

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/108030 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 33/24 (2006.01) **G01N 9/36** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/106538
- (22) 国际申请日: 2019 年 9 月 18 日 (18.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811429365.0 2018 年 11 月 27 日 (27.11.2018) CN
- (71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (72) 发明人: 李发永(LI, Fayong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。梁新强(LIANG, Xinqiang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。何霜(HE, Shuang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。金俊伟(JIN, Junwei); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。刘枫(LIU, Feng); 中

国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。晋迎兵(JIN, Yingbing); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。王子琬(WANG, Ziwan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。张楚旋(ZHANG, Chuxuan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州求是专利事务所有限有限公司(HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE CO.,LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区玉古路 147 号黄鸿年科技综合大楼 215 室/傅朝栋, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** METHOD FOR SYNCHRONOUSLY MEASURING COLLOIDAL PHOSPHORUS AND NANOPARTICLE-STATE PHOSPHORUS IN SOIL

(54) 发明名称: 一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法

(57) **Abstract:** A method for synchronously measuring colloidal phosphorus and nanoparticle-state phosphorus in soil, comprising: pre-centrifuging dextrating supernatant of soil samples, and then subjecting same to suction filtration by using a 1 μ m microfiltration membrane; selecting two parts from the samples obtained by suction filtration to serve as samples to be measured, putting the first filtrate sample to be measured in a 3KDa ultrafiltration tube, carrying out ultra-centrifugation at 4000 g for 30-40 min, and extracting supernatant to measure a total phosphorus concentration TP₂; putting the second filtrate sample to be measured in a 1000KDa ultrafiltration tube, carrying out ultra-centrifugation at 3000 g for 20 min, and extracting supernatant to measure a total phosphorus concentration TP₃; putting the obtained supernatant into a 3KD ultrafiltration tube, carrying out ultra-centrifugation at 4000 g for 40 min, and extracting supernatant to measure a total phosphorus concentration TP₄; and finally, calculating the contents of colloidal phosphorus and nanoparticle-state phosphorus in the soil according to measurement results. in the present method, the traditional gravimetric separation and field flow fractionation methods are improved, so that the colloidal phosphorus measurement and analysis steps are greatly simplified, the measurement time is shortened, and the nanoparticle-state phosphorus may be effectively separated.

(57) 摘要: 一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法, 该方法将土壤样品的浸提上清液预离心, 然后用 1 μ m 微孔滤膜抽滤; 抽滤所得样品中取出两份作为待测样品, 第一份滤液待测样品放入 3KDa 的超滤管中, 4000g 下超速离心 30~40min, 取上清液测定总磷浓度 TP₂; 第二份滤液待测样品先放入超滤试样在 1000KDa 的超滤管中, 3000g 下超速离心 20min, 取上清液测定总磷浓度 TP₃; 然后再将获得的上清液放入 3KD 的超滤管中, 4000g 下超速离心 40min, 再取上清液测定总磷浓度 TP₄, 最后根据测定结果计算土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的含量。该方法对传统的重力分离和场流分离方法进行了改进, 大大简化胶体磷测定分析步骤, 缩短了测定时间, 并且能有效的分离纳米颗粒态磷。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法

技术领域

本发明属于土壤养分监测领域，涉及一种利用超滤的方式同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法。

背景技术

磷是重要的生源要素之一，土壤磷库不仅直接影响着土壤肥力及农业生产，还因土壤磷素流失导致水体富营养化问题频发而引起了环境领域及社会的广泛关注。近年来，随着化肥的大量投入，土壤中的磷元素大量累积，研究表明土壤磷的累积量远远超过了作物的需求。传统观点认为土壤中磷的流失主要是由于化肥施用导致了土壤中的溶解态磷随着雨水和灌溉水而流入水体。但是，近年来的研究表明，土壤磷素向水体的迁移实际上与土壤胶体磷颗粒密切相关。土壤胶体是粒径介于 1nm 至 1 μ m 之间的颗粒，通常包括铁、铝氧化物、粘土矿物等矿物组成的无机胶体，有机大分子、微生物等有机胶体以及矿物和有机质交互形成的有机无机复合胶体，广泛存在于土壤与水体环境中。由于土壤胶体粒径小，比表面积大，反应活性强等理化特性，能够在土壤溶液中长期悬浮，具有较强的移动性，是土壤系统中污染物向水体迁移的主要途径。土壤胶体磷即土壤磷与铁/铝氧化物、粘土矿物等无机矿物胶体，有机大分子、微生物等有机胶体以及有机-无机复合胶体结合形成的一种细颗粒态磷。胶体是磷等营养元素长距离运移的重要载体，胶体易化运移已被证实是土壤溶液、地表水体以及农业面源污染中磷素运移的重要途径

但关于土壤胶体结合磷的检测分析方法还很匮乏，目前，胶体磷的分析方法主要有重力离心分离法和场流分离法。其中，重力浓缩分离法，需要在 300 000 g 的离心力下低温离心 2 h，整个步骤及其繁琐，需要用到价格昂贵的超高速离心机，且离心管等耗材及其昂贵，测定 1 个样品平均需要 4 h，费时费力。场流分离是一种针对大分子（生物大分子和合成高分子），胶体，纳米颗粒等分离的技术。其基本原理是大分子流过扁平通道，同时受到水平和垂直方向的流场作用；

尺寸相对小的分子，受垂直方向的作用力较小，而向扁平通道中心平移扩散；而尺寸相对较大的分子，受垂直方向的作用力较大而更靠近聚集壁。从而在垂直方向形成尺寸梯度。而流体在扁平通道内，越靠近中心，流速越快，而越靠近边缘，流速越均匀，越缓慢。因此，尺寸相对较小的组分先被后端检测器检测到；而较大尺寸的组分随后被检测。从而达到分离的目的。虽然场流分离的方法效果也比较好，但是其也需用到价格昂贵的场流分离仪，其价格 50-100 万不等。

因此，如何降低土壤胶体磷和纳米颗粒态磷的检测分析成本以及耗时，是本发明亟待解决的技术问题。

发明内容

本发明的目的在于解决现有技术中胶体磷浓缩分离存在的缺陷，并提供一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法。

本发明所采用的具体技术方案如下：

一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其包括如下步骤：

S1：称取 m 克过筛的土样于锥形瓶中，加 V_1 毫升去离子水，浸提；

S2：浸提上清液在 3000~3500 g 下预离心 10~12 min 以去除大颗粒，取预离心后的上清液用 1 μm 微孔滤膜抽滤，弃去初滤液后收集所有滤液；将收集的滤液混匀后，测定其总磷浓度 TP_1 (mg/L)；同时从混匀的滤液中取出两份作为待测样品；

S3：将第一份滤液待测样品放入 3 KDa 的超滤管中，4000 g 下超速离心 30~40 min，取上清液测定总磷浓度 TP_2 (mg/L)，该上清液为去除胶体组分的真溶解态磷组分，超滤管底部为水扩散性胶体磷浓缩液；

S4：将第二份滤液待测样品先放入超滤试样在 1000 KDa 的超滤管中，3000 g 下超速离心 20 min，取上清液测定总磷浓度 TP_3 (mg/L)，该上清液为去除大颗粒胶体组分的纳米颗粒态组分溶液；然后再将获得的上清液放入 3 KD 的超滤管中，4000 g 下超速离心 40 min，再取上清液测定总磷浓度 TP_4 (mg/L)，该上清液为去除纳米颗粒的真溶解态组分，超滤管底部为纳米颗粒态磷浓缩液；

S5：计算土壤中胶体磷的含量 (mg/kg)，计算公式为：

土壤胶体磷含量 = $(\text{TP}_1 - \text{TP}_2) \times V_1 / m$

计算土壤中纳米颗粒态磷的含量 (mg/kg)，计算公式为：

土壤中纳米颗粒态磷含量 = $(TP_3 - TP_4) \times V_1 / m$ 。

本发明中,采用本方法分离获得的胶体磷颗粒的尺寸为 3 KDa-1 μ m,基本吻合 1nm-1 μ m 的胶体颗粒定义范围,利用 1 μ m 的滤膜获得的胶体尺寸相对比较精确。采用超滤方法分离获得的 3 KDa-1000 KDa 的颗粒符合纳米颗粒,基本吻合 1 nm-100 nm 的纳米颗粒态磷定义范围。因此,上述测定的颗粒尺寸真是有效。

作为优选,所述的土样为未经过研磨且过 8 mm 筛的土样。

作为优选,步骤 S1 中,土样与去离子水以土水比 1:8 混合,然后移至摇床中,在 150~160 rpm 下浸提 16~24 h。

作为优选,步骤 S2 中,初滤液的弃去量为 5mL。

作为优选,胶体磷的浓缩尺寸为 3 KDa-1 μ m。

作为优选,纳米颗粒态磷的浓缩尺寸为 3 KDa-1000 KDa。

该发明具有以下技术优势:

胶体磷的浓缩分离时间由原来重力分离方法的平均每个样品 4 h 降低到了每个样品 20 min,不再需要昂贵的超高速离心设备。本方法不但可以浓缩分离胶体磷,而且可以分离纳米颗粒态磷,并对其在土壤中的含量进行准确测量。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

为了使本领域的技术人员能够更好的理解本发明的具体测定方法,下面结合具体实施案例对本发明进一步说明,但所举案例不作为本发明的限定。

实施例 1:

从浙江省桐庐县采集 0-20 cm 土壤 3 份,带回实验室后,将土壤自然风干,称取 10 g 待测未经研磨土样,过 8 mm 筛,放入 250 mL 锥形瓶中,加去离子水 80 mL,土水比 1:8,移至摇床中,在 160 rpm 下浸提 24 h。浸提上清液在 3000 g 下预离心 12 min 以去除大颗粒,取预离心后的上清液用 1 μ m 微孔滤膜抽滤,弃去 5 mL 初滤液后收集所有滤液,测量收集滤液体积约 75 mL;将收集的滤液混匀后,测定其总磷浓度 TP₁;同时从混匀的滤液中取出两份作为待测样品;

将第一份滤液待测样品放入 3 KDa 的超滤管中,4000 g 下超速离心 40 min,取上清液测定总磷浓度 TP₂,该上清液为去除胶体组分的真溶解态磷组分,超滤

管底部为水扩散性胶体磷浓缩液；将第二份滤液待测样品先放入超滤试样在 1000 KDa 的超滤管中，3000 g 下超速离心 20 min，取上清液测定总磷浓度 TP_3 ，该上清液为去除大颗粒胶体组分的纳米颗粒态组分溶液；然后再将获得的上清液放入 3 KD 的超滤管中，4000 g 下超速离心 40 min，再取上清液测定总磷浓度 TP_4 ，该上清液为去除纳米颗粒的真溶解态组分，超滤管底部为纳米颗粒态磷浓缩液；土壤胶体磷含量 (mg/kg) = $(TP_1 - TP_2) \times 80\text{mL} / 10\text{g}$ ，土壤中纳米颗粒态磷含量 (mg/kg) = $(TP_3 - TP_4) \times 80\text{mL} / 10\text{g}$ 。本实施例中胶体磷的测定结果如表 1 所示，纳米颗粒态磷的测定结果如表 2 所示。

表 1 为重力分离方法和上述超滤浓缩分离方法测定的胶体磷含量的对比

	胶体磷含量 mg/kg		
	重复 1	重复 2	重复 3
常规重力分离法	7.59	7.23	7.82
本方法	7.74	7.78	7.67

由表 1 可知，本方法测定的胶体磷含量和传统的重力分离方法测定的胶体磷含量值非常接近，传统方法的胶体磷平均值为 7.55 mg/kg，本方法测定的胶体磷平均值为 7.73 mg/kg。且本方法测定的误差只有 0.06 mg/kg，远小于传统方法的 0.30 mg/kg。因此，本方法具备良好的检测稳定性，可以有效分离和快速准确的检测土壤中的胶体磷。

表 2 超滤浓缩分离方法测定的纳米颗粒态磷含量

	纳米颗粒态磷含量 mg/kg		
	重复 1	重复 2	重复 3
本方法	2.53	2.58	2.62

由表 2 可知，本方法测定的纳米颗粒态磷的平均含量为 2.58mg/kg。误差只有 0.05 mg/kg。由于目前还没有成熟的纳米颗粒态磷测定方法，为此，本方法不能与其他方法进行比较。但本方法的处理过程得到的颗粒基本吻合 1 nm-100 nm 的纳米颗粒态磷定义范围，因此理论上本方法测定的纳米颗粒范围准确，精度较高。

实施例 2:

从浙江开化县采集茶园土壤，采集 0-20 cm 土层土壤 3 份，带回实验室后，将土壤自然风干，称取 5g 待测未经研磨土样，过 8 mm 筛，放入 250 mL 锥形瓶中，加去离子水 40mL，土水比 1:8，移至摇床中，在 150 rpm 下浸提 16 h。浸提上清液在 3500 g 下预离心 10min 以去除大颗粒，取预离心后的上清液用 1 μ m 微孔滤膜抽滤，弃去 5 毫升初滤液后收集所有滤液，测量收集滤液体积约 35mL；将收集的滤液混匀后，测定其总磷浓度 TP_1 ；同时从混匀的滤液中取出两份作为待测样品；

将第一份滤液待测样品放入 3 KDa 的超滤管中，4000 g 下超速离心 40 min，取上清液测定总磷浓度 TP_2 ，该上清液为去除胶体组分的真溶解态磷组分，超滤管底部为水扩散性胶体磷浓缩液；将第二份滤液待测样品先放入超滤试样在 1000 KDa 的超滤管中，3000 g 下超速离心 20 min，取上清液测定总磷浓度 TP_3 ，该上清液为去除大颗粒胶体组分的纳米颗粒态组分溶液；然后再将获得的上清液放入 3 KD 的超滤管中，4000 g 下超速离心 30 min，再取上清液测定总磷浓度 TP_4 ，该上清液为去除纳米颗粒的真溶解态组分，超滤管底部为纳米颗粒态磷浓缩液；土壤胶体磷含量 (mg/kg) = $(TP_1 - TP_2) \times 40\text{mL} / 5\text{g}$ ，土壤中纳米颗粒态磷含量 (mg/kg) = $(TP_3 - TP_4) \times 40\text{mL} / 5\text{g}$ 。本实施例中胶体磷的测定结果如表 3 所示，纳米颗粒态磷的测定结果如表 3 所示。

表 3 为重力分离方法和上述超滤浓缩分离方法测定的胶体磷含量的对比

	胶体磷含量 mg/kg		
	重复 1	重复 2	重复 3
常规重力分离法	2.23	2.46	2.68
本方法	2.43	2.52	2.44

由表 3 可知，本方法测定的胶体磷含量和传统的重力分离方法测定的胶体磷含量数值非常接近，传统方法的胶体磷平均值为 2.46 mg/kg，本方法测定的胶体磷平均值也为 2.46 mg/kg。且本方法测定的误差只有 0.05 mg/kg，远小于传统方法的 0.23 mg/kg。因此，本方法具备良好的检测稳定性，可以有效分离和快速准确的检测土壤中的胶体磷。

表 4 超滤浓缩分离方法测定的纳米颗粒态磷含量

	纳米颗粒态磷含量 mg/kg		
	重复 1	重复 2	重复 3
本方法	0.81	0.87	0.92

由表 4 可知，本方法测定的纳米颗粒态磷的平均含量为 0.87mg/kg。误差只有 0.06 mg/kg。由于目前还没有成熟的纳米颗粒态磷测定方法，为此，本方法不能与其他方法进行比较。但本方法的处理过程得到的颗粒基本吻合 1 nm-100 nm 的纳米颗粒态磷定义范围，因此理论上本方法测定的纳米颗粒范围准确，精度较高。

以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案，然其并非用以限制本发明。有关技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，还可以做出各种变化和变型。因此凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案，均落在本发明的保护范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1：称取 m 克过筛的土样于锥形瓶中，加 V_1 毫升去离子水，浸提；

S2：浸提上清液在 3000~3500 g 下预离心 10~12 min 以去除大颗粒，取预离心后的上清液用 1 μm 微孔滤膜抽滤，弃去初滤液后收集所有滤液；将收集的滤液混匀后，测定其总磷浓度 TP_1 ；同时从混匀的滤液中取出两份作为待测样品；

S3：将第一份滤液待测样品放入 3 KDa 的超滤管中，4000 g 下超速离心 30~40 min，取上清液测定总磷浓度 TP_2 ，该上清液为去除胶体组分的真溶解态磷组分，超滤管底部为水扩散性胶体磷浓缩液；

S4：将第二份滤液待测样品先放入超滤试样在 1000 KDa 的超滤管中，3000 g 下超速离心 20 min，取上清液测定总磷浓度 TP_3 ，该上清液为去除大颗粒胶体组分的纳米颗粒态组分溶液；然后再将获得的上清液放入 3 KD 的超滤管中，4000 g 下超速离心 40 min，再取上清液测定总磷浓度 TP_4 ，该上清液为去除纳米颗粒的真溶解态组分，超滤管底部为纳米颗粒态磷浓缩液；

S5：计算土壤中胶体磷的含量，计算公式为：

$$\text{土壤胶体磷含量} = (\text{TP}_1 - \text{TP}_2) \times V_1 / m$$

计算土壤中纳米颗粒态磷的含量，计算公式为：土壤中纳米颗粒态磷含量 = $(\text{TP}_3 - \text{TP}_4) \times V_1 / m$ 。

2. 根据权利要求 1 的同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其特征在于，所述的土样为未经过研磨且过 8 mm 筛的土样。

3. 根据权利要求 1 的同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其特征在于，步骤 S1 中，土样与去离子水以土水比 1:8 混合，然后移至摇床中，在 150~160 rpm 下浸提 16~24 h。

4. 根据权利要求 1 的同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其特征在于，步骤 S2 中，初滤液的弃去量为 5mL。

5. 根据权利要求 1 的同步测量土壤中胶体磷和纳米颗粒态磷的方法，其特征在于，胶体磷的浓缩尺寸为 3 KDa-1 μm ，而纳米颗粒态磷的浓缩尺寸为 3 KDa

-1000 KDa。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/106538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 33/24(2006.01)i; G01N 9/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N33/-, G01N9/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 浙江大学, 胶体磷, 纳米颗粒磷, 超滤, 离心, 真溶解态磷, 滤液, 上清液, 浓缩, colloidal phosphorus, nanoparticle?, nanoparticulate?, tru+ w dissolve+, centrifuga+, concentrat+, ultrafiltrat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109580910 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) claims 1-5	1-5
X	刘瑾 (LIU, Jin). "农田土壤水分散性胶体磷的赋存形态、活化机制及阻控技术研究 (Speciation, Mobilization, and Control of Water-dispersible Colloidal Phosphorus in Agricultural Lands)" 中国博士学位论文全文数据库 农业科技辑 (China Doctoral Dissertations Full-Text Database (Agriculture Science and Technology)), No. 1, 15 January 2014 (2014-01-15), ISSN: 1674-022X, 2.2 Materials and Methods, and figures 1-5	1-5
A	CN 1677086 A (RESEARCH CENTER FOR ECO-ENVIRONMENTAL SCIENCES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 October 2005 (2005-10-05) entire document	1-5
A	CN 106053283 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 December 2019

Date of mailing of the international search report

19 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	孙小静 等 (SUN, Xiaojing et al.). "蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放 (Release of Colloidal Phosphorus, Nitrogen and Organic Carbon in the Course of Dying and Decomposing of Cyanobacteria)" <i>中国环境科学 (China Environmental Science)</i> , Vol. 27, No. 3, 31 December 2007 (2007-12-31), ISSN: 1000-6923, pp. 341-345	1-5
A	孙小静 等 (SUN, Xiaojing et al.). "太湖水体中胶体磷含量初探 (Content of Colloidal Phosphorus in Water of Lake Taihu, China)" <i>湖泊科学 (Journal of Lake Sciences)</i> , Vol. 18, No. 3, 31 December 2006 (2006-12-31), ISSN: 1003-5427, pp. 231-237	1-5
A	CHEN, Ding et al. "Study of colloidal phosphorus variation in estuary with salinity" <i>Acta Oceanol.Sin.</i> , Vol. 29, No. 1, 31 December 2010 (2010-12-31), ISSN: 1869-1099, pp. 17-25	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/106538

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	109580910	A	05 April 2019	None		
CN	1677086	A	05 October 2005	CN	100504355	C 24 June 2009
CN	106053283	A	26 October 2016	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/106538

A. 主题的分类 G01N 33/24(2006.01)i; G01N 9/36(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) G01N33/-, G01N9/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC: 浙江大学, 胶体磷, 纳米颗粒磷, 超滤, 离心, 真溶解态磷, 滤液, 上清液, 浓缩, colloidal phosphorus, nanoparticle?, nanoparticulate?, tru+ w dissolve+, centrifuga+, concentrat+, ultrafiltrat+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109580910 A (浙江大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 权利要求1-5</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>刘瑾. "农田土壤水分散性胶体磷的赋存形态、活化机制及阻控技术研究" 中国博士学位论文全文数据库 农业科技辑, 第1期, 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, "2.2 材料与方法" 以及图1-5</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1677086 A (中国科学院生态环境研究中心) 2005年 10月 5日 (2005 - 10 - 05) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106053283 A (清华大学) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>孙小静 等. "蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放" 中国环境科学, 第27卷, 第3期, 2007年 12月 31日 (2007 - 12 - 31), ISSN: 1000-6923, 第341-345页</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109580910 A (浙江大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 权利要求1-5	1-5	X	刘瑾. "农田土壤水分散性胶体磷的赋存形态、活化机制及阻控技术研究" 中国博士学位论文全文数据库 农业科技辑, 第1期, 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, "2.2 材料与方法" 以及图1-5	1-5	A	CN 1677086 A (中国科学院生态环境研究中心) 2005年 10月 5日 (2005 - 10 - 05) 全文	1-5	A	CN 106053283 A (清华大学) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-5	A	孙小静 等. "蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放" 中国环境科学, 第27卷, 第3期, 2007年 12月 31日 (2007 - 12 - 31), ISSN: 1000-6923, 第341-345页	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 109580910 A (浙江大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 权利要求1-5	1-5																		
X	刘瑾. "农田土壤水分散性胶体磷的赋存形态、活化机制及阻控技术研究" 中国博士学位论文全文数据库 农业科技辑, 第1期, 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, "2.2 材料与方法" 以及图1-5	1-5																		
A	CN 1677086 A (中国科学院生态环境研究中心) 2005年 10月 5日 (2005 - 10 - 05) 全文	1-5																		
A	CN 106053283 A (清华大学) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-5																		
A	孙小静 等. "蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放" 中国环境科学, 第27卷, 第3期, 2007年 12月 31日 (2007 - 12 - 31), ISSN: 1000-6923, 第341-345页	1-5																		
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "D" 申请人在国际申请中引证的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 2日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 19日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 孙博思 电话号码 86-(10)-53962463																		

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	孙小静 等. "太湖水体中胶体磷含量初探" 湖泊科学, 第18卷, 第3期, 2006年 12月 31日 (2006 - 12 - 31), ISSN: 1003-5427, 第231-237页	1-5
A	CHEN, Ding 等. "Study of colloidal phosphorus variation in estuary with salinity" Acta Oceanol. Sin., 第29卷, 第1期, 2010年 12月 31日 (2010 - 12 - 31), ISSN: 1869-1099, 第17-25页	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/106538

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109580910	A	2019年 4月 5日	无	
CN	1677086	A	2005年 10月 5日	CN 100504355	C 2009年 6月 24日
CN	106053283	A	2016年 10月 26日	无	