

中华人民共和国国家标准

矿物源黄腐酸含量的测定

编制说明

标准编制组

《矿物源黄腐酸含量的测定》

国家标准编制说明

一、工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做工作等）

1.1 任务的来源

本标准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归口，辽宁普天科技有限公司、沈阳农业大学分析测试中心负责起草，项目计划编号为：20112099-T-606。

1.2 本标准名称变更的说明

申报制定《有机矿物类黄腐酸含量的测定》检测方法标准，经过课题的试验研究工作及标准上报前征求腐植酸肥料工作组成员的意见，上报全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会审查的标准名称更改为《矿物源黄腐酸的测定》。其原因理由说明如下：

1. 标准的名称在表明标准项目的类别前提下，名称越简练、用字越少越好，便于记忆、方便使用。如总腐植酸、游离腐植酸、可溶性腐植酸、黄腐酸等都属有机物质，因此“有机矿物源”可去掉“有机”两个字，只写“矿物源”就可以了；为了强调为定量而非定性因此“含量”两字不省略。

2. 因黄腐酸检测方法适用于腐植酸类原料和腐植酸类肥料，更适用于黄腐酸原料和肥料，由于检测方法适用范围较广，应将“腐植酸肥料中”几个字删掉，既减少了标准名称字数，又有利于标准的推广使用，使标准被采用的范围更广，应用范围更大，而不是只局限在腐植酸类肥料中应用。

3. 经过腐植酸肥料工作组第三次工作会议，与会专家都建议简化，并形成一致意见。

4. 同时，在腐植酸肥料工作组走访腐植酸类肥料领域内近 100 余家企业考察时，普遍认为简化名称，扩大检测方法标准的范围非常有利于行业的发展。

5. 在总结标委会审定意见和腐植酸肥料工作组进行工作组内征求意见，决定将原来《有机矿物类黄腐酸含量的测定》更改为《矿物源黄腐酸含量的测定》。

1.3 本标准制定主要工作过程

1.3.1 首先查阅了相关国内外标准及文献。

1.3.1.1国内黄腐酸含量的测定方法1 杨献红, 乔桂芳, 段健康, 容量滴定法测定黄腐酸含量, 河南化工, 2006,23 (8), 42-43: 采用酸溶液提取试样中的黄腐酸, 过滤, 收集滤液, 滤液在硫酸溶液中, 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。

1.3.1.2 国内黄腐酸含量的测定方法 2 焦立为, 重量法测定黄腐酸含量, 理化检验-化学分册, 2004,40 (5), 297: 通过碱溶液提取酸沉淀法, 以总腐植酸与胡敏酸间的差值, 计算黄腐酸含量。

1.3.1.3 其他参考文献:

- (1) 刘波, 张辉, 肖玉梅等, 黄腐酸定量分析方法研究, 腐植酸 2000, 1: 38-41。
- (2) 赵励军, 张辉, 硫酸铝对黄腐酸絮凝作用的研究, 化学工程师, 2004, 11: 63-64。
- (3) 吴宝华, 硫酸铝絮凝黄腐酸的条件研究, 化学工程师, 2004, 7: 54-55。
- (4) 裘余丹, 煤中黄腐酸的电渗析法分离纯化工工艺研究, 腐植酸, 1999, 4:19-23。
- (5) 葛洪光, 陈丽华, 泥炭中黄腐酸的分离研究, 延安大学学报 (自然版), 2001,20 (3): 57-58。
- (6) 焦元刚, 朱红, 邹静等, 风化煤中黄腐酸的提取研究, 化工时刊, 2007,21 (1): 30-32。
- (7) 郭晓峰, 俞蕙, 王佐, 电解质对黄腐酸溶液的絮凝机理探讨, 腐植酸, 1997,1;10-12。
- (8) 欧洲专利 EP00117223A1: 从泥炭等腐殖质中用碱性溶液提取, 然后经酸析沉淀、分离及分级等方法分离出用于肥料中的粗提黄腐酸, 与其相类似的方法如 1996 年专利公开号为 CN117036CE, 1999 年专利 CN1211392, 2003 年专利 CN456539 等。
- (9) 1993 年专利 CN1070568: 从风化煤中提取黄腐酸, 采用盐酸提取后, 碱液中和, 然后用高价金属盐沉淀, 再与阴离子交换树脂混合释放出黄腐酸, 经洗涤、分离、浓缩干燥后得到医用黄腐酸。
- (10) 1999 年专利 CN1213665: 从泥炭中用碱液提取出总腐植酸, 向提取液中加入乙醇提取出棕腐酸和黄腐酸, 再酸析沉淀分离出黄腐酸, 经回流、沉淀、浓缩干燥得黄腐酸盐。
- (11) 2003 年专利 CN1405211A: 从矿物源腐殖质中提取黄腐酸, 首先用水进行提取, 过滤收集滤液, 用超临界 CO₂ 对滤液进行抽提, 获得抽提液后去除杂质, 从而得到高纯度黄腐酸。
- (12) 2007 年专利 CN101033231A 是从低级别煤中提取高纯度医用黄腐酸, 采用酸性

溶液提取，固液分离后，通过树脂脱盐纯化，再经过浓缩干燥，得到黄腐酸，方法相对比较简单，杂质含量少。

(13) 2009 年专利 CN101486797A 是从草浆中提取黄腐酸，首先采用酸性溶剂进行提取，然后用絮凝剂絮凝沉淀去除杂质，滤液浓缩后即获得黄腐酸。

(14) 2010 年专利 CN101684132A 从有机质中提取腐植酸和黄腐酸，首先用碱性溶剂提取，再向提取液中加入 H_2O_2 ，固液分离后取液相溶液，该方法不能使腐植酸与黄腐酸分开，获得腐植酸与黄腐酸的混合液。

上述专利只涉及黄腐酸的提取及纯化方法，得到粗提或者精制黄腐酸，但未提供黄腐酸的定量测定方法。

1.3.2 确定试验方案，并进行了系统的试验；

1.3.3 根据 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构与编写规则》、GB/T 20000.2-2009《标准化工作指南第 2 部分：采用国际标准的规则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》的规定进行本标准的编制工作，形成《矿物源黄腐酸含量的测定》国家标准的征求意见稿。

1.3.4 征求意见稿经腐植酸肥料工作组函发工作组成员征求意见，根据工作组成员提出的意见修改后，形成征求意见稿报送全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会，于 2013 年 11 月 12-15 日在昆明的年会上进行了征求意见，并向未参加会议的委员和相关单位发送了征求意见稿，对反馈的意见分析处理修改后形成送审稿，在 2014 年 9 月 15-18 日在山东东平召开的标准审查会上未通过审查，按代表意见修改后再次形成送审稿。

二、本标准制定原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据）

2.1 本标准制定原则

本标准的制定以适应我国含矿物源腐植酸类物质的原料和肥料中黄腐酸的检测要求为基准，根据 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构与编写规则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》的规定进行本标准的编制工作，主要技术参数满足《食品卫生检验方法理化部分总则》_GB/T 5009.001-2003《灵敏度检出限精密度》的要求，以综合标准化思想为指导，依据近现代科学研究成果为依据，以有利于指导企业生产和农业应用腐植酸类肥料、利于腐植酸资源合理开发利用、和利

于与国际及发达国家检测方法接轨为原则，确保标准的统一性、科学性、系统性、实用性。

2.2. 本标准的主要技术内容及确定依据

本标准的制定主要参考了 1.3.1 文献方法，并综合上述文献，拟定了“矿物源黄腐酸含量的测定”试验方案：

包括提取过程中称样量、提取溶剂的选择、提取时间及氧化时间选择等条件试验。样品经碱性溶液或水提取，过滤，然后酸化沉淀，去除腐植酸，过滤，收集滤液定容。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，根据硫酸亚铁铵溶液消耗量计算黄腐酸碳含量，根据计算公式得出样品中黄腐酸的碳含量。本项目所建立的方法操作简捷，快速，所用仪器为试验室常规仪器，所用试剂硫酸、水和重铬酸钾等为试验室常用试剂，方法可操作性强和易于推广普及。

三、主要试验（或验证）的分析

3.1 收集典型样品

为了确保标准的广泛适用性，收集了具有代表性的 139 种腐植酸原料和腐植酸肥料样品（见表 1），主要来源为泥炭、风化煤及褐煤。其中选出 23 个样品用于黄腐酸检测方法标准研究。

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	山东创新科技股份分公司
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	腐植酸膏肥（春萌）	褐煤	云南容大生物化工有限公司
74	腐植酸膏肥（夏生）	褐煤	云南容大生物化工有限公司
75	腐植酸膏肥（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

3.2 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%氢氧化钠水溶液或 1%氢氧化钠/0.5%碳酸钠混合溶液黄腐酸提取率较高。

3.2.1 提取溶液中金属离子含量

3.2.1.1 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 3。从表 3 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可能会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 2 不同溶剂提取黄腐酸中金属离子含量比较

序号	金属离子	含量 (ug/mL)			含量 (ng/mL)			
		铁	镁	钙	铜	锌	镍	锰
1	泥炭 1#-1	9.901	2.099	16.14	37.17	25.25	49.37	114.9
2	泥炭 1#-2	10.35	2.022	15.66	52.73	28.24	51.04	113.1
3	泥炭 1#-3	14.39	2.749	17.99	53.61	21.52	49.45	173.9
4	风化煤-1	0.599	2.089	34.06	34.42	60.66	38.25	64.19
5	风化煤-2	1.245	2.252	36.35	58.4	151.3	83.93	77.89
6	风化煤-3	3.323	2.101	33.08	49.62	70.74	30.48	68.57
7	泥炭 2#-1	2.082	0.5044	12.61	49.71	25.44	18.08	43.58
8	泥炭 2#-2	2.732	1.338	20.53	64.53	30.97	24.39	61.98
9	泥炭 2#-3	1.764	0.4645	9.951	68.52	32.43	23.59	14.47
10	褐煤-1	1.98	0.387	5.657	55.88	54.15	36.28	13.26
11	褐煤-2	1.884	0.659	7.752	61.94	75.65	32.41	15.73
12	褐煤-3	1.933	0.508	5.533	71.2	76.31	27.61	14.22
13	腐植酸颗粒肥	9.46	1.299	12.13	182	66.18	15.82	13.4
14	含铁多元肥	10.48	20.06	164.9	106.2	2849.0	59.53	583.5
15	有机肥 1#	1.487	0.574	9.956	78.66	42.03	13.31	31.73
16	有机肥 2#	2.19	4.736	32.55	66.52	67.62	10.01	276.5
17	复混肥 1#	0.172	0.26	1.811	75.17	74.16	1.692	12.9

18	复混肥 2#	0.502	0.697	4.681	66.07	64.0	1.461	5.17
----	--------	-------	-------	-------	-------	------	-------	------

注：-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，势必在重铬酸钾氧化黄腐酸过程中也参与氧化还原反应，而黄腐酸的测定结果是根据重铬酸钾的消耗量计算的，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、锰、镁等，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。

3.2.1.2 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 3。

表 3 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 3 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 4 中数据分析可知，在无机盐溶液中非变价二价金属元素对碳含量的测定没有影响；Mn²⁺、Fe²⁺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4 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 3.2.1.2 中的硫酸盐溶液分别利用表 5 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 5 所示。

表5 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	150.75	12.85	88.14	8.94	172.56
FA-FeSO ₄	18.44	85.51	5.97	791.04	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。

从表 6 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%。这是由于镁离子能够抑制氧化剂的释放, 因此抑制了碳完全氧化; 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。

3.2.2 加入沉淀剂对黄腐酸测定影响

3.2.2.1 加入沉淀剂对黄腐酸中碳含量的影响

分别以氢氧化钠和磷酸三钠作为沉淀剂，将褐煤的黄腐酸提取溶液（FA）去除金属元素，定容体积，记为液体 1 和 2。准确称量 5mL FA、溶液 1 和溶液 2 各 5mL，直接用容量法分析测定碳含量，具体结果如表 6。

表 6 不同沉淀剂对黄腐酸碳含量测定影响

处理	FA 原样(对照) C_{ar} (mg/100mL)	加 NaOH 沉淀剂 C_{ar} (mg/100mL)	C_{ar} 增减 (%)	加 Na_3PO_4 沉淀剂 C_{ar} (mg/100mL)	C_{ar} 增减 (%)
1	5.05	8.20	62.38	9.10	80.20
2	1.00	0	-100	3.80	280.00
3	13.6	2.45	-81.99	8.7	-36.03
4	4.75	5.45	14.74	5.30	11.58

测定褐煤提取的黄腐酸碳含量时，受金属元素及变价金属元素影响很大。影响标准样品及产品碳含量测定的准确性，试验中采用了氢氧化钠及磷酸三钠两种脱除金属沉淀剂，检测了加入沉淀剂处理后样品的黄腐酸碳含量及部分金属元素含量，了解其对碳含量测定的影响，提高碳含量测定结果精确性情况。表 6 为加沉淀剂处理后黄腐酸碳含量测定结果数据。

从表 6 数据分析可知，与黄腐酸原样检测的碳含量结果相比，加入 NaOH 沉淀处理后，样品 1 和样品 4 碳含量分别增加 62.38%和 14.74%，样品 2 和 3 的碳含量分别降低 100%和 81.99%，从实验过程的现象分析来看，碳含量的降低是由于发生了黄腐酸共沉淀现象。加入 Na_3PO_4 沉淀处理后，样品 1、2 和 4 三个样品碳含量分别比对照增加 80.2%、28.0%和 11.58%，只有样品 3 碳含量比对照降低了 36.3%。从碳含量分析结果看，加入 Na_3PO_4 沉淀剂的处理效果优于 NaOH 处理效果。加入沉淀剂处理后碳含量增加，是由于固定黄腐酸的二价或三价金属离子被沉淀脱除，是脱除金属的这部分黄腐酸碳被氧化。样品 3 在两种沉淀剂处理后，碳含量均比对照明显降低，表明对照样品测定中存在还原态变价元素的干扰，使测定的黄腐酸碳含量增加，加入沉淀剂处理后，部分还原态金属离子被脱除，降低了干扰使处理后碳含量测定值减少。加 NaOH 处理后碳含量降低幅度远高于 Na_3PO_4 处理，这与 NaOH 处理有黄腐酸产生共沉淀有关。

3.2.2.2 加沉淀剂处理对褐煤黄腐酸中金属含量的影响

对褐煤黄腐酸加沉淀剂进行脱除金属离子处理的样品，进行了不同处理的碳含量测定之

后,对部分金属含量采用 4530F 原子吸收分光光度计进行了检测,了解不同沉淀剂脱除金属离子的应用效果。表 7 为褐煤黄腐酸原样金属含量数据表,表 8 和表 9 分别加入 NaOH 和 Na₃PO₄ 处理后金属含量分析数据。

表 7 褐煤黄腐酸原样金属含量分析数据(mg/100mL)

样品 编号	金属种类						金属离 子总量
	Ca	Mn	Mg	Cr	Zn	Fe	
1	29.90	0.50	4.94	0.15	0.30	6.22	42.01
2	2.30	0.42	0	0.27	0.16	5.92	9.07
3	159.00	0.05	3.85	0.09	0	0.98	163.97
4	187.65	0.50	12.50	0.11	0	3.76	204.52
平均含量	94.71	0.37	5.32	0.16	0.12	4.22	104.90

从表 7 褐煤黄腐酸原样的几种金属含量分析结果看,不同样品中金属含量差异很大,样品 4 的金属总含量是样品 2 的 23.1 倍,样品 4 的钙含量是样品 2 的 81.59 倍,按容量法测定黄腐酸含量,高价金属对黄腐酸的固定影响,以及变价元素对测碳含量的影响,在不同样品间会产生很大分析误差,如按重量法测定黄腐酸含量,也必须进行金属含量校正。从几种金属含量分析结果看,褐煤黄腐酸中钙、镁、铁含量较高,锌、锰、铬含量较低,从平均含量看,含钙量最高,是镁平均含量的 17.8 倍,是铁平均含量的 22.4 倍。

表 8 褐煤黄腐酸加氢氧化钠处理后金属含量分析数据(mg/100mL)

样品编号	金属种类						金属离 子总量
	Ca	Mg	Cr	Zn	Fe	Mn	
1	0.82	0	0.095	0	0.46	0.03	1.41
2	0	0	0.060	0	0.22	0.033	0.31
3	2.97	2.16	0.060	0	0.37	0.05	5.61
4	0.25	0	0.071	0	0.40	0	0.72
平均含量	1.01	0.54	0.072	0	0.36	0.028	2.01

表 9 褐煤黄腐酸加磷酸三钠处理后金属含量分析结果(mg/100mL)

样品 编号	金属种类						金属离 子总量
	Ca	Mg	Cr	Zn	Fe	Mn	

1	0.55	0	0.095	0	0.13	0.043	0.82
2	0.72	0	0.044	0	0.035	0.047	0.85
3	0.21	1.1	0.054	0	0.028	0.059	1.45
4	0.35	2.4	0.054	0	0.017	0.050	2.87
平均含量	0.46	0.88	0.062	0	0.053	0.05	1.51

从表 7、表 8、表 9 的分析数据经计算可知，按样品平均金属离子含量，加氢氧化钠处理后，金属离子平均总含量由原样的 104.90mg，降低为 2.01mg，脱除原样金属离子 98.08%；加磷酸三钠处理后，样品平均金属离子含量为 1.51mg，脱除原样金属离子达 98.56%。从脱除金属离子效果看，加磷酸三钠处理效果优于加氢氧化钠处理效果。两种沉淀剂脱除金属离子效果很显著，其中脱锌效果均最好，脱除率 100%；加磷酸三钠处理，脱钙、铁和铬效果分别比氢氧化钠处理增高 0.58%、7.27%和 6.25%，但脱除镁和锰的效果，加氢氧化钠的处理效果分别比加磷酸三钠处理高 6.39%和 5.95%。加氢氧化钠处理有黄腐酸共沉淀现象，脱除金属离子效果也不及磷酸三钠，实验结果表明加磷酸三钠处理效果优于氢氧化钠。从加沉淀剂后显著降低了样品中金属离子含量，使多数样品中的黄腐酸碳含量比对照的原样中碳含量显著增加，表明加沉淀剂处理降低了金属元素对黄腐酸碳含量测定的影响。但两种沉淀剂对镁的脱除效果分别只有 89.85%和 83.46%，脱除效果并不理想，表明这一问题需进一步研究。

3.2.3 磷酸三钠去除金属离子试验验证

在测试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。在黄腐酸的检测中所有的金属和非金属都进入黄腐酸提取液中，经上面试验数据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。关于金属的影响沈阳农业大学和辽宁普天科技有限公司分别作了验证研究，由辽宁普天科技有限公司（全国腐植酸肥料工作组）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。

3.2.3.1 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，数据如下表：

表 10 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 11 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(%)	0	2.15	2.30	0

从表 10 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，因此确定测黄腐酸的提取方法用 1%氢氧化钠溶液提取。

3.2.3.2 磷酸三钠去除金属离子数据及黄腐酸碳含量数据

（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 12 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
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(%)	15.30	17.40	16.00	16.00	标定：25.86mL 25.96mL C=0.096mol/L
碳含量平均值(%)	16.18				
偏差	5.4%	7.7%	1.1%	1.1%	

表 13 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：向待测液中加入 7.5—10mL 5%的磷酸三钠偏差最小，残存金属量也最低。确定 5%磷酸三钠适宜用量为 7.5mL。

(2) 肥料试验数据

1) 配置 N-P-K 肥料：

选取褐煤 10 号为样品，加入尿素（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 褐煤 10 号配制的 NPK 肥料样品提取黄腐酸，定容至 250mL，利用原子吸收分光光度计测量金属离子含量，测量数据如下表：

表 14 N-P-K 腐植酸肥料中金属离子含量

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

2) 配置 N-K 肥料：

选取褐煤 10 号为样品，加入尿素（10g）氯化钾（10g）配制肥料，N—K₂O 含量比为 7.5—10.3，以此肥料为样品，称取 2g 褐煤 10 号配制的 N-K 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 15 N-K 腐植酸肥料金属离子含量数据

加入磷酸三钠量/mL	Fe/mg	Zn/mg	Mn/mg	Ca/mg	Mg/mg	总量 g/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 16 N-K 腐植酸肥料提取的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(%)	2.44	2.72	2.98	
碳含量平均值(%)	2.71			
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。

3.2.4 几种提取溶剂测定结果黄腐酸碳含量比较

设计以下试验比较 1%氢氧化钠溶液、2.5% H_2SO_4 试验结果见表 17。

3.2.4.1 1%的氢氧化钠溶液提取

称取固体样品 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；期间摇动 3~4 次，取出锥形瓶，冷却至室温后，过滤；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；静置 30min 后过滤，用蒸馏水洗涤沉淀至 pH 值不变，合并滤液，加入 7.5mL5%的磷酸三钠，定容至 250mL；从中取出 5mL 进行容量法滴定。

3.2.4.2 2.5% H_2SO_4 提取

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；置于沸水中加热抽提 0.5~1h，间歇摇动锥形瓶；取出冷却后过滤，残渣西地质溶液无色为止；最后用 2.5%的 H_2SO_4 溶液定容至 250mL；从中取出 5mL 进行容量法滴定。

表 17 几种提取溶剂对黄腐酸测定结果影响

序号	样品编号	黄腐酸碳含量 (%)	
		1%NaOH	2.5% H_2SO_4
1	褐煤 9	0.54	0
2	褐煤 10	2.83	0
3	褐煤 11	2.45	0
4	褐煤 12	0.92	0
5	褐煤 13	0.23	0

6	褐煤腐钠 108	0.69	0.69
7	褐煤腐钠 130	0.46	0.46
8	风化煤腐钠 11	0.54	2.14
9	风化煤复混肥 117	1.99	1.91
10	风化煤腐铵 42	0.54	0
11	风化煤腐铵 50	1.61	0
12	泥炭 8	0.42	0.38
13	泥炭 9	0.34	0.40
14	泥炭 10	0.31	0.34
15	泥炭 12	0.42	0.38
16	泥炭 15	0.42	0.19
17	腐植酸钠 30	0.34	0.23
18	无机复混肥 147	0.27	0
19	风化煤 61	0.34	0.28
20	风化煤 90	0.27	0.12
21	风化煤 115	0.31	0.12
22	风化煤 124	0.08	0
23	风化煤 135	0.08	0.15

以上两种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，按以上样品分析结果，氢氧化钠提取的黄腐酸平均碳含量高于 2.5%H₂SO₄ 提取的黄腐酸平均碳含量，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。

综上所述，以及根据现有标准中腐植酸肥料中腐植酸的提取溶剂为 1%氢氧化钠，所以本标准最终确定以 1.0 %氢氧化钠溶液作为提取溶剂。

3.3 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 30min，60min，120min 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。

3.4 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, 提取剂为 70mL。

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 18, 其中 731 为云南泥炭样品, 730 为云南昭通褐煤样品。

表 18 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 18 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 提取剂不足以将所有腐植酸全部提取出来, 而黄腐酸是在总腐植酸提取基础上, 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。

3.5 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, 考察了提取温度对检测肥料样品中黄腐酸提取效率的影响, 分别在室温 25°C, 50°C, 70°C, 100°C 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: 肥料 +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 1h, 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, 用水少量多次洗涤, 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 19。由表 19 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。海拔高的地区沸水浴温度达不到 98~100°C, 可考虑采用油浴加温。

表 19 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 (°C)	黄腐酸碳含量 (%)
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏生物	25	2.11
50	腐植酸铵	风化煤	工程有限公司	50	2.55

50	腐植酸铵	风化煤		70	2.48
50	腐植酸铵	风化煤		100	3.23
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地肥业有 限公司	25	0.53
58	腐植酸钾	褐煤		50	0.68
58	腐植酸钾	褐煤		70	0.75
58	腐植酸钾	褐煤		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		50	1.13
79	腐植酸钠	褐煤		70	1.43
79	腐植酸钠	褐煤		100	1.73

3.6 酸析沉淀步骤 pH 值优化

采用碱性溶液提取待测样品后，过滤收集滤液，此滤液中同时含有黄腐酸及腐植酸及其它杂质，由于黄腐酸可溶于酸性溶液，而腐植酸溶于碱性溶液，因此，可通过调节提取液的 pH 值将黄腐酸与腐植酸分离。在酸析沉淀去除腐植酸，分离出黄腐酸这一步，通过试验考察了不同 pH 值对黄腐酸提取量的影响。在试验中，选择腐植酸钾、腐植酸钠、腐植酸铵类肥料样品 58#，79#，50#采用 1%氢氧化钠溶液提取，过滤后收集滤液及洗脱液，调节提取液 pH 在 5~7 间时，油浴腐植酸盐呈胶溶状态，观察到提取液中基本没有腐植酸沉淀，所以无法实现黄腐酸与腐植酸的分离。而当提取液 pH<5 后，溶液中开始出现腐植酸沉淀，溶液 pH 值越小，沉淀越多，而当 pH 值达到 0~1 左右时，通过测定氧化还原时硫酸亚铁铵消耗量（此时硫酸亚铁铵消耗量稳定不变），确定腐植酸可完全沉淀，见图 1，所以确定在酸洗沉淀这一步，通过加入稀酸，使溶液 pH 值近似 1，此为最佳的酸析沉淀的 pH 值。

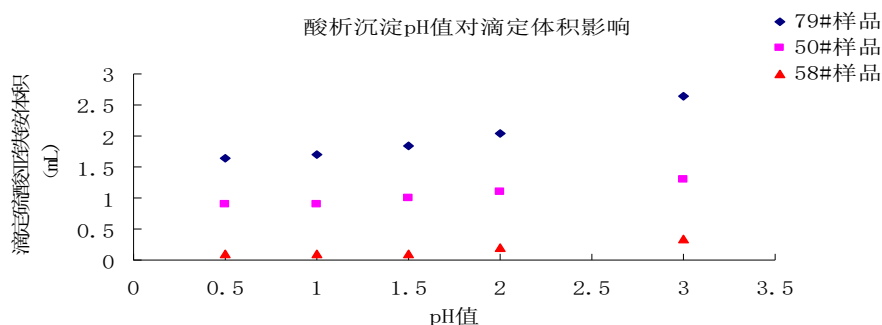


图 1 酸洗沉淀步骤 pH 值不同对黄腐酸提取效果比较

上述为腐植酸肥料分离腐植酸与黄腐酸的最佳 pH 值，考虑到风化煤、褐煤及泥炭等原料与肥料中成分不同，其分离腐植酸与黄腐酸的最佳 pH 值也应进行考察，试验结果见表 20、表 21、表 22。

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 (pH 值)	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

注：“F”代表风化煤。

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 (pH 值)	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

注：“H”代表褐煤。

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 (pH 值)	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

注：“N”代表泥炭。

从表 20、表 21、表 22 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。

结合上述研究结果及考虑测定过程的可操作性，本标准确定腐植酸原料与肥料中腐植酸和黄腐酸分离的酸化条件统一为 pH=1。

3.7 酸析沉淀温度影响

确定了酸析沉淀的合适 pH 值后，考察了不同沉淀温度对腐植酸肥料中腐植酸沉淀速度的影响。酸析沉淀温度分别设定为室温 25℃、40℃、60℃、80℃。

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 1h 后考察温度影响，过滤去除腐植酸沉淀，洗涤沉淀，收集滤液及洗脱液用水定容至 250mL，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；取 5mL 样品进行氧化还原，然后进行滴定，根据硫酸亚铁铵消耗量，计算肥料中的黄腐酸碳含量。根据试验中考察的酸析沉淀温度对腐植酸沉淀速度的影响，确定合适的酸析沉淀温度，测定结果见表 23。从表 23 可发现，不同沉淀温度对黄腐酸定量结果影响不大，从试验方便、可行角度考虑，选择沉淀温度为室温 25℃。

表 23 不同沉淀温度对黄腐酸碳测定影响

样品编号	样品名称	矿物源	沉淀温度 (°C)	黄腐酸碳含量 (%)
138	泥炭	泥炭	25	0.29
138	泥炭	泥炭	40	0.28
138	泥炭	泥炭	60	0.29
138	泥炭	泥炭	80	0.27

50	腐植酸铵	风化煤	25	1.71
50	腐植酸铵	风化煤	40	1.70
50	腐植酸铵	风化煤	60	1.71
50	腐植酸铵	风化煤	80	1.71
55	腐植酸钠	风化煤	25	0.90
55	腐植酸钠	风化煤	40	0.90
55	腐植酸钠	风化煤	60	0.89
55	腐植酸钠	风化煤	80	0.90

3.8 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碳含量测定结果的影响：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 24。从表 24 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 24 不同氧化方式对黄腐酸碳含量测定影响

样品编号	样品名称	矿物源	产地	氧化方式	黄腐酸含量 (%)
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏生物工程公司	蒸干	2.03
50	腐植酸铵	风化煤	辽宁阜新鑫鹏生物工程公司	湿法	2.18
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地肥业公司	蒸干	0.53
58	腐植酸钾	褐煤	贵州绿大地肥业公司	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	贵州绿大地肥业公司	蒸干	0.90
55	腐植酸钠	风化煤	贵州绿大地肥业公司	湿法	0.91

88	泥炭	泥炭	辽宁彰武亿佳公司	蒸干	1.24
88	泥炭	泥炭	辽宁彰武亿佳公司	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

3.9 待测液适宜取样量优化试验

在试验中分别吸取 5mL, 10mL, 15mL, 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, 随吸取溶液体积增加, 测定值偏低, 所以确定吸取待测液为 5mL。

3.10 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 30min, 60min, 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 2。

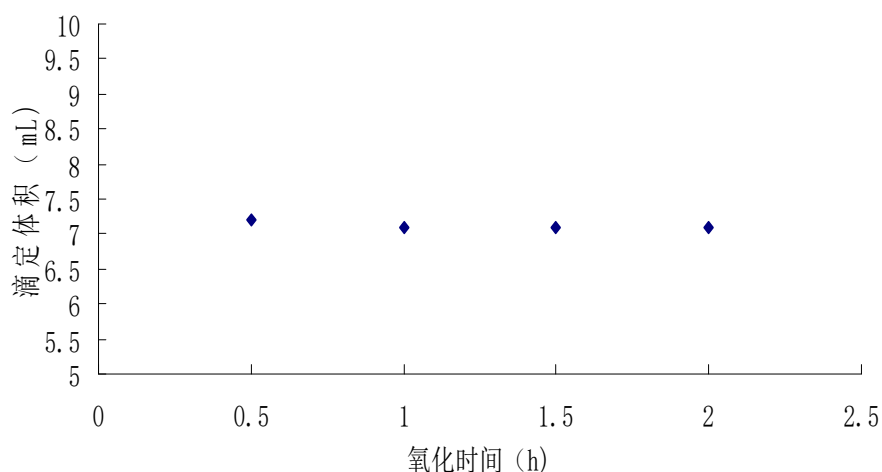


图 2 氧化时间对黄腐酸测定结果的影响

3.11 检测方法评价

检测方法精密度的试验方法见 GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2: 1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》。

3.11.1 准确度

采用标准加入法确定方法准确度，在选取已知碳含量的腐植酸肥料中添加已知量的黄腐酸标准物质，经过氧化滴定后测定其含碳量，计算回收率，以回收率测定结果表示方法准确度，由于目前尚无黄腐酸标准品出售，以性质相近的其它标准物质代替，本标准制定中选择邻苯二甲酸氢钾作为标准物质进行准确度测定，试验步骤采用上述优化后的试验条件，试验结果见表 25，从试验结果可以看出，制定的黄腐酸测定标准准确度可以满足试验测定要求。

表 25 准确度试验测定结果

样品的标识	标准物质添加量 (%)					
	1.0%		5.0%		10.0%	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
腐植酸铵 50#	80.19	4.98	95.74	3.22	102.13	2.05
腐植酸钾 58#	95.04	4.77	89.36	4.59	86.17	4.21
腐植酸钠 79#	119.15	4.08	92.55	3.68	84.57	3.76

3.11.2 重复性

在本单位由同一操作者使用相同的前处理方法和设备，在短时间内(同一天内)，对相同样本中的黄腐酸含量进行了 6 次重复测定，测定值见表 26。

表 26 重复性试验测定结果

样品的标识	6 次连续测定结果 (%)						RSD%
	1	2	3	4	5	6	
褐煤 15#	1.48	1.45	1.44	1.46	1.45	1.46	0.94
腐植酸颗粒肥 59#	1.61	1.57	1.58	1.60	1.61	1.56	1.35

黄腐酸钾 64#	3.88	3.79	3.82	3.80	3.85	3.84	0.87
泥炭 67#	4.37	4.43	4.39	4.40	4.41	4.38	0.49
腐植酸液体肥 70#	1.97	1.95	2.00	2.05	1.99	1.96	1.82
复混肥 65#	1.87	1.93	1.88	1.89	1.92	1.95	1.65
泥炭 40#	3.21	3.25	3.32	3.27	3.33	3.17	1.91
风化煤 49#	2.33	2.25	2.30	2.27	2.35	2.36	1.92
风化煤 43#	0.85	0.88	0.89	0.87	0.86	0.86	1.70
腐植酸钾 123#	1.04	1.03	1.02	1.03	1.05	1.08	2.05
腐植酸钾 109#	1.45	1.51	1.50	1.32	1.39	1.44	4.96
腐植酸铵 103#	0.42	0.38	0.42	0.43	0.42	0.39	4.88
腐植酸钠 55#	0.91	0.89	0.96	0.88	0.93	0.90	3.21
腐植酸钠 53#	1.87	1.92	1.85	1.86	1.93	1.90	1.75

由表 26 可知,在同一试验室操作条件下,短时间内对 15 种样本进行连续测定 6 次,其变异系数均在 5.0 %以下,说明此方法进行样品分析结果是可靠的。

3.11.3 再现性

参照 GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2: 1994《测量方法与结果的准确度(准确度与精密密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行。安排了五个具有法律效力和资质的试验室进行方法重复性和再现性的比对试验,试验数据见表 27。

表 27 再现性试验测定结果

样品的标识	5 家实验室测定结果 (%)					平均值 (%)	RSD %
	河南	鞍山	沈农	陕西	沈阳		
腐植酸钾 109#	1.20 (0.83)	1.09 (6.45)	1.37 (7.30)	1.47 (16.33)	1.30 (3.08)	1.29	11.33
腐植酸钾 47#	6.43 (1.71)	6.10 (2.46)	6.26 (6.07)	6.37 (9.11)	6.90 (3.77)	6.41	4.68

腐植酸钠 63#	0.37 (5.41)	0.36 (8.45)	0.43 (9.30)	0.50 (8.0)	0.40 (5.0)	0.41	13.67
腐植酸钠 30#	0.50 (3.22)	0.49 (6.19)	0.63 (6.35)	0.83 (9.68)	0.54 (3.7)	0.60	23.57
腐植酸有 机肥 105#	0.98 (3.06)	0.90 (4.44)	0.89 (7.90)	0.46 (6.52)	1.10 (9.09)	0.87	27.95
腐植酸复 混肥 27#	0.75 (3.45)	0.76 (7.89)	0.81 (6.21)	0.86 (5.81)	0.82 (4.88)	0.80	5.66
腐植酸铵 42#	0.37 (2.70)	0.38 (8.00)	0.31 (9.84)	0.09 (0)	0.42 (4.76)	0.31	41.80
风化煤 49#	2.89 (4.48)	2.75 (3.64)	2.65 (3.77)	2.30 (4.78)	2.98 (8.05)	2.71	9.72
褐煤 15#	0.64 (0)	0.61 (6.56)	0.74 (8.11)	0.96 (8.33)	0.69 (5.8)	0.73	19.07
泥炭 88#	2.00 (7.46)	1.92 (2.08)	2.15 (4.65)	2.10 (0)	2.21 (3.62)	2.08	5.60

附：括号中为相对相差，单位%。

由表 27 可知，选取 10 种典型样品（其中包括不同来源的单质肥、复混肥、原料）通过 5 家实验室测定结果比较，黄腐酸含量>1.0%时，相对标准偏差均在 15.0 %以下，说明此方法在黄腐酸含量相对较高时其再现性可满足分析测定要求。但黄腐酸含量<1.0%时，其相对标准偏差较大，说明该检测方法在黄腐酸含量较低时测定误差相对较大。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

目前尚无国际及国内的肥料中黄腐酸的检测标准。本标准参考文献方法，建立了定碳—容量法测定腐植酸及黄腐酸产品中黄腐酸含量的方法。其技术参数符合国家对肥料检测的要求。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准测定方法标准，与现行的法律、法规及其他国家标准没有矛盾。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

6.1 腐植酸与黄腐酸关系的分歧意见处理经过

6.1.1 在我国腐植酸与黄腐酸的概念存在两种不同意见

一种是国际土壤学会、腐殖质学会和我国土壤学界的关于腐植酸和黄腐酸概念：将腐殖物质中分子量较大，具有芳香族、脂肪族及多种官能团特征结构的，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称为胡敏酸或腐植酸；将腐殖物质中一组分子量较小，既能溶于稀碱溶液，又能溶于酸和水的物质，稀溶液呈黄色或棕黄色的有机弱酸混合物称为富里酸或黄腐酸。腐植酸中不含有黄腐酸。

另一种是我国煤炭腐植酸行业关于腐植酸和黄腐酸的概念：能用稀碱液或焦磷酸钠碱液从含腐植酸类物质中提取的一组分子量相对较高、组成十分复杂的缩合羟基多羧酸无定型混合物称为腐植酸；腐植酸中既能溶于稀碱溶液，又能溶于酸、乙醇和水的一组分子量较小、缩合度较低的羟基羧酸类混合物称为黄腐酸。腐植酸中含有黑腐酸、棕腐酸、黄腐酸。

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经查阅国内外资料，和经过试验、企业及市场考察、专家交流会后认为：我国应本着科学发展的原则，有利于理论指导实践，有利于建立科学合理的检测方法和规范的评价标准，有利于资源的合理开发利用并与国际接轨的原则来统一腐植酸和黄腐酸的概念。

腐植酸肥料工作组邹德乙教授通过 20 余次学术交流会做报告，及在国内权威的专业杂志《腐植酸》、《化肥工业》发表 5 篇论文进行宣传、统一认识。同时，腐植酸肥料工作组进行近百余家企业实地考察时，都通过企业内部交流会的形式进行宣传，并得到企业的主要领导和科研人员的认同。

6.1.2 分歧意见处理的理论依据和实践依据

1) 从概念上，腐植酸溶于碱液，不溶于酸和水，而黄腐酸溶于酸和水；同时腐植酸与黄腐酸在分子量、结构特征、抗絮凝性、生物活性等理化性质存在明显差异，所以腐植酸与黄腐酸不宜归属于一种物质。

2) 国际学术组织及权威性学术专著依据：国际腐殖质学会、国际土壤学界，将土壤中的 humic substances 腐殖物质分为 humic acid 胡敏酸（腐植酸）、fulvic acid 富里酸（黄腐酸）和 humin 胡敏素（不溶物）。在我国农业百科全书土壤卷、英国拉塞

尔著《土壤条件与植物生长》权威性著作中均有上述同类阐述。所以，本着与国际接轨和科学的角度看，将腐植酸 humic acid 中含有黄腐酸 fulvic acid，显然是不妥的。

3) 从实践检测方面，现国际标准 ISO5073 存在问题较多：①概念不清楚，测腐植酸碳系数时，用碱解酸沉淀重量法测腐植酸，腐植酸中不包括黄腐酸；用容量法测总腐植酸和游离腐植酸时，腐植酸中包括黄腐酸；②测碳系数时，控制分离腐植酸和黄腐酸 pH 条件为 1~3，控制条件不严密，易增大测试误差，多数样品在 pH=3 时，腐植酸含量明显降低；③测定总腐植酸和游离腐植酸时加提取剂量过大，使很多样品测的总腐植酸含量明显低于游离腐植酸含量。

4) 原定义中的黄腐酸有醇溶性。通过腐植酸肥料工作组大量的实验验证发现，黄腐酸并不能全部溶于醇，还有大部分水溶，因此，煤炭行业的黄腐酸的定义也不确切。

5) 农业生产实践依据：从农业生产实践和资源合理开发利用方面，腐植酸与黄腐酸的平行划分更加科学合理，因为我国有的风化煤含黄腐酸高达 15%至 30%，黄腐酸的价格比腐植酸高几倍甚至几十倍，也称为腐植酸来处理，造成资源的浪费；农业生产应用的也只有腐植酸肥料和黄腐酸肥料，并没有黑腐酸肥料和棕腐酸肥料。

6) 从标准的统一性、科学性、适用性、方面，本着腐植酸与黄腐酸为两种不同有机酸，有利于制定科学合理统一的检测方法标准，降低检测误差；有利于与国际接轨，国际土壤学会、国际腐殖质学会及美国、加拿大、日本等一些国家均将腐植酸与黄腐酸分别检测。

7) 从我国现行的应用标准方面，NY/T 1971-2010 水溶肥料腐植酸的测定、HG/T 3276-2012 腐植酸铵肥料分析方法的两个行业标准中即是酸沉淀部分为腐植酸，也是将黄腐酸分离出去了。

所以，制定的腐植酸检测方法标准将腐植酸与黄腐酸分别进行检测，与我国现行标准具有统一性和协调性，有利于标准的贯彻实施。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议将本标准作为推荐性国家标准颁布实施。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

为了更好地实施本国家标准，建议开展本国家标准技术的培训及建立实施标准试点企业工作。

九、废止现行有关标准的建议

建议废止现有将黄腐酸计入腐植酸含量的检测方法，包括行业标准、地方标准和企业标准。

十、其他应予说明的事项

建议立项制定黄腐酸碳系数测定方法国家标准。
