

矿物源黄腐酸的测定

试验数据报告

《矿物源黄腐酸的测定》标准是由中国石油和化学工业联合会提出，全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口，由辽宁普天科技有限公司、沈阳农业大学、山东创新腐植酸科技股份有限公司负责起草，标准编号为20112099-T-606。随着腐植酸肥料及相关产业的快速发展，建立黄腐酸的统一分析标准，将会起到重要的推动作用。由于腐植酸类肥料具有提高作物产量，改善作物品质、改良土壤等作用，因此，国家对腐植酸类肥料非常重视，将腐植酸类列为国家正式肥料。目前，我国只制定了煤炭等原料中总腐植酸及游离腐植酸的检测标准，尚无肥料中黄腐酸含量的检测标准，目前国际上也无相应检测标准，所以这方面的工作亟待开展。

1、标准的主要研究内容

1.1 黄腐酸的定义

黄腐酸（fulvic acid），又称富里酸，是腐殖物质中分子量较小，能溶于碱液也能溶于酸和水的有机弱酸混合物，稀溶液呈黄色或棕黄色。黄腐酸有较强的生物活性，在农业、工业、食品及医药方面都有广泛的用途。黄腐酸广泛存在于泥炭、褐煤、风化煤中，其主要元素组成为碳、氢、氧、氮和硫。但随产地不同其主要元素的含量会略有变化。

目前，我国只制定了含腐植酸原料中总腐植酸及游离腐植酸的检测标准，尚无肥料中黄腐酸含量的检测标准，目前国际上也无肥料中黄腐酸检测方法标准。

根据国际上多数国家及国际土壤和植物营养学科均将腐殖质中的溶于碱而不溶于酸和水的组分称为腐植酸（土壤学称为胡敏酸），将溶于碱也溶于酸和水的组分称为黄腐酸（土壤学称为富里酸）这一定义概念，本标准确定了矿物源黄腐酸的提取分离方法。事实上，腐植酸与黄腐酸在分子量、结构特征、溶解性、生物活性、抗絮凝性及应用范围和价值方面存在明显差异，分类为两种不同有机酸，对确定检测方法，指导腐植酸和黄腐酸的科学开发应用，以及分析方法标准的统一并与国际接轨，具有重要意义。

1.2 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。而黄腐酸测定中也采用碳系数,多数单位采用的碳系数为 0.50,也有采用 0.45,个别单位确定碳系数为 0.3,使黄腐酸计算值高于有机质测定值。

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黄腐酸的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,本标准采用黄腐酸碳含量表示测定样品中黄腐酸的含量。

1.3 黄腐酸提取条件考察

根据腐植酸与黄腐酸的理化性质,本标准对固体试样采用稀碱溶液提取,液体试样用水提取,提取过程中考察了不同提取溶剂、提取温度、提取时间、取样量等影响因素,确定最佳的提取条件。

1.4 腐植酸与黄腐酸分离条件考察

目前国内测定肥料中腐植酸含量的方法中,采用稀碱溶液提取后加定量盐酸沉淀腐植酸,从而达到分离腐植酸和黄腐酸的目的,但由于腐植酸肥料来源不同,其酸析沉淀腐植酸时控制的 pH 条件并不统一,低者 pH 为 1.0,高者 pH 为 3,需通过试验研究确定最佳的分离条件。

1.5 金属因素影响

在测定腐植酸含量的标准中,在提取和分离的过程中腐植酸中的金属被置换出去,几乎不用考虑金属影响。但在黄腐酸的检测中金属和非金属都进入黄腐酸液体中,经验证对检测结果有很大影响,因此在黄腐酸处理过程中要考虑金属影响,同时肥料中有可能有大量的氯离子存在参与氧化反应,因此必须在结果中去除。关于金属的影响沈阳农业大学、和辽宁普天科技分别作了验证研究,由普天科技提出了解决方法,并发表了相关论文。

1.6 氧化条件影响

采用容量法测定矿物源黄腐酸的含量时，采用稀碱溶液提取后，酸析沉淀腐植酸，然后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黄腐酸含量。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，我国腐植酸产业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、河北、江苏、浙江、内蒙、贵州、云南、河南、山西、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、北京澳佳肥业有限公司、山东创新腐植酸科技股份公司、青岛海洋大学腐植酸厂、山东泉林嘉有肥料有限公司、河南心连

心化肥公司、北京嘉博文生物科技有限公司、内蒙永业生物科技有限公司、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腐植酸钠行业标准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：确定提取矿物源黄腐酸最佳条件的研究报告

附件 3：确定分离矿物源中腐植酸和黄腐酸适宜 pH 的研究报告

附件 4：确定去除矿物源黄腐酸提取液中金属离子最佳条件的试验研究报告

附件 5：氯离子对测定黄腐酸结果的影响的研究报告

附件 6：确定容量法测定矿物源黄腐酸的适宜氧化条件的研究报告

附件 7：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	1.54
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	1.45
94	风化煤	山东创新	0.85	56.74	0.18
122	风化煤	陕西鼎天济农腐植酸制品	1.17	58.43	3.16
133	风化煤	宁夏慧林科技公司	1.25	57.64	1.77
90	风化煤	山西凯利丰	1.5	58.06	2.51
124	风化煤	江西萍乡市三叶唐化工厂	0.81	52.56	-7.20
134	风化煤	新疆汇通旱地龙腐植酸有限公司	1.61	55.72	-1.62
	平均碳含量			56.64	
80	泥炭	齐齐哈尔富尔绥化	4.07	52.88	-0.32
82	泥炭	北京赛世	3.31	52.99	-0.11
86	泥炭	贵州金大地肥业	1.37	54.44	2.62
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	0.64
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	3.55
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	5.50
113	褐煤	山东嘉丰农化	1.4	57.9	3.71
95	褐煤	黑龙江佳禾	1.4	53.62	-3.96
85	褐煤	昆明邦图科贸有限公司	1.92	56.64	1.45
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	3.22
	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	0.6	0.72	0.57	0.51	0.	0.6
	6				62	2
相对误差%	6.4	16.1	-8.06	-17.7	0	
	5	3		4		
褐煤碳系数	0.6	0.73	0.48	0.50	0.	0.5
	3				58	8
相对误差%	8.6	25.8	-17.2	-13.7	0	
	2	6	4	9		
泥炭碳系数	0.4	0.44	0.47	0.41	0.	0.4
	2				45	4
相对误差%	-4.5	0	6.82	-6.82	2.	
	5				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:

确定提取矿物源黄腐酸最佳条件的研究报告

1、提取溶剂的选择

根据黄腐酸的理化性质及现有测定腐植酸标准中使用的提取溶剂,本试验对固体试样分别选择 1%氢氧化钠水溶液、1.5%焦磷酸钠碱溶液、1%氢氧化钠、0.5%碳酸钠混合溶液、2.5% H_2SO_4 、水等 5 种提取溶剂进行提取效率比较。分别以泥炭、风化煤、褐煤三种原料为样品,在相同试验条件下,进行氧化还原滴定,测定黄腐酸的碳含量。其中以纯水为提取溶剂的黄腐酸测定结果最低,有部分黄腐酸未被提取出来,所以不适合作为原料样品中黄腐酸的提取溶液。而硫酸提取液中金属离子提取量最大,会影响黄腐酸测定结果,误差较大。其它 3 种提取溶剂进行黄腐酸提取,在氧化还原滴定时,以 1.5%焦磷酸钠碱溶液所消耗的硫酸亚铁铵滴定溶液的体积最小,测得的黄腐酸含量最低。因此,1%氢氧化钠溶液或 1%氢氧化钠/0.5%碳酸钠混合溶液黄腐酸提取率较高。根据试验结果,确定固体试样采用 1%氢氧化钠为提取溶剂,液体试样以水为提取溶剂。

1.1 提取溶液中金属离子含量

1.1.1 黄腐酸提取液中金属离子含量

以上 3 种溶剂提取的样品中既含有黄腐酸,同时也会提取出部分金属离子,而金属离子的存在是否会影响氧化还原滴定时的结果,鉴于此,在试验中采用 Agilent 7500a 电感耦合等离子质谱仪考察了黄腐酸提取液中几种金属离子含量,见表 1。从表 1 可见在泥炭、褐煤、风化煤及肥料中主要含有的金属离子为铁、镁、钙,其它金属离子含量很小,对氧化还原时的滴定结果影响可以忽略。所以主要二价铁离子影响氧化还原时的滴定结果,而通过 Agilent 7500a 电感耦合等离子质谱仪测定的铁离子既包含二价,同时也包含了三价铁离子含量,而三价铁离子对滴定结果影响不大。

表 1 不同溶剂提取黄腐酸中金属离子含量比较

金属离子	含量 (ug/mL)			含量 (ng/mL)			
	铁	镁	钙	铜	锌	镍	锰
泥炭 1#-1	9.901	2.099	16.14	37.17	25.25	49.37	114.9
泥炭 1#-2	10.35	2.022	15.66	52.73	28.24	51.04	113.1
泥炭 1#-3	14.39	2.749	17.99	53.61	21.52	49.45	173.9
风化煤-1	0.599	2.089	34.06	34.42	60.66	38.25	64.19
风化煤-2	1.245	2.252	36.35	58.4	151.3	83.93	77.89

风化煤-3	3.323	2.101	33.08	49.62	70.74	30.48	68.57
泥炭 2#-1	2.082	0.5044	12.61	49.71	25.44	18.08	43.58
泥炭 2#-2	2.732	1.338	20.53	64.53	30.97	24.39	61.98
泥炭 2#-3	1.764	0.4645	9.951	68.52	32.43	23.59	14.47
褐煤-1	1.98	0.387	5.657	55.88	54.15	36.28	13.26
褐煤-2	1.884	0.659	7.752	61.94	75.65	32.41	15.73
褐煤-3	1.933	0.508	5.533	71.2	76.31	27.61	14.22
腐植酸颗粒肥	9.46	1.299	12.13	182	66.18	15.82	13.4
含铁多元肥	10.48	20.06	164.9	106.2	2849.0	59.53	583.5
有机肥 1#	1.487	0.574	9.956	78.66	42.03	13.31	31.73
有机肥 2#	2.19	4.736	32.55	66.52	67.62	10.01	276.5
复混肥 1#	0.172	0.26	1.811	75.17	74.16	1.692	12.9
复混肥 2#	0.502	0.697	4.681	66.07	64.0	1.461	5.17

附：-1 为 1%氢氧化钠水溶液提取、-2 为 1%氢氧化钠/0.5%碳酸钠混合溶液提取，-3 为 1.5%焦磷酸钠碱溶液提取。肥料样品为 1.5%焦磷酸钠碱溶液提取。

采用容量法测定腐植酸肥料中黄腐酸含量时，如样品中存在低价金属离子，如铁离子、锰离子等，在重铬酸钾氧化黄腐酸过程中也参与氧化还原反应，所以如果样品中存在低价金属离子会影响测定结果。为消除低价金属离子对黄腐酸测定结果的影响，文献方法是将待测样品在空气中放置一段时间，使低价金属离子氧化成高价离子，从而避免影响测定结果。

本试验为考察金属离子对黄腐酸含量测定结果的影响，在试验中向待测液中定量的加入了几种常见二价金属离子：铁、镁、钙、铜、锌、镍、镁，考察金属离子加入后对测定结果的影响。试验中发现，二价铁离子在添加浓度 0.1%以上即会影响测定结果，使黄腐酸测定值偏高，而现有黄腐酸提取液中铁离子的浓度有很多高于该添加浓度，所以会影响测定结果，试验中要考虑如何去除金属离子影响。

1.1.2 添加金属离子对测定结果影响试验

（1）无机盐中化学元素对容量法测定碳含量影响

将无机盐硫酸亚铁分别配制为 $w=0.1\%$ 、 0.2% 、 0.3% 溶液，硫酸锰和硫酸镁分别配制为 $w=0.5\%$ 、 1% 、 1.5% 溶液，并用重铬酸钾容量法测定它们的折合碳含量，具体结果见表 2。

表 2 无机盐溶液中化学元素对容量法测定碳含量影响数据

掺杂无机盐种类					
MgSO ₄		MnSO ₄		FeSO ₄	
掺杂浓度(%)	折合碳含量 (mg/100mL)	掺杂浓度(%)	折合碳含量 (mg/100mL)	掺杂浓(%)	折合碳含量 (mg/100mL)
0.5	0	0.5	1.4	0.1	1.9
1	0	1	2.8	0.2	3.8
1.5	0	1.5	4.2	0.3	5.6

表 2 是容量法测定化学元素对溶液中碳含量测定影响的数据表,从表 2 中数据分析可知,非变价二价金属元素对碳含量的测定没有影响; Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等还原态变价金属元素由于在氧化过程消耗了氧化剂,影响最终碳含量的测定结果,使测定结果偏大,并且其影响与金属离子含量成正相关关系。

(2) 金属元素加入对黄腐酸碳含量测定影响

表 3 试验原料表

编号	样品地点	样品区域	样品种类
1	齐齐哈尔塔河	东北	褐煤
2	贵州绿大地	西南	褐煤
3	黑龙江佳禾	东北	褐煤
4	昌吉市天翔化工厂	西北	褐煤

将上述硫酸盐溶液分别利用表 3 样品 1、2、3、4 提取的黄腐酸溶液 (FA) 稀释至如下浓度: FA—MgSO₄ (w=1%)、FA—FeSO₄ (w=0.2%)、FA—MnSO₄ (w=1%), 直接用容量法分析, 据此计算碳含量如表 4 所示。

表 4 无机盐加入法对黄腐酸碳含量分析测定数据

FA-无机盐 溶液	1		2		3		4	
	C _{ar} (mg/ 100mL)	增减(%)	C _{ar} (mg/ 100mL)	增减 (%)	C _{ar} (mg/ 100mL)	增减 (%)	C _{ar} (mg/ /100m)	增减(%)
FA 标准液	9.94	--	0.67	--	6.83	--	3.28	--

FA-MgSO ₄	7.73	-22.23	0.58	-13.43	5.20	-23.87	3.08	-6.10
FA-MnSO ₄	17.00	71.03	1.68	150.7 5	12.85	88.14	8.94	172.56
FA-FeSO ₄	18.44	85.51	5.97	791.0 4	13.11	91.95	9.65	193.20

注：表中数据为 3 次平行测定结果平均值，C_{ar} 为碳含量，“--” 为无增减。

从表 4 可知，与黄腐酸标准液碳含量相比较，加入镁离子使碳含量明显降低，4 个样品碳含量降低的幅度为 6.10%—23.87%。这是由于黄腐酸与镁离子形成络合物，抑制了碳完全氧化；锰离子、铁离子等变价化学元素的加入，使碳含量明显增加；硫酸锰加入后，与原样对照相比，1 号样品的增幅最小，为 71.038%，4 号样品的增幅最大，为 172.56%；加入硫酸亚铁后，与原样对照相比，1 号样品的增幅最小，为 85.49%，2 号样品增幅最大，为 791.04%；这是由于变价化学元素消耗了重铬酸钾氧化剂，使碳含量明显增加。

容量法测定黄腐酸碳含量过程中，如果样品中含有非变价二价金属离子及变价金属元素都会使碳含量结果存在误差。

2、提取时间优化

以 1%氢氧化钠为提取溶剂在沸水浴中提取肥料样品中的黄腐酸，考察了提取时间对测定结果的影响。试验发现，分别在 0.5h, 1h, 2h 的提取时间内提取泥炭及风化煤中的黄腐酸，在提取时间达到 30min 时基本可以将黄腐酸完全提取出来，再延长提取时间对提取含量影响不大，因此从提取效率及提取速度考虑，提取时间确定为 30min。

3、取样量优化

分别考察了取样量为 0.2g, 0.4g, 0.6g 的泥炭及风化煤样品，提取溶剂为 70mL，在相同提取时间下，发现褐煤称样量为 0.2g 时测定结果重现性最好，故取样量优化为 0.2g，结果见表 5。

调碱提取液 pH=12.5，酸化沉淀腐植酸的 pH=2.0，确定褐煤、风化煤及泥炭称样量，试验结果如表 5，其中 731 为云南泥炭样品，730 为云南昭通褐煤样品。

表 5 不同称样量样品腐植酸含量（%）

样品编号	样品名称	0.2g 称样量	0.4g 称样量	0.6g 称样量
731	泥炭	34.08	35.07	34.71
730	褐煤	31.32	31.46	31.52

根据表 5 试验结果，褐煤及风化煤原料样品，采用容量法检测时，称样量可确定为 0.2g；泥炭称样量可确定为 0.5g。进一步增加称样量，70mL 提取溶剂不足以将所有腐植酸全部提取出来，而黄腐酸是在提取液经酸析沉淀腐植酸后收集滤液，再进行黄腐酸测定，所以如称样量增大，黄腐酸势必也不能完全提取出来，从而影响黄腐酸的测定结果，所以确定褐煤及风化煤样品称样量为 0.2g；泥炭称样量为 0.5g。

4、提取温度优化

目前现有腐植酸肥料测定标准中，都在沸水浴中提取，本标准制定中，考察了提取温度对待测肥料样品中黄腐酸提取效率的影响，分别在室温 25℃、50℃、70℃、100℃ 水浴中提取腐植酸铵 50#，腐植酸钾 58#，腐植酸钠 79# 肥料中黄腐酸。试验步骤：样品 + 1% 氢氧化钠 70mL 提取（考察提取时温度影响），中性滤纸过滤，收集滤液及洗脱液（洗涤 2 次，每次 10mL），酸析沉淀去除腐植酸（用 2.0mol/L 硫酸溶液调 pH 调到 1.0，然后静置 1 小时，过滤，洗涤沉淀），滤液及洗脱液用水定容至 250mL，从中取出 50mL 加入 7.5mL Na₃PO₄ 溶液，并加入 1% 的 NaOH 溶液调节 pH 为 8 左右，过滤，洗涤沉淀，定容至 100mL；再取出 5mL 进行容量法滴定。

根据所测黄腐酸含量确定最佳提取温度，测定结果见表 6。由表 6 结果可以发现在沸水浴中提取的黄腐酸含量最高，因此确定最佳提取温度为沸水浴。

表 6 不同提取温度对黄腐酸提取效果影响

样品编号	样品名称	矿源	产地	提取温度（℃）	黄腐酸含量（%）
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	25	2.11
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	50	2.55
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	70	2.48
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	100	3.23
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	25	0.53
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	50	0.68
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	70	0.75
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	100	0.75
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河	25	1.28
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔	50	1.13

			河		
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔 河	70	1.43
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔 河	100	1.73

附件 3:

确定分离矿物源中腐植酸和黄腐酸适宜 pH 的研究报告

在腐植酸研究中，由于多年来腐植酸的化学结构尚未确定，所以对腐植酸的定义以及分类也是长久以来都未能解决的问题之一。有专家认为对腐植酸的定义应从其分级角度进行，而在这其中又交叉有应用方面的考虑，比如棕、黑腐植酸与富里酸/黄腐酸（分级）、游离腐植酸与总腐植酸（应用，有效和总量）、水溶性腐植酸与可溶性腐植酸（溶解性角度考虑）。

另外，对于黄腐酸是否应包括在腐植酸中争议也很大。对于黄腐酸，我们认为它应当与其它种类的腐植酸区别，所以在方法研究中花费了大量的精力去寻找黄腐酸与棕、黑腐植酸的分级条件，针对酸碱度（pH 值）、沉淀过程、洗脱曲线等做了大量研究。

腐植酸和黄腐酸的分离条件是制定黄腐酸标准的重点，要在 pH=-0.3、0、1、2、3 验证最佳的分离 pH 条件，同一样品以腐植酸含量最高为最优，不同种类，不同来源以出现最高几率为最优，最后统计出适用性广的为最佳条件。

在此方面沈阳农业大学、辽宁普天科技、新疆双龙都做了相应验证，初步确立了分界点。

一、关于游离腐植酸与黄腐酸提取及分离条件

无论是矿物源腐植酸类肥料还是矿物源腐植酸原料，最终都将进行活化变成腐植酸和黄腐酸盐才能进行酸化分离，所以原料和肥料的腐植酸和黄腐酸的提取条件和酸化分离条件和方法应该是相同的，从第一部分可知提取黄腐酸采用 1%氢氧化钠溶液为宜，所以提取条件和游离腐植酸提取条件一致。由于在分离过程中腐植酸经过沉淀洗涤，使其杂质含量很低，因此在容量法检测中影响因素很少，因此用腐植酸的含量来表示分离条件的适宜性。

1、提取游离腐植酸的适宜 pH 条件试验

1.1 pH=1 容量法测量腐植酸原料游离腐植酸含量 (%)

表 1 风化煤中游离腐植酸含量（pH=1）(%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
718	新疆阜康	68.61	68.22	66.28	64.15	53.72
716	新疆木垒	40.11	49.42	48.20	39.64	29.34
740	内蒙	36.50	36.44	38.39	36.65	31.76
739	山西	44.08	44.21	44.74	42.80	27.89
682	贵州	36.25	38.57	35.55	31.17	26.62
平均数据		45.11	47.37	46.63	42.88	33.87

表 2 褐煤中游离腐植酸含量(pH=1)(%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
680	昆明	45.02	46.86	34.80	28.36	11.40
681	黑龙江	49.38	51.43	47.81	47.81	26.37
730	云南昭通	42.66	39.57	27.31	8.37	3.88
平均数据		45.69	45.95	36.64	28.13	13.88

表 3 泥炭游离腐植酸含量 (pH=1) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
683	贵州	8.92	5.97	4.61	2.90	不沉
686	辽宁	15.68	14.85	12.04	6.79	3.81
731	云南	46.17	37.94	37.07	23.16	21.01
平均数据		23.59	19.59	17.91	10.95	8.27

1.2 pH=1.5 容量法测定腐植酸原料中游离腐植酸

表 4 风化煤中容量法检测数据 (pH=1.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
718	新疆阜康	68.18	70.85	66.55	63.35	53.09
716	新疆木垒	39.58	48.92	48.70	39.14	28.33
740	内蒙	35.80	36.71	38.38	37.19	30.84
739	山西	42.79	43.38	44.46	42.81	29.11
682	贵州	35.43	37.20	34.46	31.18	25.76
平均数据		44.36	47.41	46.63	42.73	33.43

表 5 褐煤中容量法检测数据 (pH=1.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
680	昆明	45.03	46.86	37.68	27.91	11.94
681	黑龙江	48.54	50.31	47.81	48.06	25.84
730	昭通	42.39	41.29	27.03	8.10	3.88
平均数据		45.32	46.15	37.51	28.02	13.74

表 6 泥炭游离腐植酸含量 (pH=1.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
683	贵州	9.42	5.57	4.64	3.06	—
686	辽宁	15.69	15.64	12.04	7.10	3.84
731	云南	47.43	38.18	35.79	23.39	20.33
平均数据		24.18	19.80	17.49	11.39	8.06

1.3 pH=2 容量法测定腐植酸原料中游离腐植酸

表 7 风化煤中游离腐植酸含量 (pH=2) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
718	新疆阜康	69.51	69.01	67.47	64.67	52.94
716	新疆木垒	40.12	49.41	49.20	38.79	27.40
740	内蒙	34.19	35.92	36.53	35.57	31.87
739	山西	42.11	43.38	44.20	42.54	28.84
682	贵州	36.24	38.02	32.87	31.73	21.87
平均数据		44.43	47.15	46.05	42.66	32.58

表 8 褐煤中容量法检测数据 (pH=2) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
680	昆明	45.66	45.72	36.21	25.90	7.76
681	黑龙江	47.80	50.05	45.99	46.76	24.51
730	昭通	42.75	41.07	30.34	7.56	2.49
平均数据		44.74	45.61	37.51	26.74	11.59

表 9 泥炭游离腐植酸含量 (pH=2) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
683	贵州	8.61	6.50	3.51	2.24	—
686	辽宁	17.80	15.64	12.51	6.53	4.59
731	云南	47.69	36.58	34.67	23.95	20.17
平均数据		24.70	19.57	16.90	10.91	8.25

1.4 pH=2.5 容量法测定腐植酸原料中游离腐植酸

表 10 风化煤中游离腐植酸含量 (pH=2.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
718	新疆阜康	67.65	67.90	64.95	64.17	53.98
716	新疆木垒	39.85	49.17	47.69	37.29	18.55
740	内蒙	32.84	35.91	36.32	36.38	31.32
739	山西	42.44	43.11	45.83	43.07	28.31
682	贵州	34.88	1.37	0	2.43	1.49
平均数据		43.53	39.49	38.96	36.67	26.73

表 11 褐煤中容量法检测数据 (pH=2.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
680	昆明	43.18	37.62	30.77	12.05	0

681	黑龙江	45.00	48.56	44.33	44.83	3.73
730	昭通	40.75	37.39	26.55	2.16	0
平均数据		44.74	45.61	33.88	19.68	1.24

表 12 泥炭游离腐植酸含量 (pH=2.5) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
686	辽宁	17.68	15.03	11.73	6.72	4.31
731	云南	47.40	37.04	34.29	23.80	20.70
平均数据		32.54	26.02	23.01	15.26	12.51

1.5 pH=3 容量法测定腐植酸原料中游离腐植酸

表 13 风化煤中游离腐植酸含量 (pH=3) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
718	新疆阜康	68.18	67.00	66.01	64.40	54.24
716	新疆木垒	38.53	48.40	0	0	3.20
740	内蒙	32.30	36.97	37.39	37.46	0
739	山西	41.89	42.55	45.56	42.26	28.03
682	贵州	32.99	1.37	0	0	0
平均数据		42.78	39.26	29.79	28.82	17.09

表 14 褐煤中容量法检测数据 (pH=3) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 PH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
680	昆明	41.19	10.24	0	0	0
681	黑龙江	45.49	43.23	25.81	10.46	0
730	昭通	36.45	2.84	0	0	0
平均数据		41.04	18.77	8.60	3.49	0

表 15 泥炭游离腐植酸含量 (pH=3) (%)

样品 编号	样品 地点	提取液 pH				
		70mL 碱液	13.0	12.5	12	11.5
683	贵州	4.15	0	0	0	0
686	辽宁	16.88	15.58	11.10	5.18	3.10
731	云南	48.07	37.06	36.88	22.66	21.26
平均数据		23.04	17.55	15.99	9.28	8.12

从上述分析结果看出风化煤抽提腐植酸的适宜 pH 值应控制在 12.5-13，褐煤应控制在 pH 值在 13-13.5，泥炭应大于 13。从风化煤和褐煤提取腐植酸平均值看，抽提腐植酸的适宜 pH 为 13。为了便于试验操作，确定用 70mL 1%氢氧化钠溶液进行黄腐酸提取。

二、提取及分离腐植酸与黄腐酸 pH 值条件分析平均值汇总表（新疆双龙提供数据）

表 16 容量法测 5 个风化煤样品游离腐植酸平均含量数据表 (%)

分离 HA 与 FA 的 pH 值	提取 HA 与 FA 的 pH					
	70mL 碱液	13.0	12.5	12.0	11.5	平均
pH=1.0	45.11	47.37	46.63	42.88	33.87	43.17
pH=1.5	44.36	47.41	46.51	42.73	33.43	42.89
pH=2.0	45.40	47.15	46.05	42.66	32.58	42.57
pH=2.5	43.53	39.49	38.96	36.67	26.73	37.08
pH=3.0	42.78	39.26	29.79	28.82	17.09	31.55
平均	43.95	44.14	41.59	38.75	28.74	

表 16 分析数据表明, 提取风化煤中游离腐植酸的适宜 pH=12.5~13 或加 70mL1%NaOH 碱液; 分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH 为 1~2。

表 17 容量法测 3 个褐煤样品游离腐植酸平均含量数据表 (%)

分离 HA 与 FA 的 pH 值	提取 HA 与 FA 的 pH					
	70mL 碱液	13.0	12.5	12.0	11.5	平均
pH=1.0	45.69	45.95	36.64	28.13	13.88	34.06
pH=1.5	45.32	46.15	37.51	28.02	13.74	34.15
pH=2.0	44.74	45.61	37.51	26.74	11.59	33.24
pH=2.5	42.98	41.19	33.88	19.68	1.24	27.79
pH=3.0	41.04	18.77	8.60	3.49	0	14.38
平均	43.95	39.53	30.83	21.21	8.09	

表 17 的分析数据表明, 提取褐煤游离腐植酸的适宜 pH 为 13 或加 70mL1%NaOH 碱液; 分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH=1~2。

泥炭中腐植酸与黄腐酸分离的适宜 pH 条件由辽宁普天科技提供相关数据, 选择 3 个泥炭样品, 8# (辽宁普天科技有限公司), 9# (辽宁彰武亿佳公司), 10# (辽宁清原), 进行泥炭中腐植酸与黄腐酸分离 pH 研究。

表 18 容量法测 3 个泥炭样品游离腐植酸平均含量数据表 (%)

信息	黄腐酸碳含量/%				
酸化pH	1	1.5	2	2.5	3
泥炭8#	4.8	4.6	4.2	4.6	1.0
泥炭9#	3.15	2.53	1.08	1.55	1.70
泥炭10#	3.81	4.18	3.69	4.31	4.92

表 18 的分析数据表明, 分离泥炭游离腐植酸和黄腐酸的适宜 pH=1~2。通过以上研究结果及考虑测定过程中的可操作性, 确定分离腐植酸和黄腐酸的适宜 pH=1。

三、矿物源腐植酸原料中腐植酸和黄腐酸分离的酸化分离条件选择结果

（数据来源普天科技，样品编号等信息参照表 19）

选取我国东、西、南、北、中不同地区具有代表性的风化煤、泥炭、褐煤腐植酸原料样品各 5 个，粉碎过 80 目筛供测试。试验原料如表 19 所示。

表 19 试验原料表

样品编号	样品地点	样品区域	样品种类
F1	贵州	西南	风化煤
F2	山西	华北	风化煤
F3	河南	华中	风化煤
F4	江西	华东	风化煤
F5	黑龙江	东北	风化煤
N1	辽宁	东北	泥炭
N2	辽宁	东北	泥炭
N3	辽宁	东北	泥炭
N4	黑龙江	东北	泥炭
N5	重庆	西南	泥炭
H1	新疆	西北	褐煤
H2	山东	华东	褐煤
H3	黑龙江	东北	褐煤
H4	云南	西南	褐煤
H5	内蒙古	东北	褐煤

表 20 风化煤中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件结果

处 理 数	酸化 条件	F1(g/g)	F2(g/g)	F3(g/g)	F4(g/g)	F5(g/g)	平 均 /%	新复极差比较	
								5% 差 异	1% 差 异
1	-0.3	0.3525	0.2963	0.4173	0.5429	0.0229	32.64	d	D
2	0	0.3338	0.3119	0.3531	0.6068	0.2299	36.71	b	B
3	1	0.3963	0.3306	0.3209	0.6388	0.2587	38.91	a	A
4	2	0.3419	0.2963	0.3370	0.4695	0.2587	34.07	c	C

5	3	0.3338	0.2888	0.2728	0.4791	0.2491	32.47	e	E
---	---	--------	--------	--------	--------	--------	-------	---	---

表 21 褐煤中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件结果

处 理 数	酸化 条件	H1(g/g)	H2(g/g)	H3(g/g)	H4(g/g)	H5(g/g)	平 均 /%	新复极差比较	
								5% 差 异	1% 差 异
1	-0.3	0.3963	0.6300	0.2313	0.0713	0.3513	33.60	c	C
2	0	0.3888	0.5244	0.2206	0.1638	0.3513	32.98	d	D
3	1	0.4038	0.6213	0.2375	0.1156	0.3513	34.59	b	B
4	2	0.5163	0.6300	0.2269	0.0944	0.3138	35.63	a	A
5	3	0.4638	0.5863	0.0200	—	0.0106	21.61	e	E

表 22 泥炭中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件结果

处 理 数	酸化 条件	N1(g/g)	N2(g/g)	N3(g/g)	N4(g/g)	N5(g/g)	平 均 /%	新复极差比较	
								5% 差 异	1% 差 异
1	-0.3	0.0423	0.0134	0.0134	0.0383	0.0335	2.82	c	B
2	0	0.0433	0.0141	0.0153	0.0431	0.0335	2.99	a	A
3	1	0.0420	0.0141	0.0104	0.0383	0.0344	2.78	b	B
4	2	0.0138	0.0110	0.0109	0.0374	0.0354	2.17	d	C

从表 20 中可以看出，风化煤中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件是处理 3，即 pH=1 是分离的最佳酸化条件，且平均碳含量为 38.91%，达到最高值；从表 21 褐煤中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件可知，处理 3 和处理 4 平均碳含量相差 1.04%，达到 1%差异显著水平，选择 pH=2 作为褐煤的酸化分离条件，平均碳含量达到 35.63%；而从表 22 泥炭中的酸化结果可以看出，处理 2 和处理 3 平均碳含量相差 0.21%，因此可选择 pH=1 作为泥炭中腐植酸和黄腐酸的最佳酸化条件。所以，矿物源腐植酸原料中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件是 pH=1~2。通过两家企业的数据显示，矿物源腐植酸原料中的腐植酸和黄腐酸提取条件可以归结为 0.2g-0.5g/70mL 碱液（1%氢氧化钠溶液）；风化煤、褐煤及泥炭腐植酸和黄腐酸的分离条件可以归结为 pH=1~2，结合上述研究结果及考虑测定过程的可操作性，确定 pH=1 为腐植酸与黄腐酸的分离条件。

附件 4:

确定去除矿物源黄腐酸提取液中金属离子最佳条件的试验研究报告

在提取和分离的过程中腐植酸中的金属被置换出去,几乎不用考虑金属影响。在黄腐酸的检测中所有的金属和非金属都进入黄腐酸液体中,经验证对检测结果有很大影响,因此在黄腐酸处理过程中要考虑金属影响,同时肥料中有可能有大量的氯离子存在参与氧化反应,因此必须在结果中去除。关于金属的影响沈阳农业大学、和辽宁普天科技分别作了验证研究,由普天科技提出了解决方法,并发表了相关论文,如将其引入标准中还需要进一步在肥料上进行验证。

一、黄腐酸除金属离子实验验证数据 1

1、焦磷酸钠与磷酸三钠去除金属离子对比数据

试验步骤:采用褐煤 10 提取黄腐酸作为试验原料,分别取 100mL 放入三个烧杯中,进行如下处理:

A—加入 5%浓度的磷酸三钠 15mL,调节至 PH=8 过滤定容至 200mL。

B—1%浓度的氢氧化钠提取黄腐酸,定容至 250mL。

C—焦磷酸钠提取黄腐酸,定容至 250mL。

然后测量其碳含量及金属离子含量,数据如表 1:

表 1 金属离子含量数据

样品	Fe/mg/g	Ca/mg/g	Mg/mg/g	Zn/mg/g	Mn/mg/g	总量/mg/g
A	0	0	26.4	0	0	26.4
B	2.1	2.68	26.8	0	0	31.58
C	1.7	26	113	0	0	140.7

表 2 黄腐酸进行不同处理后碳含量测定数据

金属离子	加入焦磷酸钠	氢氧化钠提取	碱提加 15mL 磷酸三钠	碱提加 25mL 磷酸三钠
Fe/mg/L	0.49	1.849	0	0
Ca/mg/L	12.017	9.336	0.059	3.889
Mg/mg/L	23.28	21.638	12.086	17.815
碳含量 mg/g	0	21.5	23.0	0

从表 1 中可以看出:加入磷酸三钠可以有效地去除大部分金属离子;用焦磷酸钠碱液提取的黄腐酸和用氢氧化钠提取的黄腐酸金属含量不同,用焦磷酸钠提取的黄腐酸金属总量是

用氢氧化钠提取的黄腐酸金属总量的 4.46 倍，但黄腐酸碳含量为零，因此建议测黄腐酸的提取方法用氢氧化钠溶液提取。

2、磷酸三钠去除金属离子数据

2.1 原料试验数据

试验步骤：

称取 2g 褐煤 10 号样品提取黄腐酸，定容至 250mL，称取 4 份 50mL 黄腐酸样品，向其中分别加入 2.5mL、5mL、7.5mL、10mL 的 5%磷酸三钠，加入氢氧化钠调节 pH=8，过滤洗涤，将滤液定容至 100mL，测定其碳含量及金属离子含量。测试结果如下表：

表 3 黄腐酸中加入不同量磷酸三钠提取碳含量数据

加入磷酸三钠量/mL	2.5mL	5mL	7.5mL	10mL	备注
一次滴定/mL	20.80	20.32	20.60	20.52	空白：21.55mL 21.68mL 平均为 21.62mL 标定：25.86mL 25.96mL C=0.096mol/L
二次滴定/mL	20.32	20.50	20.42	20.50	
平均值/mL	20.56	20.41	20.51	20.51	
碳含量 mg/g	153.0	174.0	160.0	160.0	
碳含量平均值	161.75				
偏差	5.4%	7.7%	1.1%	1.1%	

表 4 金属离子含量数据

加入磷酸三钠量/mL	Fe/mg	Zn/mg	Mn/mg	Ca/mg	Mg/mg	总量 mg/100mL
2.5mL	0	0	0	0	1.478	1.478
5mL	0	0	0	0	1.609	1.609
7.5mL	0	0	0	0	1.354	1.354
10mL	0	0	0	0	1.174	1.174

从上述两表可知：对待测液中加入 7.5—10mL 5%的磷酸三钠偏差最小残存金属量也最低。可根据具体定量折算。

2.2 肥料实验数据

2.2.1 配置 N-P-K 肥料：选取褐煤 10 号为样品样品，掺杂尿素（10g）、一水磷酸二氢钠（11g）、氯化钾（10g）配制肥料，N—P₂O₅—K₂O 含量比为 7.5—8.2—10.3，以此肥料为样品，称取 2g 样品提取黄腐酸，定容至 250mL，利用原子吸收分光光度计测量金属离子含量，测量数据见表 5：

表 5 供试样品中金属离子含量

金属离子	Fe	Zn	Mn	Ca	Mg	总量 mg/100mL
样品	0	0	0	0	0	0

2.2.2 配置 N-K 肥料: 选取褐煤 10 号为样品, 掺杂尿素 (10g) 氯化钾 (10g) 配制肥料, N—K₂O 含量比为 7.5—10.3, 称取 2g 样品提取黄腐酸, 定容至 250mL, 称取 4 份 50mL 黄腐酸样品, 向其中分别加入 5mL、7.5mL、10mL 的 5% 磷酸三钠, 加入氢氧化钠调节 pH=8, 过滤洗涤, 将滤液定容至 100mL, 测定去碳含量及金属离子含量, 测量数据如下表:

表 6 供试样品中金属离子含量数据

加入磷酸三钠量/mL	Fe/mg	Zn/mg	Mn/mg	Ca/mg	Mg/mg	总量 mg/100mL
5mL	0	0	0	0	0.020	0.010
7.5mL	0	0	0	0	0.011	0.006
10mL	0	0	0	0	0.009	0.005

表 7 黄腐酸中加入不同量磷酸三钠提取碳含量数据

加入磷酸三钠量/mL	5mL	7.5mL	10mL	备注
一次滴定/mL	19.92	19.70	19.60	空白：21.55mL 21.68mL 平均为 21.62mL 标定：25.86mL 25.96mL C=0.096mol/L
二次滴定/mL	19.92	19.75	19.50	
平均值/mL	19.92	19.73	19.55	
碳含量 mg/g	24.4	27.2	29.8	
碳含量平均值 mg/g	27.13			
相对差值	9.6%	0.2%	9.8%	

从以上数据可知: 在含有磷的肥料中, 提取的黄腐酸已经消除了金属影响, 因此在提取和检测黄腐酸时, 可以不用加入磷酸三钠; 在不含磷的肥料中, 金属仍存在, 在检测体系中 加入磷酸三钠 7.5mL 测量碳含量相对误差最小。

3、黄腐酸碳含量测定

3.1 稀碱提取黄腐酸碳含量测定结果

黄腐酸提取: 称取 0.2g 下述样品于锥形瓶中, 加入 1% NaOH 溶液 70mL, 并于三角瓶口加小漏斗, 至于沸水中加热抽提 30min, 其中摇晃 3-4 次; 过滤截取滤液, 将滤液调节 PH 至 1, 过滤截取滤液, 将滤液定容至 250mL 备用。

黄腐酸碳含量测定: 吸取 5mL 上述液体与锥形瓶中, 利用重铬酸钾容量滴定法测试黄腐酸碳含量。

表 8 1%氢氧化钠提取黄腐酸的含量

样品编号	一次滴定/mL	二次滴定/mL	碳含量/mg/g
褐煤 9	18.70	18.70	5.36
褐煤 10	18.35	18.45	28.31
褐煤 11	18.40	18.50	24.50
褐煤 12	18.60	18.70	9.18
褐煤 13	18.68	18.80	2. 30

褐煤腐钠 108	18.70	18.62	6.89
褐煤腐钠 130	18.70	18.72	4.59
风化煤腐钠 11	18.70	18.70	5.36
风化煤复混肥 117	18.42	18.60	19.90
风化煤腐铵 42	18.70	18.70	5.36
风化煤腐铵 50	18.52	18.60	16.07
标定浓度	24.45	24.45	0.102mol/l
空白	18.78	18.75	18.77

3.2 稀酸提黄腐酸碳含量测定结果

黄腐酸提取：称取 0.2g 下述样品于锥形瓶中，加入 50mL2.5%的 H_2SO_4 溶液，并于三角瓶口加小漏斗，至于沸水中加热抽提 30min-1h，其中摇晃 3-4 次；过滤截取滤液，残渣洗至滤液溶液无色为止，最后用 2.5%的 H_2SO_4 溶液定容至 250mL，备用。

黄腐酸碳含量测定：吸取 5mL 上述液体与锥形瓶中，利用重铬酸钾容量滴定法测试黄腐酸碳含量。

表 9 采用稀酸溶液提取黄腐酸的含量

样品编号	一次滴定/mL	二次滴定/mL	碳含量/mg/g
褐煤 9	19.00	19.00	0
褐煤 10	19.00	19.00	0
褐煤 11	19.00	19.00	0
褐煤 12	19.00	19.00	0
褐煤 13	19.00	19.00	0
褐煤腐钠 108	18.90	18.92	6.89
褐煤腐钠 130	18.93	18.95	4.59
风化煤腐钠 11	18.64	18.80	21.42
风化煤复混肥 117	18.70	18.80	19.13
风化煤腐铵 42	19.00	19.00	0
风化煤腐铵 50	19.00	19.00	0
标定浓度	24.42	24.50	0.102mol/l
空白	19.00	19.00	18.77

3.3 稀酸提取溶液去除金属离子后黄腐酸碳含量测定

黄腐酸提取：吸取试验 3.1 中黄腐酸 50mL，加入 7.5mL 5% Na_3PO_4 溶液，调节 PH=8，过滤洗涤，将滤液定容至 100mL，备用。

黄腐酸碳含量测定：吸取 5mL 上述液体与锥形瓶中，利用重铬酸钾容量滴定法测试黄腐酸碳含量。

表 10 去除金属离子后的黄腐酸含量

样品编号	一次滴定/mL	二次滴定/mL	碳含量/mg/g
褐煤 9	19.50	19.50	0
褐煤 10	19.25	19.45	18.18
褐煤 11	19.30	19.30	25.76
褐煤 12	19.40	19.40	10.61
褐煤 13	19.50	19.50	0
褐煤腐钠 130	19.50	19.50	0
风化煤腐钠 11	19.50	19.38	4.55
风化煤 115	19.30	19.40	18.18
风化煤 90	19.50	19.50	0
标定浓度	24.70	24.78	0.101mol/l
空白	19.50	19.44	19.47mL

从表 8、表 9、表 10 的黄腐酸碳含量分析数据可看出，稀酸提取的黄腐酸碳含量明显低于 1%氢氧化钠碱液提取的，有些样品用稀酸提不出黄腐酸，因此固体腐植酸原料和肥料样品应采用氢氧化钠碱液为提取剂。用稀酸提取黄腐酸，不脱金属离子，有 63.6%样品提不出黄腐酸；脱金属离子处理后，有 44.4%提不出黄腐酸，表明脱金属离子处理，比不脱金属离子测定效果有所提高。

二、黄腐酸除金属离子实验验证数据 2

1、矿物源类肥料中黄腐酸含量的测定（未加入 Na₃PO₄ 溶液）

1.1 实验步骤

1.1.1 取固体样品 0.2g 于锥形瓶中，加入 1%NaOH 溶液 70mL，并于三角瓶口加小漏斗，至于沸水中加热抽提 30min；

1.1.2 期间摇动 3~4 次，取出锥形瓶，冷却至室温后，过滤；

1.1.3 向滤液中滴加 2.0mol/L 硫酸溶液调节 pH 为 0，摇匀，使腐植酸沉淀；

1.1.4 静止 30min 后过滤，用蒸馏水洗涤沉淀至 pH 值不变，合并滤液，定容至 250mL；

1.1.5 从中取出 5mL 进行容量法滴定。

1.2 实验结果

1.2.1 样品

泥炭（5 个）风化煤（5 个）肥料（2 个）

1.2.2 实验数据

滴定空白体积为 18.75mL，硫酸亚铁铵浓度 C=0.1018mol/l。

表 11 采用 1%氢氧化钠提取黄腐酸含量测定结果

样品编号	滴定体积(mL)		平均体积(mL)	FA-C (%)
	一次	二次		
C8	18.20	18.20	18.20	4.2
C9	18.30	18.30	18.30	3.44
C10	18.30	18.40	18.35	3.05
C12	18.20	18.20	18.20	4.20
C15	18.10	18.30	18.20	4.20
HA-Na30	18.30	18.30	18.30	3.44
无机复混肥 147	18.40	18.40	18.40	2.67
F61	18.30	18.30	18.30	3.44
F90	18.40	18.40	18.40	2.67
F115	18.30	18.40	18.35	3.05
F124	18.70	18.60	18.65	0.76
F135	18.60	18.70	18.65	0.76

2、矿物源类肥料黄腐酸含量的测定（采用 2.5% H_2SO_4 溶液进行提取）

2.1 实验步骤

2.1.1 准确称取 0.2g 样品于 250mL 锥形瓶中，并加入 50mL2.5%的 H_2SO_4 溶液，瓶口插一小玻璃漏斗；

2.1.2 置于沸水中加热抽提 0.5~1h，间歇摇动锥形瓶；

2.1.3 取出冷却后过滤，残渣西地质溶液无色为止；

2.1.4 最后用 2.5%的 H_2SO_4 溶液定容至 250mL；

2.1.5 从中取出 5mL 进行容量法滴定。

2.2 实验结果

2.2.1 样品

泥炭（5 个）风化煤（5 个）肥料（2 个）

2.2.2 实验数据

滴定空白体积 19.00mL，硫酸亚铁铵浓度 $C=0.1018\text{mol/l}$ 。

表 12 采用 2.5% 硫酸提取黄腐酸的测定结果

样品编号	滴定体积(mL)		平均体积(mL)	FA-C (%)
	一次	二次		
C8	18.50	18.50	18.50	3.81
C9	18.45	18.50	18.48	3.96
C10	18.50	18.60	18.55	3.43
C12	18.50	18.50	18.50	3.81

C15	18.80	18.70	18.75	1.91
HA-Na30	18.70	18.70	18.70	2.29
无机复混肥 147	19.00	19.00	19.00	0
F61	18.60	18.65	18.63	2.82
F90	18.90	18.80	18.85	1.15
F115	18.80	18.90	18.85	1.15
F124	19.10	19.10	19.10	0
F135	18.80	18.80	18.80	1.53

3、矿物源类肥料中黄腐酸含量的测定（加入 7.5mLNa₃PO₄ 溶液）

3.1 实验步骤

3.1.1 取固体样品 0.2g 于锥形瓶中，加入 NaOH 溶液 70mL，并于三角瓶口加小漏斗，至于沸水中加热抽提 30min；

3.1.2 期间摇动 3~4 次，取出锥形瓶，冷却至室温后，过滤；

3.1.3 向滤液中滴加 2.0mol/L 硫酸溶液调节 pH 为 0，摇匀，使腐植酸沉淀；

3.1.4 静止 30min 后过滤，用蒸馏水洗涤沉淀至 pH 值不变，合并滤液，定容至 250mL；

3.1.5 从中取出 50mL 加入 7.5mLNa₃PO₄ 溶液，并加入 1%的 NaOH 溶液调节 pH 为 8 左右，过滤，洗涤至滤液无色，定容至 100mL；

3.1.6 再取出 5mL 进行容量法滴定。

3.2 实验结果

3.2.1 样品

泥炭（5 个）风化煤（3 个）肥料（1 个）

3.2.2 实验数据

滴定空白体积为 19.05mL，硫酸亚铁铵浓度 C=0.1010mol/l。

表 13 加入 Na₃PO₄ 去除金属离子后的黄腐酸测定结果

样品编号	滴定体积(mL)		平均体积(mL)	FA-C (%)
	一次	二次		
C8	18.90	18.80	18.85	3.03
C9	18.90	18.90	18.90	2.28
C10	18.80	18.90	18.85	3.03
C12	18.70	18.90	18.80	3.79
C15	18.8	19.0	18.9	2.28
HA-Na30	18.80	18.80	18.80	3.79
F61	18.80	18.90	18.85	3.03
F115	19.00	19.00	19.00	0.76
F124	19.00	18.90	18.95	1.52

表 11、表 12、表 13 的不同提取剂提取黄腐酸的结果表明，以 1%NaOH 70mL 为提取剂效果最好，按 12 个样品分析结果，氢氧化钠提取的黄腐酸平均碳含量平均为 2.99%，用 2.5% H_2SO_4 提取的黄腐酸碳含量平均为 2.16%，在以前的实验中验证过，用酸处理腐植酸原料会溶出大量金属元素，对碳含量测定影响很大，因此用此法测定的黄腐酸碳含量准确性很差，没有可比性；用碱提取黄腐酸后，加入磷酸三钠后不同程度的去除了金属对黄腐酸碳的影响，使测定准确性有所提升，这在前面的实验中已得到了验证。

附件 5:

氯离子对测定黄腐酸结果的影响的研究报告

目前现有研究发现，不仅腐植酸原料中存在的金属离子会影响腐植酸的测定结果，氯离子的存在也会影响腐植酸的测定结果。本标准对于黄腐酸提取液中存在的氯离子对测定结果的影响也进行了研究。

一、氯离子测定方法的论证

我们首先按照国家标准 GB/T24890-2010《复混肥料中氯离子含量的测定》的方法进行腐植酸及其肥料试验。但由于提取后溶液颜色很深，根本判别不出滴定终点，因此对滤液进行了酸化，排除腐植酸颜色影响。

但是在该方法中没有考虑硫酸根的影响，经过试验，硫酸根和阳离子形成沉淀，在硝酸溶液中不能完全复溶，因此在检测体系中必须除掉硫酸根，所以我们采取氧化钡法除硫，然后用硝酸调 pH 值到 7 后定容检测。以下是试验过程及数据。

1、褐煤及其肥料氯离子含量测定数据

1.1 试验步骤:

1.1.1 黄腐酸中硫酸根的去除

取 50mL 黄腐植酸溶液向其中加入氧化钡，产生沉淀过滤，至滤液中无硫为止，利用氯化钡检验滤液中是否还存在硫。定容至 200mL。然后按照标准方法测定溶液中的氯离子含量。

1.1.2 按照标准方法测定除硫酸根黄腐酸溶液中的氯离子含量

准确吸取 25mL 溶液于 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 硝酸溶液，再加入 25mL 硝酸银溶液，摇动至沉淀分层，加入 5mL 邻苯二甲酸二丁酯，摇动片刻。加入水至溶液总体积为 100mL。加入 2mL 硫酸铁铵指示剂，用硫氰酸按标准溶液滴定剩余的硝酸银溶液，滴定至溶液呈浅橙红色（或浅砖红色）。数据如下表：

表 1 去除硫酸根后黄腐酸溶液中氯离子测定结果

样品	一次滴定	二次滴定	平均	氯离子含量%
H9	25.2	25	25.1	70
H10	26.5	26.7	26.6	12
H11	24.48	24.5	24.49	93
H12	26.2	26	26.1	31
H13	26.7	26.6	26.65	11
腐钾 109	24.47	24.52	24.50	93
腐钠 108	24.60	24.55	24.58	90

腐钠 130	24.58	24.60	24.59	90
液体肥料	24.7	24.9	24.8	82
腐钾 64	25.4	25.3	25.35	60

注：空白为 26.90mL、26.95mL，平均为 26.93mL。

从测定结果分析，测定结果严重脱离实际，影响因素不能确定，因此我们进行了标准氯量加入试验，结果如下：从结果来看，标准氯量加入后，测定值和实际值在加入量大于 2%（样品量的含量）以后有线性关系，但没有比例关系，相对误差达到 225%，因此方法不可信。

2、氯离子添加试验数据

2.1 试验步骤：

选取风化煤 61 号黄腐酸样品，进行除硫处理后，吸取 5mL 到 250mL 容量瓶中，然后分别加入 0.04mg、0.08mg、0.12mg、0.2mg 氯离子质量，然后按照 GB/T24890-2010 标准方法测定溶液中的氯离子含量。原样氯离子含量为 0.1mg。氯离子的测定值与添加氯离子量无明显相关性，加入 0.04mg 氯离子与加入 0.2mg 氯离子，测定值均为 0.67mg。

表 2 氯离子添加试验结果

氯离子掺杂量	1% (0.04mg)	2% (0.08mg)	3% (0.12mg)	5% (0.2mg)
一次滴定	24.8	24.8	24.7	24.8
二次滴定	24.6	24.6	24.8	24.8
滴定数据	24.7	24.8	24.75	24.7
测量值 mg/mL	0.67mg	0.48mg	0.57mg	0.67mg

注：空白滴定为 25.00mL，25.10mL，平均值为 25.05mL。滴定液浓度 $C=0.054\text{mol/l}$ 。

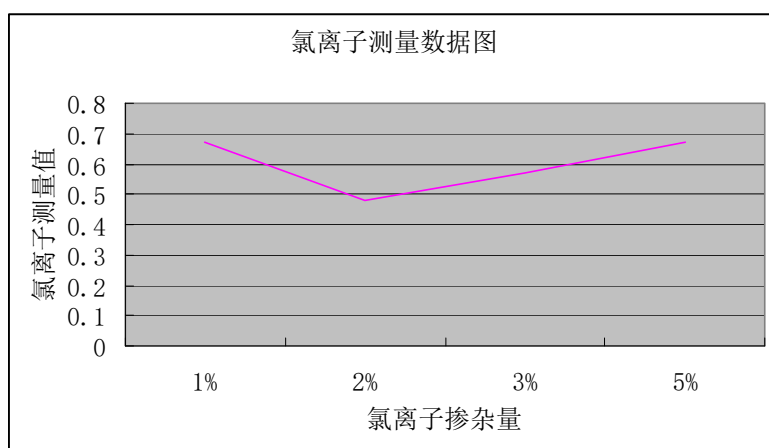


图 1 添加氯离子后的实际值与测量值比较

2.2 掺杂氯离子黄腐酸碳含量测定

选取风化煤 115 为测试样品，吸取 5mL 到 250mL 容量瓶中，然后分别加入 0.02mg、0.04mg、0.08mg、0.12mg、0.2mg、0.24mg 氯离子质量，测定溶液的碳含量。

表 3 提取液中添加氯离子后的黄腐酸碳含量测定结果

Cl 离子含量	0	0.5% (0.02mg)	1% (0.04mg)	2% (0.08mg)	3% (0.12mg)	5% (0.20mg)	6% (0.24mg)
一次滴定 /mL	21.73	21.30	21.40	21.50	21.52	21.55	21.50
二次滴定 /mL	21.90	21.20	21.24	21.40	21.52	21.45	21.50
平均/mL	21.82	21.25	21.32	21.45	21.52	21.50	21.50
碳含量	0	26.0	21.6	12.3	7.3	7.0	7.0

注：滴定液浓度 $C=0.054\text{mol/L}$

在标准加入法碳含量测定中，碳含量的变化无规律可循，说明此方法系统误差太大，氯离子对碳含量的测定影响出现折线，小于 3% 时影响大，大于 3% 时影响变小，无法讨论氯离子对碳含量的影响。

二、氯离子含量的测定实验数据

按照国家标准 GB/T24890-2010《复混肥料中氯离子含量的测定》的方法进行试验。

1、黄腐酸提取液中的氯离子含量测定

1.1 黄腐酸的提取

称取实验样品 0.2g 于 250mL 锥形瓶中，加入氢氧化钠溶液 70mL，摇动使样品润湿，并于锥形瓶口加上小漏斗，至于沸水浴中加热抽提 30min，期间摇动 3~4 次，取出并冷却至室温，过滤抽提液，并用 20mL 蒸馏水洗涤锥形瓶 2 次后一并过滤，合并滤液。向滤液中加入 2.0mol/L 硫酸溶液，调节 pH 为 1，摇匀，使腐植酸沉淀。静置 30min 后过滤，用蒸馏水洗涤沉淀的腐植酸至 pH 值不变，合并滤液。

1.2 黄腐酸中氯离子含量的测定

1.2.1 黄腐酸中硫酸根的去除

取 50mL 黄腐植酸溶液向其中加入氧化钡，产生沉淀过滤，洗至滤液中无硫为止，利用氯化钡检验滤液中是否还存在硫。定容至 200mL。然后按照标准方法测定溶液中的氯离子含量。

1.2.2 按照标准方法测定除硫酸根黄腐酸溶液中的氯离子含量

准确吸取 25mL 溶液于 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 硝酸溶液，再加入 25mL 硝酸银溶液，摇动至沉淀分层，加入 5mL 邻苯二甲酸二丁酯，摇动片刻。加入水至溶液总体积为 100mL。加入 2mL 硫酸铁铵指示剂，用硫氰酸按标准溶液滴定剩余的硝酸银溶液，滴定至溶液呈浅橙红色（或浅砖红色）。空白体积：24.85mL

表 4 去除硫酸根后黄腐酸溶液中的氯离子含量

样品	N8	N9	N10	N12	N15	HA-Na 30	HA-K 38	HA-K 142	复混肥料 147
滴定一次 /mL	24.90	24.80	24.00	24.40	24.20	26.70	26.90	27.60	28.80
滴定二次 /mL	24.70	24.70	23.80	24.30	24.20	26.80	27.00	27.60	28.80
氯离子含量 /%	2.3	0.02	43.8	0.12	29.96	0	0	0	0

2、氯离子对碳含量测定结果的影响

2.1 试验样品：F61

2.2 试验方法

选取 0.2g 样品，用氢氧化钠溶液提取并定容至 250mL，分别取溶液 5mL，并加入氯离子含量依次为 0%、0.5%、1%、2%、3%、5%和 6%，氯离子的浓度为 0.125mg/mL，然后测定碳含量，以蒸馏水作为空白。检验其是否有线性关系。

标定后硫酸亚铁铵的浓度： $c=0.1075\text{mol/L}$ ，空白体积：17.8mL。

表 5 不同氯离子的加入量对滴定碳含量的影响数据

氯离子 含量	滴定体积/mL		平均体积/mL	mg/g	备注
	滴定一 次	滴定二次			
0%	17.60	17.80	17.70	8.065	C=0.1075mol/L
0.5%	17.60	17.80	17.70	8.065	
1%	17.80	17.90	17.85	0	
2%	17.60	17.70	17.65	12.1	
3%	17.70	18.00	17.85	0	
5%	17.50	17.50	17.50	24.2	
6%	17.50	17.50	17.50	24.2	

通过本次试验进一步证明氯离子对碳含量的影响，无规律可循。

通过上述实验证明：在腐植酸及其肥料中用有机无机复混肥测氯的方法不可行，同时在文本中引用的测氯方法与测碳含量的实验条件不是在一个平台上，前者是在 200°C 的加热板上，后者是在水浴锅中，温度条件差异很大，所得公式结果不能通用。

通过论证，最终采用电位滴定法测定氯含量；用空白法消除氯离子对容量法的影响。

附件 6:

确定容量法测定矿物源黄腐酸的适宜氧化条件的研究报告

1、氧化方式优化

由于黄腐酸含量测定是在硫酸溶液中，用重铬酸钾将黄腐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黄腐酸含量。所以重铬酸钾氧化黄腐酸的条件也需要优化。试验步骤：肥料样品加入 1%氢氧化钠 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 后过滤去除腐植酸沉淀，洗涤沉淀，取滤液及洗脱液用水定容至 250mL，得到黄腐酸提取液，分取部分黄腐酸提取液（5mL），考察氧化还原条件对黄腐酸测定结果的影响：比较 5mL 黄腐酸提取液调至中性 55℃ 蒸干后氧化（在锥形瓶中蒸干，在同一瓶内氧化及滴定）、5mL 黄腐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，见表 1。从表 1 结果可以发现，湿法氧化所得黄腐酸含量更高，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。

表 1 不同氧化方式对黄腐酸测定影响

样品编号	样品名称	矿源	产地	氧化方式	黄腐酸含量 (%)
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	蒸干	2.03
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏	湿法	2.18
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	蒸干	0.53
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地	湿法	1.13
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河	蒸干	3.23
79	腐植酸钠	褐煤	齐齐哈尔福尔塔河	湿法	3.68
55	腐植酸钠	风化煤	贵州绿大地	蒸干	0.90
55	腐植酸钠	风化煤	贵州绿大地	湿法	0.91
88	泥炭	泥炭	辽宁彰武亿佳	蒸干	1.24
88	泥炭	泥炭	辽宁彰武亿佳	湿法	1.25
133	腐植酸原粉	风化煤	宁夏慧林科技公司	蒸干	2.81
133	腐植酸原粉	风化煤	宁夏慧林科技公司	湿法	3.73

2、待测液适宜取样量优化试验

在试验中分别吸取 5, 10, 15, 20mL 提取液，然后加入 5ml 的 0.4mol/L 重铬酸钾溶液和 15mL 浓硫酸，进行氧化，通过黄腐酸碳含量的测定结果比较，随提取溶液体积增加，测定值偏低，所以确定待测液为 5mL。

3、氧化时间优化

采用腐植酸单质肥为待测样品，在试验中分别考察了氧化时间为 30, 60, 90min 的黄腐酸含量的测定结果，发现 30min 即可使提取溶液完全氧化，再延长氧化时间对测定结果影响不大，所以从测定结果及缩短试验时间方面考虑，氧化时间确定为 30min，见图 1。

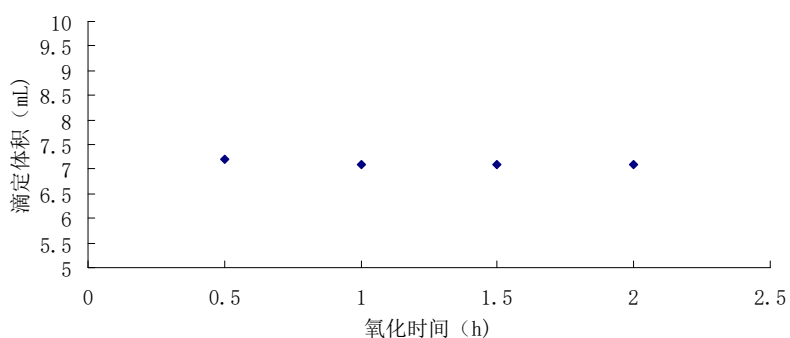


图 1 氧化时间对黄腐酸测定结果的影响

附件 7:

国内腐植酸生产企业考察情况报告及采样情况报告

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 1。

表1 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 2 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,风化煤有机矿物源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 3。

表 3 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	山西美邦大富农业科技司
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	山东创新科技股份有限公司
93	黄腐植酸原煤 2 号	风化煤	山东创新科技股份有限公司
94	腐植酸钾	风化煤	山东创新科技股份有限公司

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有限公司
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