



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3793—2014

复混肥料中总磷、钾含量测定 X 射线荧光光谱法

Determination of total phosphorus, potassium content in compound fertilizers—
X-ray fluorescence spectrometry

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国满洲里出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：杜玉荣、刘本纬、宋晶、刘振伟、田城。

复混肥料中总磷、钾含量测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定氮、磷、钾三元复混肥料中总磷(P_2O_5)、钾(K_2O)含量的方法。

本标准适用于氮、磷、钾三元复混肥料中总磷(P_2O_5)、钾(K_2O)含量的测定。测定范围见表 1。

表 1 总磷、钾含量的测定范围

项目	测定范围(质量分数)/%
总磷	3.07~27.63
钾	3.09~28.88

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪

SN/T 0736.2 进出口化肥检验方法 水分的测定

3 方法摘要

将样品制备成硼酸盐玻璃状熔融样片。测量样片中磷、钾元素以及影响元素特征谱线的 X 射线荧光强度,根据校准曲线得出总磷、钾含量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂(67 : 33),X 射线荧光专用试剂。使用前在 650 °C 下灼烧 4 h,然后在干燥器中冷却、储存。

4.2 溴化锂。

4.3 磷酸二铵,高纯试剂或标准物质。于 50 °C、真空度为 6.4×10^4 Pa~ 7.1×10^4 Pa 的真空干燥箱中干燥 2 h,然后在干燥器中冷却。

4.4 硫酸钾,高纯试剂或标准物质。在 130 °C 下干燥 2 h,然后在干燥器中冷却。

4.5 氯化钾,高纯试剂或标准物质。在 500 °C 下灼烧 6 h,然后在干燥器中冷却。

4.6 溴化锂饱和溶液:将溴化锂(4.2)溶于水至饱和,过滤。

5 仪器

- 5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,符合 JJG 810 的规定。
- 5.2 熔融设备,至少能维持 1 050 ℃。
- 5.3 坩埚和模具,由不浸润的铂-金(95%Pt+5%Au)制造。坩埚应具有足够装下熔融所需熔剂和试样的容积,模具底部应光滑平整。
- 5.4 高温炉,至少能维持 600 ℃。
- 5.5 电子天平,感量 0.1 mg。

6 试样

- 6.1 试样粒度应小于 100 μm。
- 6.2 试样应预先干燥并进行水分的测定,按照 SN/T 0736.2 的规定进行。

7 样片的制备

7.1 试料样片的制备

- 7.1.1 称取 7.000 0 g 混合熔剂(4.1)和 0.350 0 g 干燥后的试样(6.2)于坩埚中,精确至 0.000 1 g。充分混匀,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.9)。
- 7.1.2 将坩埚放入 600 ℃的高温炉中加热 10 min,除去试料中有机物,取出坩埚。
- 7.1.3 设置熔融温度 1 050 ℃。将坩埚放入熔融设备中熔融 8 min,在此期间摇匀坩埚内熔融物。然后静置 2 min,消除熔融物内的气泡。将熔融物倒入已在熔融设备内预热至少 3 min 的模具中,取出模具,冷却,成型的样片与模具自动剥离。

注 1: 若坩埚底部平整光滑,熔融物也可在坩埚内直接冷却剥离。

注 2: 实验室可根据所用熔融设备调整熔融时间和相关步骤,但应保证所有样片所采用的熔融时间和步骤一致。

7.2 标准样片的制备

参照表 2,称取 7.000 0 g 混合熔剂(4.1)和一定质量磷酸二铵(4.3)、硫酸钾(4.4)、氯化钾(4.5)于坩埚中,精确至 0.000 1 g,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.6)。然后按照 7.1.2~7.1.3 步骤制备样片。

注: 实验室可根据坩埚和模具的大小适当改变试剂、试料用量,但应保证所用试剂、试料的比例与标准相同。

表 2 标准样片系列

系列号	磷酸二铵质量/g	硫酸钾质量/g	氯化钾质量/g	总磷的质量分数/%	钾的质量分数/%
1	0.020 0	0.020 0	0.000 0	3.07	3.09
2	0.040 0	0.000 0	0.040 0	6.14	7.22
3	0.060 0	0.060 0	0.000 0	9.21	9.27
4	0.080 0	0.000 0	0.080 0	12.28	14.44
5	0.100 0	0.100 0	0.000 0	15.35	15.44
6	0.120 0	0.000 0	0.120 0	18.43	21.66
7	0.140 0	0.140 0	0.000 0	21.50	21.62

表 2 (续)

系列号	磷酸二铵质量/g	硫酸钾质量/g	氯化钾质量/g	总磷的质量分数/%	钾的质量分数/%
8	0.160 0	0.000 0	0.160 0	24.57	28.88
9	0.180 0	0.180 0	0.000 0	27.63	27.80
注：表中总磷、钾的质量分数为所用试剂均为纯净物时的数值,仅供参考。					

7.3 目测检查

制好样片后,目测检查样片是否存在未溶解的物质、结晶或气泡等缺陷,有缺陷的样片应该舍弃,重新制备合格的样片。

7.4 样片的贮存

为了避免样片吸水或受到污染,应将样片趁热放入干燥器。不能用手触及分析表面,不能以任何方式处理,特别不要用水或其他溶剂冲洗、研磨或抛光。

8 测量条件

仪器测量条件参见附录 A 中表 A.1,不同仪器可根据仪器实际情况选择合适的测量条件。

9 校准曲线

9.1 标准样片的测定

在选定的测量条件下,分别测量标准样品系列中待测元素的谱线强度。

9.2 背景校正

PKα、KKα 谱线均采用单点法扣除背景,按照式(1)计算谱线净强度 R。

$$R = R_P - R_B \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- R_P——峰位谱线强度;
- R_B——背景谱线强度。

9.3 总磷含量校准曲线的制作

根据测得的标准样片 PKα 谱线净强度以及对应的总磷(P₂O₅)的质量分数,制作校准曲线。采用内标法,以 RhLα 谱线(靶线)为内标;同时采用经验系数法,以 ClKα 谱线强度进行基体校正。校准方程见式(2)。

$$C = D + E \frac{R}{R_{IS}} (1 + \alpha_j R_j) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- C ——样片中总磷(P₂O₅)的质量分数,%;
- D ——校准曲线的截距;
- E ——校准曲线的斜率;

SN/T 3793—2014

- R ——PK α 谱线净强度;
 R_{1S} ——RhK α 谱线强度;
 α_j ——ClK α 谱线基体校正系数;
 R_j ——ClK α 谱线强度。

9.4 钾含量校准曲线的制作

根据测得的标准样片 KK α 谱线净强度以及对应的钾(K₂O)的质量分数,制作校准曲线。同时采用经验系数法,以 ClK α 、SK α 谱线强度进行基体校正。校准方程见式(3)。

$$C = D + ER \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_j R_j \right) \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- C ——样片中钾(K₂O)的质量分数,%;
 D ——校准曲线的截距;
 E ——校准曲线的斜率;
 R ——KK α 谱线净强度;
 α_j ——影响元素特征谱线基体校正系数;
 R_j ——影响元素特征谱线强度。

10 测量

10.1 漂移校正

在测量工作前,应用参与校准曲线的标准样片对仪器进行漂移校正。可采用单点或两点校正,校正间隔依仪器稳定性而定。

10.2 试料样片的测量

在选定的测量条件下,测量试料样片待测元素的 X 射线荧光强度。

10.3 测量结果的验证

每次测量时,至少使用一个含量相近、类型相同的标准样品或总磷、钾含量已知的试样,验证测量结果。

11 结果计算

根据测出的样片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,由校准曲线计算得出样片对应的总磷(P₂O₅)或钾(K₂O)的质量分数。

待测试样的总磷(P₂O₅)或钾(K₂O)含量 C 以质量分数(%)表示,按式(4)计算:

$$C = \frac{C_0 \times (100 - M)}{100} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- C_0 ——样片对应的总磷(P₂O₅)或钾(K₂O)的质量分数,%;
 M ——试样中水分的质量分数,%。

计算结果表示到小数点后两位。

12 精密度

由 8 个实验室对 4 个水平的复混肥料试样进行方法精密度试验,结果见表 3。

表 3 精密度 %(质量分数)

项目	水平范围	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
总磷	6.37~25.22	0.192	0.380
钾	4.69~25.30	0.118	0.332

SN/T 3793—2014

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考测量条件

仪器参考测量条件见表 A.1。

表 A.1 仪器参考测量条件

元素谱线	晶体	准直器	检测器	滤光片	电压/ kV	电流/ mA	峰位/ (°)	背景/ (°)	峰位,背景测量 时间/s
PKα	Ge111	300 μm	流气	—	24	150	141.00	144.62	16,4
KKα	LiF200	300 μm	流气	—	24	150	136.70	139.77	16,4
SKα	Ge111	300 μm	流气	—	24	150	110.67	—	10
ClKα	Ge111	300 μm	流气	—	24	150	92.82	—	10
RhLα	Ge111	300 μm	流气	铍(150 μm)	24	150	89.54	—	10