

《矿物源游离腐植酸的测定》试验报告

附件 1:

取样量和提取条件的试验报告

在测定矿物源原料中游离腐植酸过程中,最初样品的取样量影响着后续试验采用的试剂量、测试结果的精度,在容量法中,样品滴定消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积应占整个滴定管体积的 1/3-2/3 (即 8-16mL) 时结果较为准确,所以我们以此作为选择合适取样量的标准。在 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方法中样品的取样量一般都在 0.2g~0.5g 之间,本标准就取样量问题做不同称样量比较实验。

另外,在提取过程中提取的时间也会影响测定结果,所以我们也对提取时间作出考查,选择腐植酸测定含量高的作为最适条件。

1. 分析样品的选择

1.1 风化煤样品: 贵州 (682)、新疆木垒 (716)、新疆阜康 (718)、山西 (739)、内蒙 (740)。

1.2 褐煤样品: 云南昆明 (680)、黑龙江 (681)、云南昭通 (730)。

1.3 泥炭样品: 贵州 (683)、辽宁 (686)、云南 (731)。

2. 称样量的选择

调碱抽提液 PH=12.5, 酸化沉淀腐植酸分离黄腐酸 PH=2.0, 确定褐煤及泥炭称样量试验, 试验结果如表 1。

表 1 不同称样量样品腐植酸含量 (mg/g)

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	173.81	178.86	177.027
730	褐煤	181.66	182.47	182.82

根据表 1 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。

3. 提取时间的选择

样品加入抽提剂后在沸水浴中提取游离腐植酸，一些其他腐植酸检测方法的国标及地方标准中，有的设定提取时间为 0.5h，有的设定为 2h，我们对抽提时间进行了考察试验，设在沸水浴中抽提时间为 0.5h、1.0h、2.0h、2.5h 共四个处理，分析样品种游离腐植酸含量结果见表 9。

表 2 不同抽提时间游离腐植酸含量 (mg/g)

抽提时间 (h)	0.5	1.0	2.0	2.5
游离腐植酸含量	223.49	224.96	220.48	218.88

从表 2 可以看出，在 0.5h 至 2.5h 时间内，抽提时间对游离腐植酸含量没有明显影响，抽提 1h 与 0.5h，游离腐植酸含量相差 0.23%，在误差范围内，因此，抽提时间确定为 0.5h。

附件 2:

《矿物源游离腐植酸的测定》分析方法标准中 游离腐植酸和黄腐酸提取与分级条件选择的试验报告

现有的腐植酸检测方法，游离腐植酸采取加固定量氢氧化钠碱液提取、分离腐植酸和黄腐酸时，有些检测方法加固定量酸分离，有的控制 pH 条件不一致，因不同产地腐植酸原料 pH 不同，加固定量提取剂使不同原料提取及分离腐植酸的 pH 条件不同，pH 条件对腐植酸提取率有很大影响，因此进行了腐植酸提取及分离的适宜 pH 条件试验，为检测方法中提取及分离腐植酸提供试验依据。分析结果表明，风化煤原料提取游离腐植酸的适宜 pH 条件为 12.5~13.0，最佳 pH 为 13.0，分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH 条件为 1~2；褐煤原料提取腐植酸的适宜 pH 为 13 或加 1%氢氧化钠溶液 70mL，分离腐植酸和黄腐酸的适宜 pH 为 1~2；泥炭原料提取腐植酸的最佳条件为加入 70mL 1%氢氧化钠碱液，分离腐植酸和黄腐酸最佳 pH 条件为 1~2。以下是确定提取液 pH 值和分级条件的具体实验数据：

1. 提取游离腐植酸的适宜 PH 条件选择

我们分别在分离腐植酸与黄腐酸的 pH 值等于 1、1.5、2、2.5 条件下，以固定量碱液（70mL1%氢氧化钠）在 pH 13.0、pH 12.5、pH 12、pH 11.5 的提取液抽提腐植酸，以容量法测定腐植酸含量，选择腐植酸含量高的处理作为筛选条件，确定提取液的适宜 PH。

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

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

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

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

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,无论黄腐酸与游离腐植酸的分级条件如何,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。

为了便于操作,建议用 70ml1%氢氧化钠溶液。

2. 游离腐植酸和黄腐酸的分级适宜 PH 条件试验

我国煤炭行业和腐植酸行业多年来坚持将黄腐酸作为腐植酸一个组成成分的概念,即腐植酸包括黑腐酸、棕腐酸和黄腐酸三个组成部分。这个概念与腐植酸基本概念相矛盾,腐植酸只溶于稀碱溶液,不溶于酸和水,而黄腐酸溶于碱溶液,也溶于酸和水;黄腐酸不仅溶解性质有别于腐植酸,在分子量、抗絮凝性、生物活性等理化性质也与腐植酸存在明显区别;在农业生产中应用的主要有腐植酸和黄腐酸两大类产品,实际应用的产品中并没有黑腐酸、棕腐酸产品。因此将黄腐酸作为腐植酸一个成分的概念,理论上及实际应用上均讲不通,黄腐酸价值比腐植酸高很多,将黄腐酸作为腐植酸的成分,也不利于指导资源合理开发应用。所以,我们在这次制定腐植酸和黄腐酸检测方法标准中将腐植酸和黄腐酸分开。

以下实验数据为矿物源原料中游离腐植酸与黄腐酸分级的 pH 条件选择:

表 16 不同 PH 条件下风化煤中游离腐植酸含量(%)

样品 编号	样品 地点	酸化 pH					
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
718	新疆阜康	68.22	70.85	69.01	67.90	67.00	66.11
716	新疆木垒	49.42	48.92	49.41	49.17	48.40	46.37
740	内蒙	36.44	36.71	35.92	35.91	36.97	30.59
739	山西	44.21	43.38	43.38	43.11	42.55	42.27
682	贵州	38.57	37.20	38.02	1.37	1.37	0
平均数据		47.37	47.41	47.15	39.49	39.26	37.07

从上表数据可见，风化煤中分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH 为 1~2。

表 17 不同 PH 条件下褐煤中游离腐植酸含量(%)

样品 编号	样品 地点	酸化 pH					
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
680	昆明	46.86	46.86	45.72	37.62	10.24	0
681	黑龙江	51.43	50.31	50.05	48.56	43.23	0
730	昭通	39.57	41.29	41.07	37.39	2.84	0
平均数据		45.95	46.15	45.61	41.19	18.77	0

从上表数据可见，褐煤中分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH 为 1~2。

表 18 不同 PH 条件下泥炭中游离腐植酸含量(%)

样品 编号	样品 地点	酸化 pH					
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
683	贵州	8.92	9.41	8.61	8.93	4.15	0
686	辽宁	15.68	15.69	17.80	17.68	15.58	14.24
731	云南	46.17	47.43	47.69	47.40	48.08	46.97
平均数据		23.59	24.18	24.70	24.56	22.60	20.40

从上表数据可见，泥炭中分离腐植酸与黄腐酸的适宜 pH 为 2-2.5。

3. 提取及分离腐植酸与黄腐酸 pH 值条件分析平均值汇总表

表 19 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 19 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 20 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 20 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。

4. 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

(数据来源于辽宁普天科技科技有限公司，样品编号等信息参照附件 2)

表 21 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 22 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 23 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 21 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 $\text{pH}=1$ 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 22 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%，也可以选择 $\text{pH}=1$ 作为褐煤的酸化分离条件，平均碳含量达到 35.63%；而从表 23 泥炭中的酸化结果可以看出，处理 2、处理 3 平均碳含量相差不大，因此也可选择 $\text{pH}=1$ 作为泥炭中腐植酸和黄腐酸的最适宜酸化条件。所以，煤炭、草炭腐植酸原料中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件都可以取 $\text{pH}=1$ 。

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）；风化煤和褐煤、草炭腐植酸和黄腐酸的分离条件可以归结为 $\text{pH}=1$ 。

附件 3:

矿物源游离腐植酸含量测定

— 以碳含量表示腐植酸含量的说明

腐植酸碳系数和黄腐酸碳系数是测定腐植酸原料及肥料产品中腐植酸和黄腐酸含量主要的技术参数。在以往的腐植酸含量测定国标方法、行业标准中都采用碳系数进行计算，其结果重现性差、分析误差大，其原因可能是由于样品粗细度不一致、提取腐植酸条件存在差异、分离腐植酸与黄腐酸 pH 条件不相同、洗涤沉淀及定容时控制条件不相同、对样品进行脱金属前处理和不进行脱金属前处理等原因，但采用碳系数换算是其中的主要原因之一。

我国及日本等国大多数单位采用风化煤碳系数 0.64、褐煤 0.58、泥炭 0.51 计算腐植酸含量；西班牙、新西兰等国不分腐植酸原料类型，一律采用土壤有机质碳系数 1.724 (0.58)；土耳其用碳含量表示，不乘碳系数；越南和巴基斯坦采用比色法，不涉及碳系数问题，目前在国际上尚无统一的碳系数。

我国一些企业对采用的矿物源腐植酸原料进行了碳系数测定，新疆双龙腐植酸有限公司测定新疆风化煤腐植酸碳系数 0.58~0.60；山西美邦大富农科技有限公司采用的褐煤腐植酸碳系数为 0.46；辽宁普天科技有限公司的内蒙古风化煤碳系数为 0.59；农业部颁布的含腐植酸水溶肥料，采用土壤有机质碳系数 1.724 (0.58)。这些情况说明目前我国腐植酸企业采用的腐植酸碳系数是不完全统一的，各企业自测的碳系数低于原有的碳系数，这可能是与测定方法控制条件不同有关。

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 个样品进行了碳系数测定，结果如表 1：

表 1 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	

从以上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。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，在没有腐植酸碳系数测定方法标准的情况下，应采用腐植酸碳含量表示分析结果。