

矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定

试验数据报告

《矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定》标准是由中国石油和化学工业联合会提出，全国肥料和土壤调节剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口，由辽宁省农业科学院、辽宁普天科技有限公司、沈阳农业大学负责起草。项目计划编号为：20112098-T-606。

近几年随着无公害绿色农业的兴起和发展，腐植酸肥料步入了快速发展轨道，据全国腐植酸工业协会统计，至 2010 年全国腐植酸企业达 3000 多家。成为肥料领域一个不可忽视的产业。但在腐植酸类肥料生产、应用、质量评价工作中因无腐植酸含量检测方法的国家标准可依，造成假冒伪劣产品、坑农害农事件时有发生，严重影响了腐植酸肥料的生产及推广应用。因此，国家对腐植酸类肥料非常重视，将腐植酸类肥料列为国家正式肥料。我国应用腐植酸肥料产品虽然已有 50 多年历史，至今没有腐植酸类肥料国家标准，与我国至今没有腐植酸原料及肥料分类及检测方法国家标准有直接关系，由于腐植酸的基本概念不统一、检测方法不统一、检测方法中采用的碳系数不一致，控制条件不相同，造成检测结果重现性差、误差大。因此，根据相关法律、法规，结合我国实际，制定了《矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定》国家标准，从而用以评价矿物源腐植酸肥料质量和区分用矿物源原料直接配制的未活化的劣质肥料产品。

1、标准的主要研究内容

1.1 可溶性腐植酸的定义

腐植酸的定义：腐植酸类物质中分子量较大，具有芳香族、脂肪族及多种官能团结构特征的，能溶于稀碱溶液，不能溶于酸和水，呈黑色或棕黑色的无定形有机弱酸混合物。

可溶性腐植酸的定义：矿物源腐植酸肥料和腐植酸盐产品中加水后呈溶解态的腐植酸。可溶性腐植酸是衡量腐植酸肥料和腐植酸盐产品应用性能的主要质量指标。

1.2 可溶性腐植酸的测定原理

目前，我国只制定了腐植酸原料中总腐植酸及游离腐植酸的检测标准，尚无肥料中可溶性腐植酸含量的检测标准，国际上也无肥料中可溶性腐植酸检测方法标准。根据采集到的样品和查阅的相关标准、文献，标准制定组提出试验的技术路线，由项目组专家对提出的腐植酸、可溶性腐植酸的定义进行了确定，明确了检测腐植酸和可溶性腐植酸含量时不包含黄腐酸的含量，标准起草组在此基础上提出了标准方法的实验方案和测定原理。

可溶性腐植酸测定原理是：用水从样品中提取腐植酸盐和黄腐酸，再用酸沉淀腐植酸，分离去除黄腐酸等小分子有机物及无机盐离子，然后用碱液溶解沉淀得到可溶性腐植酸。在强酸条件下，用重铬酸钾氧化提取的可溶性腐植酸，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，根据硫酸亚铁铵的消耗量计算，其结果用可溶性腐植酸碳含量表示。

1.3 腐植酸碳系数研究

目前国内腐植酸的测定标准中,在腐植酸含量计算过程中都引入了碳系数计算腐植酸的含量,根据腐植酸来源不同,如风化煤、泥炭及褐煤等来源,采用不同的碳系数。而可溶性腐植酸测定中也采用碳系数,多数单位采用风化煤碳系数 0.64,褐煤 0.58,泥炭 0.51。有些企业采用自测碳系数,如新疆双龙腐植酸有限公司测新疆风化煤碳系数 0.58~0.60;辽宁普天科技有限公司测内蒙风化煤碳系数 0.59,山西美邦大富农科技有限公司测的褐煤碳系数 0.46;农业部颁布的含腐植酸水溶肥料,采用了土壤有机质碳系数 1.724 (0.58),总之,我国及国际上采用的碳系数并不统一。

本标准在研究过程中,对不同来源的腐植酸进行了分离提纯,通过元素分析,发现即使来源相同的腐植酸其碳系数也有很大差别,因此,采用碳系数法计算腐植酸和可溶性腐植酸含量存在相当大的误差。为避免碳系数引入对测定结果的影响,本标准采用可溶性腐植酸碳含量表示测定样品中可溶性腐植酸的含量。

1.4 可溶性腐植酸提取、分离条件考察

根据腐植酸与可溶性腐植酸的理化性质,本标准采用加水提取腐植酸盐和黄腐酸,提取过程中考察了不同 pH 条件分离腐植酸和黄腐酸、提取温度、提取时间、取样量等诸多影响因素,确定最佳的提取条件。

现有的检测方法,有的将黄腐酸计入腐植酸含量,不进行腐植酸与黄腐酸的分离,有的检测方法进行了腐植酸与黄腐酸的分离,但分离控制条件不严密,有的加固定量酸酸化,有的控制 pH 条件,但控制 pH 条件不严密,低者 pH 为 1.0,高者 pH 为 3,使分析结果误差大,重现性差,需通过试验研究确定最佳的分离条件。

1.5 氧化条件影响

采用容量法测定可溶性腐植酸的含量时,采用加水提取腐植酸盐和黄腐酸,酸析沉淀腐植酸后用稀碱溶液溶解腐植酸,取一定体积的提取溶液,在浓硫酸中,用重铬酸钾氧化,然后用硫酸亚铁铵溶液滴定,根据硫酸亚铁铵消耗量计算可溶性腐植酸含量。在氧化过程中,应考察参与氧化的提取液体积,以及氧化时间,从而确定最佳的氧化体积及氧化时间。

2、腐植酸生产企业考察

腐植酸原料及生产企业在我国分布广泛,风化煤中腐植酸含量一般在 30%—70%,最高可达 80%;泥炭腐植酸含量一般在 30%—40%,最高可达 50%—60%;褐煤腐植酸含量一般在 40%以上。大多数企业以风化煤为主要原料。

我国腐植酸肥料生产和应用,在数量和品种上位于世界前列。在腐植酸抗旱机理研究及生化腐植酸应用研究方面居世界先进水平。据 2007 年不完全统计,我国生产腐植酸肥料企业有 1000 多家,腐植酸肥料年产量达 100 万吨以上,据不完全统计,到 2010 年我国腐植酸生产企业已达 3000 多家,已进入高速发展时期。

目前我国腐植酸肥料的生产多数为中小企业，规模较小，技术力量不足，设备工艺比较落后，原材料来源不同（煤炭类腐植酸、泥炭类腐植酸等）致使腐植酸肥料产品质量参差不齐。现腐植酸产品出厂检验一般划分为三类：一是大型企业自身具备检验能力，可自行进行检验；二是部分企业委托太原腐植酸检验中心检验；三是部分小企业自身无检验能力，不进行出厂检验。由于缺少国家标准规范，企业在产品质量控制、行业在产品质量评价、市场在产品质量监督中都很难以统一判定质量现状，造成假冒伪劣产品坑农、害农事件时有发生，严重影响了腐植酸肥料的生产及推广应用。

根据《国家质检总局关于下达公益性行业科研专项经费 2011 年度项目预算的通知》（国质检财函〔2011〕652 号）文件精神，2011 年 4 月沈阳农业大学、辽宁省标准化研究院、辽宁省标准化协会、辽宁普天科技有限公司等项目承担单位召开调研方案会议。确定调研内容：企业生产状况、产品分类、检测方法、原料质量控制，产品使用信息反馈等。征集检测样品：正常生产的样品 2.5 公斤并附样品检测方法与检测报告。

根据《中国腐植酸产品登记》、《中国腐植酸企业大全》将东北、华北、华东、华中、华南、西北、西南划域分组，于 6 月起分赴调研。目前，先后走访北京、山东、山西、河南、河北、江苏、浙江、内蒙、贵州、云南、重庆、新疆、吉林、辽宁等 14 个省、市、自治区 85 家企业与部分当地农资市场。其中新疆双龙腐植酸有限公司、北京奥佳肥业有限公司、山东创新腐植酸科技股份公司、山东泉林嘉有肥料公司、北京嘉博文生物科技有限公司、内蒙古永业科技有限公司、河南心连心化肥有限公司、山西美邦大富农科技有限公司、重庆高能活性炭有限公司、云南容大丰生物工程有限公司、贵州绿大地肥业有限公司、阜新鑫鹏生物工程有限公司、鞍山神力生物肥料厂等绝大多数企业对该项工作给予积极支持，并希望国家统一检测方法尽快出台。被调查的 85 家企业中，倒闭 1 家，停产 1 家，转产 2 家，无法联系 24 家，共计 28 家企业无法调查，占 32.9%。实际调查 57 家，其中执行 HG/T3278—1987 腐植酸行业标准 10 家，占调查企业的 17.5%；执行江西省地方标准企业 1 家，占调查企业的 1.75%；执行企业标准 42 家，占调查企业的 73.7%；无标生产企业 4 家，占调查企业 7%。调查显示，目前腐植酸生产行业以执行企业标准为主。因此，亟待建立相应的国家标准或切实可行的检测方法已解决目前的困境。

附件 1：腐植酸碳系数研究报告

附件 2：确定提取矿物源可溶性腐植酸最佳条件的研究报告

附件 3：确定容量法测定矿物源可溶性腐植酸的适宜氧化条件的研究报告

附件 4：国内腐植酸生产企业考察情况报告及采样情况报告

附件 1:

腐植酸碳系数研究报告

“腐植酸”这个名词至今仍有争议。土壤学家强调它形成过程中的微生物作用，坚持叫作“腐殖酸”；而煤炭化学家则以其主要是由植物演化而来，认为应该叫作“腐植酸”。目前，在行业应用领域内，一般通用“腐植酸”。由于腐植酸不是纯物质，是腐殖物质中具有相似基团的物质，是复杂的混合物，是腐殖物质中的主要组成成分。它的组成随来源不同而差异很大，近几年来通过发酵制取腐植酸的产业也呈迅速发展形势，将这一类性质接近的物质统称为“腐植酸”。广泛意义上的腐殖物质概念为：动植物遗骸，主要是植物遗骸，经过微生物的分解和转化，以及地球物理的和化学的一系列作用积累起来的以及非矿物源生物质原料经人工工艺转化的一类有机物质。腐植酸是腐殖物质中分子量较大，只溶于稀碱溶液、不溶液酸和水，具有芳香族、脂肪族及多种官能团结构特征，呈黑色或棕黑色的无定型的有机弱酸混合物。

现有测定腐植酸的标准，多采用容量法，用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳，通过硫酸亚铁铵溶液滴定，根据重铬酸钾消耗量可算出腐植酸中的碳含量，在计算公式中引入碳系数，从而折算出样品中腐植酸的含量。

我国及世界多数国家采用容量法检测腐植酸含量时采用碳系数计算腐植酸含量表示检测结果，少数国家采用“碳含量”表示分析结果。目前的容量法检测腐植酸含量存在很大的误差，原因如下：

1) 世界各国采用碳系数不一致，影响国际间学术交流和国际贸易

中国、日本等一些国家采用风化煤腐植酸碳系数 0.64、褐煤 0.58、泥炭 0.51；西班牙、新西兰等国不分原料类型，一律采用土壤有机质碳系数 1.724；土耳其用含碳量表示，不乘以碳系数；越南和巴基斯坦采用比色法，不用碳系数。使采用腐植酸碳系数计算腐植酸含量在国际上没有统一的可比性。

2) 国内目前采用碳系数不一致

国内目前腐植酸碳系数多数单位采用风化煤 0.64、褐煤 0.58、泥炭 0.51；也有些单位采用自测的碳系数，如新疆双龙腐植酸有限公司自测新疆风化煤碳系数 0.58~0.60，辽宁普天科技有限公司测的内蒙风化煤碳系数 0.59；山西美邦大富农科技有限公司请北京一家单位测的褐煤腐植酸碳系数 0.46；农业部颁发的含腐植酸水溶肥料的腐植酸碳系数是土壤有机质 1.724。这种状况使采用碳系数计算腐植酸含量的表示方法，也缺乏统一性的比较基

础。

3) 企业生产实践中, 有采用泥炭或褐煤、风化煤与生物质材料按一定量混配发酵制取复合型生物腐植酸, 有的企业根据腐植酸含量、腐植酸生物活性, 采用不同矿物源原料按一定比例混配生产复合型矿物源腐植酸, 这类复合型腐植酸产品如采用单一腐植酸原料碳系数计算, 会造成更大的分析误差。

4) 国际土壤学会因土壤有机质平均碳系数代表性差, 造成分析误差大, 已不采用平均碳系数, 采用有机碳含量表示土壤有机质含量; 我国的近邻土耳其在腐植酸含量的检测中也已采用碳含量表示分析结果。

5) 国内外目前尚无统一的黄腐酸碳系数, 我国企业采用的黄腐酸碳系数有的 0.3, 有的 0.45, 多数采用 0.48~0.50, 新疆汇通旱地龙腐植酸有限公司原采用的黄腐酸碳系数为 0.51。由于黄腐酸碳系数不统一, 差异很大, 使黄腐酸分析结果缺少可比性, 甚至出现有的企业由于采用的黄腐酸碳系数过小, 使样品黄腐酸含量超过有机质含量。为了避免黄腐酸分析结果误差过大, 促进黄腐酸产业发展, 腐植酸肥料工作组在 2011 年修订《腐植酸铵肥料分析方法》标准时, 由于收集样品量少, 时间比较紧的情况下, 根据植物体碳含量一般在 50%左右, 我国实际采用黄腐酸碳系数 0.48~0.50, 决定选用黄腐酸碳系数 0.5 修订标准, 以先有个统一的黄腐酸碳系数, 使黄腐酸检测工作先有个统一的遵循, 有利于产业发展, 因不是经严密试验得到的黄腐酸碳系数, 标准推荐为推荐性行业标准先颁布实施, 条件具备时再根据实际情况进行修订, 这一情况在标准编制说明中已清楚标明, 腐植酸工业协会领导在标准修订过程中全程参与这项工作, 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会也清楚这一问题的处理情况。

鉴于以上原因, 本标准制定过程中也采用元素分析仪对不同来源的腐植酸进行了元素分析, 从而考察不同样本间的碳系数差异, 元素分析仪型号为 vario ELIII (Elementar, 德国), 所得数据见表 1。

其中风化煤测定了 10 个样本, 褐煤 10 个样本, 泥炭 6 个样本, 在样品分析时充分考虑了生产厂家、地理差异等条件, 如风化煤样本包括了东北、西南、西北、华东、华中等几个地区。而根据表 1 结果可以看出, 来源不同, 产地不同, 加工工艺不同的腐植酸, 其元素分析结果都存在很大差异, 另外, 由于我国地大物博, 地理条件、气候差异及形成年代的差异也造成腐植酸碳系数的显著差别, 所以目前测定标准中单纯的以来源不同进行碳系数归属, 如腐植酸国际测定标准中将腐植酸划分为风化煤、褐煤、泥炭三种, 采用不同的碳系数计算腐植酸含量, 国内现有标准也延续引用该碳系数, 然后进行腐植酸定量分析, 势必存在很大

的误差。而通过本项目对不同生产厂家的腐植酸进行元素分析，通过测定的碳系数结果更进一步证实了该结论，所以引入碳系数计算腐植酸含量并不可取，误差极大，亟待改进。

表 1 不同来源腐植酸的元素分析结果

编号	腐植酸样品类型	产地	N(%)	C(%)	相对误差(%)
53	风化煤	鞍山市三微	1.32	57.51	
61	风化煤	贵州金大地肥业	1.79	51.2	-9.61
83	风化煤	贵州金大地肥业	1.00	61.1	7.87
98	风化煤	山东创新	0.82	57.46	
94	风化煤	山东创新	0.85	56.74	
122	风化煤	陕西鼎天济农腐植酸制品	1.17	58.43	
133	风化煤	宁夏慧林科技公司	1.25	57.64	
90	风化煤	山西凯利丰	1.5	58.06	
124	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂	0.81	52.56	
134	风化煤	新疆汇通旱地龙腐植酸有限公司	1.61	55.72	
	平均碳含量			56.64	
80	泥炭	齐齐哈尔富尔绥化	4.07	52.88	
82	泥炭	北京赛世	3.31	52.99	
86	泥炭	贵州金大地肥业	1.37	54.44	
88	泥炭	辽宁彰武亿佳	2.76	54.86	3.41
138	泥炭	黑龙江桦美泥炭有限公司	3.17	53.39	
119	泥炭	黑龙江佳禾	3.15	49.76	-6.20
	平均碳含量			53.05	
81	褐煤	齐齐哈尔富尔塔河	1.11	54.33	
84	褐煤	昆明邦图科贸有限公司	1.68	53.99	
101	褐煤	黑龙江汤原县鹤立化工厂	0.99	53.85	
107	褐煤	昌吉市天翔化工厂	1.39	58.91	5.52
109	褐煤	昌吉市天翔化工厂	1.29	58.9	
113	褐煤	山东嘉丰农化	1.4	57.9	
95	褐煤	黑龙江佳禾	1.4	53.62	
85	褐煤	昆明邦图科贸有限公司	1.92	56.64	
120	褐煤	黑龙江佳禾	1.28	52.54	-5.89
128	褐煤	云南恒通泰腐植酸公司	1.21	57.63	
	平均碳含量			55.83	

辽宁普天科技有限公司和腐植酸肥料工作组化验室采用提取的腐植酸锌为标准样，对风化煤、褐煤、泥炭各 5 个样品也进行了碳系数测定，结果见表 2：

表 2 风化煤、褐煤、泥炭腐植酸碳系数测定结果

样品号	1	2	3	4	5	平均
风化煤碳系数	0.66	0.72	0.57	0.51	0.62	0.62
相对误差%	6.45	16.13	-8.06	-17.74	0	
褐煤碳系数	0.63	0.73	0.48	0.50	0.58	0.58
相对误差%	8.62	25.86	-17.24	-13.79	0	
泥炭碳系数	0.42	0.44	0.47	0.41	0.45	0.44
相对误差%	-4.55	0	6.82	-6.82	2.27	

从辽宁普天科技的碳系数测定结果可知，风化煤各样品碳系数与平均碳系数的相对误差范围为-17.74~16.13；褐煤各样品碳系数与平均碳系数的相对误差范围为-17.74~25.86；泥炭各样品碳系数与平均碳系数的相对误差范围为-6.82~6.82。相对误差变化幅度大，超过分析误差允许范围，因此，用平均碳系数计算腐植酸含量误差大，准确性差，特别是在复合型腐植酸肥料中应用，误差会更大。而以腐植酸碳含量表示分析结果，有利于提高分析结果准确性。所以，在没有腐植酸或黄腐酸碳系数测定标准方法标准的情况下，应采用腐植酸或黄腐酸碳含量表示分析结果。

附件 2:

确定提取矿物源可溶性腐植酸最佳条件的研究报告

1、取样量

腐植酸产品中加水后呈溶解态的腐植酸，是衡量产品应用性能的主要质量指标，本实验结合了其他标准如 ISO 5073-1999 褐煤中腐植酸的测定、GB/T 11957-2001 煤中腐植酸产率测定方法等一些检测的方法（样品的取样量一般都在 0.2-0.5g 之间），本标准制定过程中，将取样量范围扩大到了 10g、5g、1g、0.5g、0.2g 进行了考察。考察过程中发现，称样量过大，在后续的提取、酸沉降、过滤等步骤操作起来增加了繁琐过程，分析精度并没有因样品量大而明显提高，因此，为了简化实验过程，缩短检测时间，最终重点将实验样品称样量放在了 1g、0.5g、0.2g，实验结果见表 3：

表 3 不同称样量测定肥料中可溶性腐植酸碳含量（%）

样品名称及编号	样品来源	矿源	1g 称样量	0.5g 称样量	0.2g 称样量
腐植酸钾（47）	黑龙江佳禾腐植酸公司	风化煤	18.0	18.2	18.15
腐植酸钾（109）	昌吉市天翔化工厂	褐煤	29.0	29.2	30.0
腐植酸钠（63）	昆明禾迪肥料公司	褐煤	29.6	29.4	29.0
腐植酸铵（42）	江西萍乡	风化煤	15.0	15.2	15.5
腐植酸复混肥（27）	新疆阿克苏佳禾肥业	风化煤	4.86	5.11	5.3
腐植酸有机肥（105）	陕西旱地龙渭南推广站	风化煤	7.95	8.50	8.60
平均碳含量%			17.40	17.60	17.76

实验过程中发现：称样量为 1g 时，过滤步骤的时间也比较长，通常为 12 个小时左右；称样量为 0.2g 时，过滤环节时间较短，适合于含量较高的肥料。从上述样品可溶性腐植酸碳含量分析结果平均值看，0.2g 样品平均碳含量 17.76%与 1g 样品平均碳含量 17.40%比较，绝对差值为 0.36%，相对相差为 1.02%；0.5g 样品平均碳含量 17.60%，与 0.2g 样品平均碳含量比绝对差值 0.16%，相对相差 0.90%。从分析结果可知，检测可溶性腐植酸碳含量适宜取样量为 0.2-0.5g，含量高的样品取低量，含量低的样品取高量，有利于提高检测精度，缩短检测时间。

此外，在考察过滤时间时，特意选取了不同孔径的滤纸，以便观察过滤速度和过滤效果，发现样品量过多，不论滤纸孔径大小，均不能改善过滤时间和速度，因此过滤时沉淀物不宜分散，尽量在滤纸底部，滤纸孔径过细，不易使沉淀过滤，在最终的结果上没有明显变化，因此每批样品应选用孔径一致的滤纸进行过滤。

2、提取时间

选取腐植酸钾、腐植酸钠、腐植酸铵、腐植酸复混肥、腐植酸有机肥五种不同类型样品为实验对象（因泥炭样品数量少，代表性差，在预实验过程中发现可溶性腐植酸碳含量过低，因此在本实验过程中不予考虑），考察沸水浴提取 0.25h、0.5h、1h、2h 对可溶性腐植酸碳含量测定的影响，实验结果见表 4。

表 4 不同提取时间可溶性腐植酸碳含量（%）

样品名称及编号	样品来源	矿源	提取时间			
			0.25h	0.5h	1h	2h
腐植酸钾（47）	黑龙江佳禾腐植酸公司	风化煤	16.6	18.2	18.0	18.30
腐植酸钾（109）	昌吉市天翔化工厂	褐煤	28.6	29.2	29.6	29.30
腐植酸钠（63）	昆明禾迪肥料公司	褐煤	25.6	29.4	29.3	29.3
腐植酸铵（42）	江西萍乡	风化煤	14.0	15.2	14.5	15.5
腐植酸复混肥（27）	新疆阿克苏佳禾肥业	风化煤	3.78	5.11	5.00	5.21
腐植酸有机肥（105）	陕西旱地龙渭南推广站	风化煤	7.60	8.50	8.60	8.42
平均碳含量%			16.03	17.60	17.50	17.67

在实验中发现沸水浴提取时间过短，严重影响样品的提取效率；随着沸水浴时间增加（0.5-1h 以后）可溶性腐植酸碳含量变化不大，提取时间变化对可溶性腐植酸碳含量影响较小，1h 和 0.5h 可溶性腐植酸碳含量相对相差是 0.57%，为了缩短检测时间，建议样品沸水浴提取时间以 0.5h 为宜。

3、酸化沉淀条件的优化

提取液中的腐植酸在酸性条件下沉淀，水洗沉淀后用 1%氢氧化钠溶解沉淀物。

选取腐植酸钾、腐植酸钠、腐植酸铵、腐植酸有机肥和复混肥为实验对象（因泥炭样品数量少，代表性差，在预实验过程中发现可溶性腐植酸碳含量过低，因此在本实验过程中不予考虑），考察 pH 值为 0、1、2 和 3 时酸化沉淀对可溶性腐植酸碳含量测定的影响，实验结果见表 5。

表 5 不同 pH 值酸化沉淀测定可溶性腐植酸碳含量

样品名称及编号	样品来源	矿源	不同 pH 值			
			pH=0	pH=1	pH=2	pH=3
腐植酸钾（47）	黑龙江佳禾腐植酸公司	风化煤	18.3	18.2	17.9	16.5
腐植酸钾（109）	昌吉市天翔化工厂	褐煤	29.0	29.2	29.3	29.4
腐植酸钠（63）	昆明禾迪肥料公司	褐煤	30.01	31.0	31.70	24.69
腐植酸铵（42）	江西萍乡	风化煤	15.95	15.2	15.10	14.79

腐植酸复混肥（27）	新疆阿克苏佳禾肥业	风化煤	8.60	8.70	8.67	7.36
腐植酸有机肥(105)	陕西旱地龙渭南推广站	风化煤	5.01	5.11	5.17	3.08
平均碳含量%			17.81	17.90	17.97	15.97

在实验中发现 pH 值变化直接影响可溶性腐植酸碳含量的测定，当 pH 值等于或大于 3 时可溶性腐植酸沉淀量明显减少，pH=1~2 酸化时沉淀现象最明显，pH=0 时沉淀现象虽然明显，但用酸量较大，pH 计调节准确性差，所以建议提取液调节到平均 pH=1 时酸沉淀为宜。

附件 3:

确定容量法测定矿物源可溶性腐植酸的适宜氧化条件的研究报告

1、酸的影响

在本方法中,提取出来的腐植酸在酸性条件下被重铬酸钾氧化成二氧化碳,在此过程中,通常是由强酸提供所需的酸性条件。实验室常用的强酸有硫酸、硝酸、盐酸等,盐酸由于含有氯离子,会消耗重铬酸钾,干扰测定,因而采用硝酸和硫酸作为提供酸性条件的酸来考察。采用相同样品分别加入硝酸和硫酸,再进行氧化。硫酸酸化的样品经计算后测得其可溶性腐植酸含量为 22.34%,而用硝酸酸化的样品测得其游离腐植酸含量为 10.56%,二者差别巨大。其原因是由于硝酸在反应中与有机碳发生反应使其变成二氧化碳而减少了重铬酸钾与腐植酸的反应。所以选择硫酸来提供氧化所需的酸性条件。

2、氧化方式优化

可溶性腐植酸含量测定是在硫酸溶液中,用重铬酸钾将可溶性腐植酸中的碳氧化成二氧化碳,通过硫酸亚铁铵溶液滴定,根据重铬酸钾消耗量计算可溶性腐植酸含量。所以重铬酸钾氧化可溶性腐植酸的条件也需要优化。试验步骤:肥料样品加入纯水 70mL 提取,中性滤纸过滤,收集滤液,滤液调节 pH 值至 1.0,静置 30min 后过滤,水洗涤沉淀,用稀碱液溶解沉淀,定容至 100mL,含量高用水可定容至 250mL。考察氧化还原条件对可溶性腐植酸测定结果的影响:比较 5mL 可溶性腐植酸提取液调 55℃ 蒸干后氧化(在锥形瓶中蒸干,在同一瓶内氧化及滴定)、5mL 可溶性腐植酸提取液直接在溶液中氧化滴定(湿法),通过以上试验结果确定合适的氧化条件,本实验选取了可溶性腐植酸含量较高的腐植酸钾(109)和腐植酸钠(63)为例,对氧化过程中干法和湿法进行了考证,结果见表 6。

表 6 不同氧化方式对可溶性腐植酸测定影响

样品名称及编号	样品矿源	样品产地	氧化方式	可溶性腐植酸含量(%)	反应时间 h
腐植酸钾(109)	褐煤	昌吉市天翔化工厂	蒸干	28.5	6h
			湿法	29.0	0.5 h
腐植酸钠(63)	褐煤	昆明禾迪肥料公司	蒸干	29.2	6h
			湿法	28.4	0.5 h

从表 6 结果可以发现,湿法氧化所得可溶性腐植酸含量较高,而且试验步骤更为简单快捷,所以确定氧化方式为溶液中直接氧化。

3、氧化时间

将腐植酸钾、腐植酸钠、腐植酸铵、腐植酸有机肥和复混肥（因泥炭样品数量少，代表性差，在预实验过程中发现可溶性腐植酸碳含量过低，因此在本实验过程中不予考虑）氧化 30min、45min、和 60min，分别测定其中可溶性腐植酸的含量，结果见表 7。

表 7 不同氧化时间下可溶性腐植酸碳的含量（%）

样品名称及编号	样品来源	矿源	氧化时间		
			30min	45min	60min
腐植酸钾（47）	黑龙江佳禾腐植酸公司	风化煤	18.2	18.3	18.2
腐植酸钾（109）	昌吉市天翔化工厂	褐煤	29.2	29.3	29.2
腐植酸钠（63）	昆明禾迪肥料公司	褐煤	29.4	29.2	29.3
腐植酸铵（42）	江西萍乡	风化煤	15.2	14.9	15.6
腐植酸复混肥（27）	新疆阿克苏佳禾肥业	风化煤	5.11	5.07	5.10
腐植酸有机肥（105）	陕西旱地龙公司（渭南推广站）	风化煤	8.50	8.48	8.58
平均碳含量%			17.60	17.54	17.66

表 7 的实验结果表明，在 30min~60min 氧化时间范围内，氧化时间对于可溶性腐植酸碳的含量没有明显影响，故选择 30min 作为氧化时间。

附件 4:

国内腐植酸生产企业考察情况及采样情况报告

在采样过程中已考察涉及全国 7 大区域 31 个省的企业 591 家，获得样品 247 个。采集的样品包括原料（风化煤、褐煤、泥炭）、肥料产品（固体、液体、膏体）。除西藏、香港、澳门外，所有省份都有样品代表，具有普遍性、广泛性和代表性，见表 8。

表8 考察企业数和采集样品数

样品来自地区	实地考察企业数	其他方式考察企业数	搜集样品数 (肥料+原料)	未采集省区
东北地区	25	85	51	-
华北地区	15	93	34	-
华东地区	20	76	46	-
华中地区	12	41	16	-
华南地区	9	38	14	香港、澳门
西北地区	18	77	45	-
西南地区	17	65	41	西藏
小计	116	475	247	-
总计		591		

项目组通过实地考察、各种类型展会和交流会、电话咨询、全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会腐植酸肥料工作组成员或成员单位搜集等多种方式，根据代表性原则，侧重全国原料主产区和主要企业的原料、产品进行采样。以下是已采集到的样品的具体情况：

表 9 各地区采集样品汇总

地区	腐植酸类肥料样品			原料样品			合计
	固体	液体	膏体	风化煤	褐煤	泥炭	
东北地区	26	5	2	8	3	7	51
华北地区	10	3	0	12	6	3	34
华东地区	35	2	0	5	1	3	46
华中地区	12	2	0	1	0	1	16
华南地区	11	2	0	1	0	0	14
西北地区	23	4	0	11	5	2	45
西南地区	26	3	3	3	3	3	41
合计	143	21	5	41	18	19	247

调查结果显示，腐植酸原料及生产企业在我国分布广泛，风化煤原料中腐植酸含量一般在 30%—70%，最高可达 80%；泥炭腐植酸含量一般在 30%—40%，最高可达 50%—60%；

褐煤腐植酸含量一般在 40%以上。大多数企业以风化煤为主要原料。结合上述信息，对采集样本进行遴选，试验用样本信息见表 10。

表 10 试验用样本信息

样品 编号	样品名称	矿源	生产企业名称
1	风化煤原粉	风化煤	新疆哈密
2	泥炭粉	泥炭	辽宁清原
3	普天腐肥	风化煤	辽宁普天科技有限公司
4	普天液体肥	风化煤	辽宁普天科技有限公司
5	普天膏体肥	风化煤	辽宁普天科技有限公司
6	山西腐铵原粉	风化煤	稷山县兴乡腐植酸肥业开发有限公司
7	山西浓缩腐铵	风化煤	稷山县兴乡腐植酸肥业开发有限公司
8	山东双宝	复合型腐植酸	山东宝源生物科技有限公司
9	山西腐铵-01	复合型腐植酸	稷山县兴乡腐植酸肥业开发有限公司
10	新疆腐钾-03	风化煤	新疆惠邦生态农业有限公司
11	新疆腐钠-04	风化煤	吐鲁番市真忠田腐植酸有机肥厂
12	吉林泥炭	泥炭	长春赛氏泥炭科技有限公司
13	粉剂硝基腐植酸	风化煤	山东创新科技股份公司
14	五丰腐植酸肥	风化煤	大连五丰腐植酸公司
15	九州含腐植酸肥料		山东九州生物技术开发有限公司
16	包裹型 VHA（15%HA）	风化煤	内蒙古永业生物科技有限公司
17	包裹型 VHA（5%HA）	风化煤	内蒙古永业生物科技有限公司
18	腐植酸肥	褐煤	贵州绿大地肥业有限公司
19	腐植酸肥	风化煤	辽宁普天科技有限公司
20	容大丰 I 型膏肥	褐煤	云南容大生物化工有限公司
21	容大丰 II 型膏肥	褐煤	云南容大生物化工有限公司
22	容大丰 III 型膏肥	褐煤	云南容大生物化工有限公司
23	腐植酸原样	风化煤	辽宁省阜新市鑫鹏生物工程有限公司
24	腐植酸有机肥	风化煤	辽宁省阜新市鑫鹏生物工程有限公司
25	腐植酸钠	风化煤	辽宁省阜新市鑫鹏生物工程有限公司
26	腐植酸有机无机肥	风化煤	河南省商丘市绿农生化肥料厂
27	腐植酸复混肥	风化煤	新疆阿克苏佳禾肥业
28	腐植酸原粉	风化煤	新疆阿克苏佳禾肥业
29	腐植酸钾	风化煤	长沙稻尔化工有限公司
30	腐植酸钠	风化煤	长沙稻尔化工有限公司
31	腐植酸	风化煤	长沙稻尔化工有限公司
32	黄腐植酸钠 2 号	风化煤	武川鸣乐煤化有限公司
33	纯天然风化煤 3 号	风化煤	武川鸣乐煤化有限公司
34	谷玛特（瓶装）	不明	青岛首林有机肥料科技有限公司
35	谷玛特（瓶装）	不明	青岛首林有机肥料科技有限公司
36	固体泥炭腐植酸肥	泥炭	沈阳农业科学院
37	液体泥炭腐植酸肥料	泥炭	沈阳农业科学院
38	腐植酸钾	风化煤	宁夏石嘴山
39	腐植酸钠	风化煤	宁夏石嘴山
40	泥炭 2 号	泥炭	辽宁东港

41	玉米泥炭肥	泥炭	辽宁东港
42	腐植酸铵	风化煤	江西萍乡
43	腐植酸颗粒	风化煤	辽宁阜新
44	风化煤粉	风化煤	辽宁阜新
45	腐植酸钠	风化煤	黑龙江佳禾腐植酸公司
46	可溶性腐植酸肥	风化煤	黑龙江佳禾腐植酸公司
47	腐植酸钾	风化煤	黑龙江佳禾腐植酸公司
48	腐植酸	风化煤	新疆双龙腐植酸有限公司
49	腐植酸样品	风化煤	大兴安岭塔河
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏生物工程有限公司
51	有机无机复混肥	黄腐酸	天背煤化集团
52	风化煤	风化煤	贵州天地福肥业
53	腐植酸钠	风化煤	鞍山市三微科技有限公司
54	腐植酸粉	风化煤	鞍山市三微科技有限公司
55	腐植酸钠	风化煤	贵州绿大地肥业公司
56	腐植酸颗粒出口	褐煤	贵州绿大地肥业公司
57	腐植酸原矿	褐煤	贵州绿大地肥业公司
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地肥业公司
59	腐植酸颗粒肥	褐煤	贵州绿大地肥业公司
60	腐植酸	风化煤	内蒙古乌海化工
61	风化煤	风化煤	贵州金大地肥业公司
62	腐植酸铁多元肥	褐煤	贵州都匀天地福肥业公司
63	腐植酸钠	褐煤	昆明禾迪肥料公司
64	黄腐酸钾	褐煤	昆明禾迪肥料公司
65	复混肥	复合型生物腐植酸	贵州金大地肥业公司
66	发酵料（中层）	复合型生物腐植酸	贵州金大地肥业公司
67	泥炭	泥炭	贵州金大地肥业公司
68	奇点 K 钾	复合型腐植酸	诺施富（潍坊）农化有限公司
69	腐植酸复混肥	风化煤	辽宁金秋肥业有限公司
70	含腐植酸水溶性肥料	复合型腐植酸	鞍山市三微科技有限公司
71	掘金（瓶装）	褐煤	昆明禾迪肥料公司
72	掘金（袋装）	褐煤	昆明禾迪肥料公司
73	腐植酸有机膏肥（春萌）	褐煤	云南容大生物化工有限公司
74	腐植酸有机膏肥（夏生）	褐煤	云南容大生物化工有限公司
75	腐植酸有机膏肥（秋实）	褐煤	云南容大生物化工有限公司
76	发酵料（下层）	复合型腐植酸	贵州金大地肥业
77	发酵料（上层）	复合型腐植酸	贵州金大地肥业
78	腐植酸钾	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河
80	泥炭	泥炭	齐齐哈尔福尔绥化
81	腐植酸粉	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河
82	泥炭	泥炭	北京赛世科技公司
83	风化煤	风化煤	贵州金大地肥业公司
84	褐煤	褐煤	昆明邦图科贸有限公司
85	褐煤	褐煤	昆明邦图科贸有限公司

86	泥炭	泥炭	贵州金大地肥业公司
87	风化煤	风化煤	河北香河碧河肥料公司
88	泥炭	泥炭	辽宁彰武亿佳公司
89	风化煤	风化煤	山西美邦大富农科技公司
90	风化煤	风化煤	山西凯利丰公司
91	泥炭	泥炭	辽宁清原
92	硝基腐植酸	山西风化煤	山东创新科技股份公司
93	黄腐植酸原煤 2 号	风化煤	山东创新科技股份公司
94	腐植酸钾	风化煤	山东创新科技股份公司
95	褐煤	褐煤	黑龙江佳禾腐植酸公司
96	风化煤	风化煤	河北绿风肥业共公司
97	腐植酸粉	风化煤	山东传田氏生物科技公司
98	腐植酸钠	风化煤	山东创新科技股份公司
99	硝基腐植酸	褐煤	黑龙江省汤原县鹤立化工厂
100	腐植酸钠	褐煤	黑龙江省汤原县鹤立化工厂
101	腐植酸	褐煤	黑龙江省汤原县鹤立化工厂
102	腐植酸钾	褐煤	黑龙江省汤原县鹤立化工厂
103	腐植酸铵	褐煤	黑龙江省汤原县鹤立化工厂
104	腐植酸膏肥	泥炭	青岛首林有机肥料科技有限公司
105	腐植酸精制有机肥	风化煤	陕西旱地龙抗旱产品渭南推广站
106	腐植酸（南山）70%	褐煤	昌吉市天翔化工厂
107	腐植酸（阜康）70%	褐煤	昌吉市天翔化工厂
108	腐植酸钠	褐煤	昌吉市天翔化工厂
109	腐植酸钾	褐煤	昌吉市天翔化工厂
110	腐植酸（阜康）80%	褐煤	昌吉市天翔化工厂
111	腐植酸尿素	风化煤	新疆双龙腐植酸有限公司
112	含腐植酸复合肥	风化煤	河北绿风肥业公司
113	腐植酸粉	褐煤	山东嘉丰农化公司
114	黄腐植酸原煤 1 号	风化煤	山东创新科技股份有限公司
115	腐植酸原料型 HA $\geq$ 63%	风化煤	河南心连心化肥有限公司
116	生物有机肥	风化煤	新疆奎屯巨康肥业有限公司
117	腐植酸复合肥	风化煤	河南心连心化肥有限公司
118	含腐植酸粒状产品	风化煤	山东传田氏生物科技
119	泥炭	泥炭	黑龙江佳禾腐植酸公司
120	黄腐酸钾	褐煤	黑龙江佳禾腐植酸公司
121	济农三宝（液体）	风化煤	陕西鼎天济农腐植酸制品有限公司
122	风化煤（内蒙乌海）	风化煤	陕西鼎天济农腐植酸制品有限公司
123	腐植酸钾	风化煤	陕西鼎天济农腐植酸制品有限公司
124	腐植酸原粉	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂
125	硝基腐植酸	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂
126	腐植酸钾	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂
127	硝基腐植酸钠	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂
128	腐植酸原样	褐煤	云南恒通泰腐植酸公司
129	腐植酸样品	褐煤	扎鲁特旗源丰腐植酸厂
130	颗粒腐植酸钠	褐煤	扎鲁特旗宏升腐植酸厂
131	腐植酸原样	褐煤	扎鲁特旗宏升腐植酸厂
132	粉末腐植酸钠	褐煤	扎鲁特旗宏升腐植酸厂

133	腐植酸原粉	风化煤	宁夏慧林科技公司
134	腐植酸原粉	风化煤	新疆汇通旱地龙腐植酸有限公司
135	腐植酸样品	风化煤	鸡西北方肥业有限公司
136	风化煤	风化煤	明阳腐植酸厂（乌海）
137	腐植酸钠	风化煤	明阳腐植酸厂（乌海）
138	泥炭	泥炭	黑龙江桦美泥炭有限公司
139	腐植酸复混肥	不详	烟台作物营养有限公司

因本项标准制定研究工作时矿物源腐植酸检测方法，因此采集的非矿物源生物质腐植酸、黄腐酸肥料样品及有机肥料样品没有列入研究样品中。