEP-AFS
Hg	DAA-AFS, MW-ICPMS
Ho	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
La	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS, INAA
Lu	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Mg	DA2-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES
Mn	DA1CL-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES, INAA
Mo	DA1CL-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS
Na	DA2-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPOES, DAA-ICPOES, INAA
Nd	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Ni	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS
Pb	DA3-AAS, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES
Pr	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Se	DA1N-AFS, DA2-AFS, DA3-ICPMS, DA3-AFS, DAA-AFS
Sm	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Sr	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES, INAA
Tb	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS, INAA
Ti	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA5-ICPMS, DAA-ICPOES
Tm	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
V	DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPOES, INAA
Y	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Yb	DA3-ICPMS, DA5-ICPMS, DAS-ICPMS
Zn	DA1CL-ICPOES, DA3-ICPMS, DA3-ICPOES, DA4-ICPMS, DAA-ICPMS, DAA-ICPOES, INAA

4.3 数据统计与定值

4.3.1 数据剔除

定值成分平均值数据为 6~14 组, 每组数据为 4~6 个。协作定值测定共收到数据 24 686 个, 用狄克逊 (Dixon) 检验和格拉布斯 (Grubbs) 检验, 结合技术上的判断剔除可疑值; 再采用科克伦法 (Cochran) 检验平均值间是否等精度, 经检验各组数据最终计算值 C 小于临界值 $C_{(0.05, m, n)}$, 不等精度的数据组作为异常值剔除。

4.3.2 数据统计与定值

本标准物质测试数据均属小子样 (数据数小于 50 个), 采用夏皮罗-威尔克检验法 (Shapiro-Wilk) 对参加定值的每一指标作数据分布正态性检验。经检验, 绝大多数样品的定值数据为正态分布或近似正态分布, 有 7 个数据组为偏态分布, 包括 JBCF-2 中 Cr、JBCF-3 中 N 和水溶性 P、JBCF-4 中 Sm、JBCF-6 中 Ge、JBCF-9 中 Ge 和 Lu。其中 JBCF-2 中 Cr、JBCF-3 中水溶性 P、JBCF-4 中 Sm 和 JBCF-9 中 Lu 的数据结果一致性较好, 中位值作为参考值; JBCF-3 中 N、JBCF-6 中 Ge 和 JBCF-9 中 Ge 由于含量很低, 数据结果离散程度极大 (RSD 分别为 122%、66.2%、83.3%), 故不予定值。

4.3.3 标准值与不确定度

定值数据为正态分布或近似正态分布的, 最佳估计值取算术平均值, 偏态分布的取中位数值; 对大部分样品的相对标准偏差 (RSD) 小于 10%, 相对标准偏差较差的数据给出参考值; 定值组数不足 8 组的数据给出信息值; 由合作定值测试引入的不确定度数值计入总不确定度中。

本项目研制标准物质的不确定度由三部分组成: 均匀性引入的不确定度 u_b , 稳定性引入的不确定度 u_s , 定值过程带来的不确定度 u_{char} 。定值过程引入的不确定度包括按统计方法计算出的不确定度 u_A 以及对测量影响因素分析评定的不确定度 u_B 两个部分。原则上, 由多种准确方法进行定值所产生的 B 类不确定度已在各实验室的观测值中体现, 故定值过程带来的不确定度 u_{char} 中不考虑 B 类不确定度。其中 As 和部分稀土元素由于只采用了一种测量方法, 因此定值不确定度用公式 $u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$ 进行合成。标准物质的合成不确定度为 $u_{CRM} = \sqrt{u_b^2 + u_s^2 + u_{char}^2}$, 使用扩展不确定度 U_{CRM} 表示最终不确定度值, $U_{CRM} = k \times u_{CRM}$, 包含因子取 $k=2$, 对应置信概率 95%, 数字修约采用“只进不舍”规则。经计算, 本系列化肥化学成分分析标准物质的特性量认定值及扩展不确定度见表 4。

表 4 标准物质质量值表

Table 4 Certified values and expanded uncertainty for certified reference materials

	元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
JBCF-1	N	45.83±0.46 *		Er	(0.002)		Ni	0.58±0.18
	K ₂ O	(257)		Eu	(0.002)		Pr	(0.007)
	Cl	~150		Fe	(41)		Sm	(0.005)
	S	(44)		Gd	(0.005)		Tb	(0.001)
	As	(0.04)		Hg	(0.003)		Tm	(0.000 5)
	Cd	(0.007)		Ho	(0.001)		Y	(0.53)
	Ce	(0.05)		Mn	(0.7)		Yb	(0.002)
	Cr	(2.2)		Mo	(0.06)			
	Dy	(0.004)		Nd	(0.03)			
JBCF-2	N	18.24±0.42 *		Cu	4.3±1.0		Ni	7.1±0.8
	P ₂ O ₅	48.30±0.88 *		Dy	1.0±0.2		Pb	0.49±0.12
	水溶性 P ₂ O ₅	42.5±2.0 *		Er	1.2±0.2		Pr	(0.20)
	有效性 P ₂ O ₅	46.7±1.2 *		Eu	0.10±0.02		Se	(0.11)
	K ₂ O	(0.22) *		Fe	0.49±0.04 *		Sm	0.30±0.06
	S	2.09±0.22 *		Gd	0.56±0.10		Sr	21±5
	Al	(0.59) *		Hg	(0.007)		Tb	0.13±0.02
	As	28.1±2.4		Ho	0.30±0.05		Ti	(103)
	B	(23)		La	(0.68)		Tm	0.23±0.04
	Ba	(46)		Lu	0.28±0.05		V	25±2
	Ca	0.46±0.04 *		Mg	0.932±0.040 *		Y	20±3
	Cd	0.32±0.05		Mn	312±26		Yb	1.6±0.2

续表 4

元素		认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素		认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素		认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
	Ce	(1.2)		Mo	1.6 ± 0.2		Zn	166 ± 16
	Co	1.4 ± 0.5		Na	$0.184 \pm 0.012^*$			
	Cr	(41)		Nd	0.92 ± 0.12			
JBCF-3	P ₂ O ₅	(319)		Cr	(0.68)		Na	$1.18 \pm 0.08^*$
	水溶性 P ₂ O ₅	(143)		Cu	(1.4)		Nd	(0.35)
	有效性 P ₂ O ₅	(292)		Dy	(0.04)		Ni	(0.77)
	K ₂ O	$61.27 \pm 0.90^*$		Er	(0.025)		Pb	1.43 ± 0.20
	Cl	$47.32 \pm 0.60^*$		Eu	(0.009)		Pr	(0.07)
	S	(525)		Fe	$0.188 \pm 0.016^*$		Se	~ 0.019
	Al	(155)		Gd	(0.05)		Sm	(0.058)
	As	(0.2)		Hg	(0.006)		Sr	10.5 ± 1.6
	B	(2.2)		Ho	(0.008)		Tb	(0.007)
	Ba	(2.2)		La	(0.33)		Tm	(0.004)
	Ca	$0.153 \pm 0.016^*$		Lu	(0.003)		V	(0.45)
	Cd	(0.011)		Mg	455 ± 42		Y	(0.24)
	Ce	(0.74)		Mn	13.5 ± 1.8		Yb	(0.015)
	Co	0.10 ± 0.04		Mo	0.13 ± 0.53		Zn	(2.3)
JBCF-4	N	$25.31 \pm 0.68^*$		Cr	16.9 ± 1.6		Na	$0.272 \pm 0.026^*$
	P ₂ O ₅	$16.63 \pm 0.62^*$		Cu	18.1 ± 3.0		Nd	(23)
	水溶性 P ₂ O ₅	$13.56 \pm 0.46^*$		Dy	1.95 ± 0.22		Ni	(4.5)
	有效性 P ₂ O ₅	$16.54 \pm 0.28^*$		Er	(1.1)		Pb	(3.9)
	K ₂ O	$8.07 \pm 0.44^*$		Eu	1.02 ± 0.12		Pr	(5.2)
	Cl	$5.30 \pm 0.10^*$		Fe	$0.244 \pm 0.022^*$		Se	(0.06)
	S	$1.46 \pm 0.08^*$		Gd	3.6 ± 0.5		Sm	(3.9)
	Al	$0.53 \pm 0.08^*$		Ge	(0.65)		Sr	(134)
	As	11.9 ± 1.2		Hg	(0.012)		Tb	(0.47)
	B	14.6 ± 2.0		Ho	(0.4)		Ti	(146)
	Ba	17.2 ± 4.0		La	(17.6)		Tm	(0.16)
	Ca	$0.65 \pm 0.05^*$		Lu	0.15 ± 0.03		V	16.3 ± 1.6
	Cd	0.11 ± 0.03		Mg	$0.81 \pm 0.10^*$		Y	16 ± 2
	Ce	33 ± 4		Mn	204 ± 22		Yb	0.94 ± 0.06
	Co	(1.6)		Mo	0.67 ± 0.08		Zn	31 ± 5
JBCF-5	N	$25.02 \pm 0.64^*$		Cr	11.1 ± 2.0		Na	$0.287 \pm 0.020^*$
	P ₂ O ₅	$12.78 \pm 0.80^*$		Cu	(5.0)		Nd	3.3 ± 0.5
	水溶性 P ₂ O ₅	$10.61 \pm 0.74^*$		Dy	0.51 ± 0.08		Ni	(5.0)
	有效性 P ₂ O ₅	$12.52 \pm 0.50^*$		Er	(0.34)		Pb	1.2 ± 0.4
	K ₂ O	$10.43 \pm 0.48^*$		Eu	0.17 ± 0.03		Pr	(0.77)
	Cl	$13.64 \pm 0.38^*$		Fe	$0.255 \pm 0.016^*$		Se	~ 0.041
	S	$1.47 \pm 0.06^*$		Gd	0.70 ± 0.12		Sm	0.68 ± 0.12
	Al	$0.240 \pm 0.024^*$		Ge	(0.37)		Sr	(27)
	As	6.1 ± 0.6		Hg	(0.008)		Tb	(0.10)
	B	5.3 ± 1.6		Ho	0.12 ± 0.02		Ti	(47)
	Ba	(3.1)		La	3.0 ± 0.8		Tm	0.054 ± 0.006
	Ca	$0.219 \pm 0.012^*$		Lu	0.066 ± 0.012		V	8.5 ± 0.5
	Cd	(0.12)		Mg	$1.05 \pm 0.10^*$		Y	5.3 ± 0.8
	Ce	5.1 ± 1.0		Mn	145 ± 16		Yb	0.36 ± 0.03
	Co	(1.3)		Mo	1.83 ± 0.22		Zn	20.1 ± 2.8
JBCF-6	N	$12.53 \pm 0.32^*$		Cr	(11)		Nd	0.66 ± 0.14
	P ₂ O ₅	$5.29 \pm 0.24^*$		Cu	(1.5)		Ni	2.1 ± 0.8
	水溶性 P ₂ O ₅	$4.97 \pm 0.10^*$		Dy	0.17 ± 0.02		Pb	(0.42)
	有效性 P ₂ O ₅	$5.19 \pm 0.10^*$		Er	0.21 ± 0.03		Pr	(0.15)
	K ₂ O	$31.16 \pm 0.82^*$		Eu	0.027 ± 0.006		Se	(0.034)
	Cl	$0.34 \pm 0.08^*$		Fe	450 ± 50		Sm	0.12 ± 0.03
	S	$9.82 \pm 0.60^*$		Gd	0.14 ± 0.03		Sr	(2.2)

续表 4

元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素	认定值与不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Al	516 ± 88	Hg	0.016 ± 0.006	Tb	(0.02)5
As	(0.69)	Ho	(0.052)	Ti	(37)
B	$0.179 \pm 0.012^*$	La	0.41 ± 0.08	Tm	(0.044)
Ba	(2.5)	Lu	0.067 ± 0.012	V	5.3 ± 0.8
Ca	457 ± 28	Mg	$0.132 \pm 0.014^*$	Y	(3.3)
Cd	0.32 ± 0.06	Mn	(38)	Yb	(0.34)
Ce	0.92 ± 0.22	Mo	0.27 ± 0.04	Zn	27 ± 4
Co	(0.35)	Na	$0.39 \pm 0.04^*$		
N	$18.74 \pm 0.50^*$	Cr	(11)	Na	$0.527 \pm 0.030^*$
P ₂ O ₅	$9.50 \pm 0.28^*$	Cu	(3.3)	Nd	(3.6)
水溶性 P ₂ O ₅	$7.23 \pm 0.38^*$	Dy	0.53 ± 0.08	Ni	3.2 ± 0.8
有效性 P ₂ O ₅	$9.42 \pm 0.28^*$	Er	0.35 ± 0.05	Pb	(3.1)
K ₂ O	$16.48 \pm 0.44^*$	Eu	0.17 ± 0.03	Pr	(0.93)
Cl	$29.66 \pm 0.96^*$	Fe	$0.192 \pm 0.016^*$	Se	(0.10)
JBCF-7 S	$1.03 \pm 0.08^*$	Gd	0.68 ± 0.10	Sm	0.72 ± 0.06
Al	$0.54 \pm 0.08^*$	Ge	(0.37)	Sr	(54)
As	5.6 ± 0.6	Hg	(0.008)	Tb	0.11 ± 0.02
B	13.3 ± 2.2	Ho	0.12 ± 0.03	Ti	(78)
Ba	16 ± 6	La	4.0 ± 1.0	Tm	(0.059)
Ca	$0.332 \pm 0.024^*$	Lu	(0.067)	V	(8.2)
Cd	0.067 ± 0.014	Mg	$0.71 \pm 0.14^*$	Y	(5.4)
Ce	(6.4)	Mn	155 ± 14	Yb	0.36 ± 0.05
Co	(1.0)	Mo	(0.61)	Zn	22 ± 5
N	$23.54 \pm 0.38^*$	Cr	23 ± 5	Na	$0.379 \pm 0.022^*$
P ₂ O ₅	$21.72 \pm 0.54^*$	Cu	(4.6)	Nd	(4.3)
水溶性 P ₂ O ₅	$18.03 \pm 0.84^*$	Dy	(0.72)	Ni	4.9 ± 1.0
有效性 P ₂ O ₅	$21.48 \pm 0.62^*$	Er	(0.46)	Pb	1.6 ± 0.5
K ₂ O	$7.55 \pm 0.40^*$	Eu	(0.24)	Pr	(1.0)
Cl	$8.41 \pm 0.22^*$	Fe	$0.275 \pm 0.018^*$	Se	(0.045)
JBCF-8 S	$1.08 \pm 0.24^*$	Gd	(0.94)	Sm	(0.86)
Al	$0.67 \pm 0.10^*$	Ge	(0.39)	Sr	(69)
As	8.2 ± 0.8	Hg	(0.008)	Tb	(0.14)
B	17.5 ± 2.4	Ho	(0.16)	Ti	133 ± 8
Ba	(8.3)	La	(5.0)	Tm	(0.072)
Ca	$0.45 \pm 0.03^*$	Lu	(0.083)	V	14.3 ± 2.6
Cd	0.091 ± 0.016	Mg	$1.19 \pm 0.18^*$	Y	6.7 ± 1.6
Ce	(7.7)	Mn	263 ± 24	Yb	(0.46)
Co	(1.8)	Mo	0.69 ± 0.14	Zn	23 ± 5
N	$14.83 \pm 0.40^*$	Cr	25 ± 5	Nd	148 ± 20
P ₂ O ₅	$16.05 \pm 0.44^*$	Cu	(125)	Ni	9.3 ± 1.6
水溶性 P ₂ O ₅	$12.82 \pm 0.76^*$	Dy	10.2 ± 1.6	Pb	12 ± 3
有效性 P ₂ O ₅	$15.66 \pm 0.50^*$	Er	(4.5)	Pr	(34)
K ₂ O	$16.30 \pm 0.50^*$	Eu	(6.7)	Se	0.13 ± 0.02
Cl	$0.67 \pm 0.04^*$	Fe	$0.384 \pm 0.028^*$	Sm	28 ± 7
JBCF-9 S	$5.95 \pm 0.34^*$	Gd	(24)	Sr	616 ± 90
Al	$0.287 \pm 0.026^*$	Hg	0.036 ± 0.008	Tb	(2.9)
As	6.6 ± 0.8	Ho	(1.9)	Ti	(452)
B	27 ± 5	La	106 ± 16	Tm	(0.57)
Ba	58 ± 14	Lu	(0.61)	V	47 ± 4
Ca	$1.57 \pm 0.12^*$	Mg	$0.74 \pm 0.10^*$	Y	(53)
Cd	0.19 ± 0.03	Mn	291 ± 32	Yb	(3.0)
Ce	221 ± 26	Mo	(1.0)	Zn	33 ± 5
Co	(5.3)	Na	$0.267 \pm 0.026^*$		

注：“±”后的数据为不确定度，()内为参考值，~为信息值。

5 结论

研制的9个化肥化学成分标准物质经粒度测试、均匀性检验和稳定性检验,符合标准物质规范要求,通过实验室协作定值了45种元素(指标),形成了主量营养元素N、P、K呈良好梯度范围的复合肥系列成分分析标准物质,是目前已有肥料类标准物质中定值项目最为齐全的标准物质,其中Ba、Ge、Sr和稀土元素均为首次定值。本次研制的化肥成分分析系列标准物质完善了肥料标准物质的类型,可为化肥样品分析质量控制、实验室仪器校准、分析方法和实验室能力水平评价提供基础技术支撑。

致谢:感谢国家化肥质量监督检验中心(北京)、农业农村部肥料质量监督测试中心(沈阳)、农业农村部肥料质量监督测试中心(南宁)、农业农村部肥料质量监督测试中心(杭州)、农业农村部肥料质量监督测试中心(武汉)、农业农村部肥料质量监督测试中心(郑州)、农业农村部肥料质量监督测试中心(成都)、农业农村部肥料质量监督测试中心(石家庄)、安徽省地质实验研究所、浙江省地质矿产研究所、四川省地矿局成都综合岩矿测试中心、华北有色地质勘查局燕郊中心实验室、中国原子能科学研究院等多家单位参与本次系列标准物质研制的定值工作!

参考文献

- [1] 朱兆良,金继运.保障我国粮食安全的肥料问题[J].植物营养与肥料学报,2013,19(2):259-273.
ZHU Zhaoliang, JIN Jiyun. Fertilizer use and food security in China [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2013, 19(2): 259-273.
- [2] RUFUS L. Food safety issues for mineral and organic fertilizers [J]. Advances in Agronomy, 2012, 117: 51-116.
- [3] 王卫星,曹淑萍,李攻科,等.常用化肥重金属元素含量分析评价及其对土壤环境的影响[J].天津农业科学, 2017, 23(4): 19-22.
WANG Weixing, CAO Shuping, LI Gongke, et al. Analysis and evaluation of heavy metal elements in common fertilizers and their effects on soil environment [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2017, 23(4): 19-22.
- [4] 陈林华,倪吾钟,李雪莲,等.常用肥料重金属含量的调查分析[J].浙江理工大学学报,2009,(2):223-227.
Chen Lihua, Ni Wuzhong, Li Xuelian, et al. Investigation of heavy metal concentrations in commercial fertilizers commonly-used [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2009, (2): 223-227.
- [5] 孙玉桃,黄凤球,杨茜,等.湖南省商品有机肥料质量与重金属污染程度分析[J].中国土壤与肥料,2020(3): 176-181.
SUN Yutao, HUANG Fengqiu, YANG Qian, et al. Analysis of commercial organic fertilizer quality and degree of heavy metal contamination of soil by adding commercial organic fertilizer in Hunan province [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2020(3): 176-181.
- [6] 敖明,柴冠群,范成五,等.稻田土壤和稻米中重金属潜在污染风险评估与来源解析[J].农业工程学报,2019, 35(6): 198-205, 324.
AO Ming, CHAI Guanqun, FAN Chengwu, et al. Evaluation of potential pollution risk and source analysis of heavy metals in paddy soil and rice [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(6): 198-205, 324.
- [7] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.肥料中有毒有害物质的限量要求:GB 38400—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of China. Limitation requirements of toxic and harmful substance in fertilizers: GB 38400—2019[S]. Beijing: China Standards Press, 2019.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标:GB/T 23349—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury contents for fertilizers: GB/T 23349—2020[S]. Beijing: China Standards Press, 2020.
- [9] 中华人民共和国农业部.水溶肥料汞、砷、镉、铅、铬的限量要求:NY 1110—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Water-soluble fertilizer-Content-limits of mercury, arsenic, cadmium, lead and chromium: NY 1110—2010[S]. Beijing: China Standards Press, 2010.
- [10] 王巧云,何欣,王锐.国内外标准物质发展现状[J].化学试剂,2014,36(4):289-296.
WANG Qiaoyun, HE Xin, WANG Rui. Development of reference materials in China and abroad [J]. Chemical Reagents, 2014, 36(4): 289-296.
- [11] 杜梅香.常用肥料及科学施用技术[M].兰州:甘肃科学技术出版社,2015.
DU Meixiang. Common fertilizers and scientific

- application technology [M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 2015.
- [12] 唐杉, 杜为研, 孙蓓峰, 等. 化学肥料施用的农业生产和环境风险因子分析[J]. 农产品质量与安全, 2020 (3): 42-48, 87.
- TANG Shan, DU Weiyan, SUN Jifeng, et al. Identification of risk factors in agricultural production and environment from chemical fertilizer application [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2020 (3): 42-48, 87.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局. 一级标准物质技术规范: JJG 1006—1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Technical normal of primary reference material: JJG 1006—1994 [S]. Beijing: China Standards Press, 1994.
- [14] 全国物理化学计量技术委员会. 标准物质研制报告编写规则: JJF 1218—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Technical Committee on Physical Stoichiometry. The rule of drafting in report of reference materials: JJF 1218—2017[S]. Beijing: China Standards Press, 2017.
- [15] 全国标准物质管理委员会. 标准物质定值的通用原则及统计学原理: JJF 1343—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- Standardization Administration of China. General and statistical principles for characterization of reference materials: JJF 1343—2012[S]. Beijing: China Standards Press, 2012.
- [16] 标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理[M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- National Reference Materials Management Committee. Principle for reference materials and statistics [M]. Beijing: Quality inspection of China press, 2011.
- [17] 闫玉乐, 张海侠, 张雯, 等. 复混肥料中总氮含量的检测[J]. 安徽化工, 2018, 44(1): 124-127.
- YAN Yule, ZHANG Haixia, ZHANG Wen, et al. Determination of total nitrogen content in compound fertilizer [J]. Anhui Chemical Industry, 2018, 44 (1): 124-127.
- [18] 范珊珊, 刘继远, 谭晓东, 等. 北京市水溶肥料重金属元素分析与评价 [J]. 生态环境学报, 2021, 30 (2): 430-437.
- FAN Shanshan, LIU Jiyuan, TAN Xiaodong, et al. Comment and degree of contamination of heavy metals in water-soluble fertilizers in Beijing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, 30 (2): 430-437.
- [19] DINALI G, RAMOS S, CARVALHO T, et al. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion [J]. Geochem Explor., 2018, 197: 114-121.
- [20] 陕红, 孙宝利, 汪洪. 电感耦合等离子体质谱法测定肥料中稀土元素 [J]. 中国土壤与肥料, 2021 (2): 318-324.
- SHAAN Hong, SUN Baoli, WANG Hong. Determination of rare earth elements in fertilizer by ICP-MS [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2021(2): 318-324.
- [21] 姚钧丰. ICP-OES 法测定复合肥料中五种重金属元素 [J]. 山西化工, 2020, 189(5): 59-61.
- YAO Junfeng. Determination of five kinds of heavy metals elements in compound fertilizer by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 189 (5): 59-61.