



腐植酸应用丛书

中国腐植酸工业协会 组织编写

腐植酸

FUZHISUAN
CHANPIN FENXI
JI BIAOZHUN

产品分析及标准

李善祥 编



化学工业出版社



腐植酸应用丛书

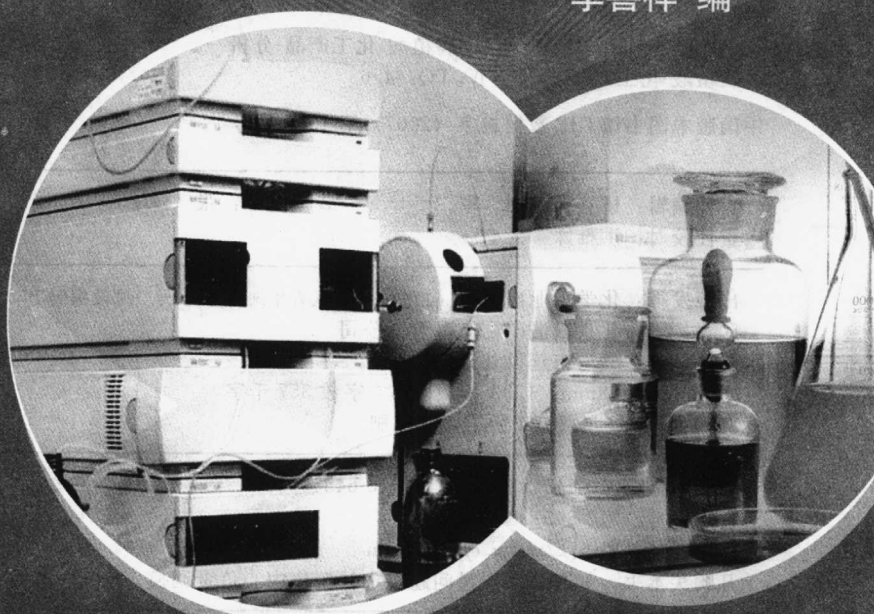
中国腐植酸工业协会 组织编写

腐植酸

FUZHISUAN
CHANPIN FENXI
JI BIAOZHUN

产品分析及标准

李善祥 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《腐植酸应用丛书》的一个分册,分上篇(产品分析)和下篇(产品标准)两部分。上篇部分系统介绍了腐植酸产品的分析技术,包括腐植酸的质量分析、性质与组成结构分析及腐植酸肥料中常量与微量元素的分析。另外,对腐植酸及其产品中的金属等相关元素的分析技术也做了详细介绍。下篇则系统收录了近年来各类腐植酸产品的最新标准,并对相关标准作了重点分析。实用性强。

本书可供广大从事腐植酸领域研发、生产、质量检验等人员阅读,也可供大专院校农业植保、煤化工等相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

腐植酸产品分析及标准/李善祥编. —北京:化学工业出版社, 2007.9

(腐植酸应用丛书)

ISBN 978-7-122-01136-7

I. 腐… II. 李… III. ①腐植酸-化工产品-分析
②腐植酸-化工产品-标准 IV. TQ444.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 139991 号

责任编辑:杨立新 刘 军
责任校对:洪雅姝

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京云浩印刷有限责任公司
装 订:三河市延风装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张13 字数357千字
2007年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:40.00 元

版权所有 违者必究

《腐植酸应用丛书》编委会

主 任 曾宪成

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

成绍鑫 冯元琦 李宝才 李善祥 林启美

孟宪民 许恩光 曾宪成 张彩凤 郑 平

序

纵观汪洋书海，腐植酸类图书甚少。在已出过的腐植酸类图书中，唯郑平先生主编的《煤炭腐植酸的生产和应用》（1991年出版）一直在业内独享清教，这与博大精深的腐植酸类物质的客观存在极不相称。

在浩瀚广袤的地球生物圈里，蕴藏着一种不引人注目的暗色有机物，这就是腐植酸类物质。腐植酸是天然高分子有机化合物，广布于土壤、江河、湖泊、沼泽、森林等自然界中，是地球碳循环的重要组成部分，亦是“维持生命的贮库和生物圈的保护者”。

人类真正认识腐植酸，自1786年德国 Achard 首次从泥炭中提取腐植酸后，德国 Vauquelin 和 Thomson 分别于1797年、1807年用碱液从腐解植物残体和土壤中提取出腐植酸，距今只有221年。如果以我国“药圣”明代著名医药学家李时珍《本草纲目》著作中编入的“乌金散”（国家中医药保护品种，“乌金”系指腐植酸）为个例的话，说明我国腐植酸的应用已有四百多年的悠久历史。

自1957年3月起，我国开始煤炭腐植酸的研究、生产和应用，走过了从理论到实践、从论证到创新、从示范到推广的过程，取得了由量变到质变的一系列重要成果，确立了腐植酸对国民经济一、二、三产业有益补充的历史地位。50年中，我国腐植酸产业先后经历了基础研究的“开拓期”（1957~1966年）、“文革”时期的“间歇期”（1966~1974年）、国家推动的“黄金期”（1974~1985年）和市场化发展的“自然生育期（1985~2006年）”四个阶段。现在，伴随着国民经济可持续发展的需要，终于迎来了市场成长的最好时期。

人类从土壤、水体等中获取腐植酸原料几乎不可能，而煤炭腐植酸的开发利用则成为必然。工业利用的腐植酸，主要从富含腐植酸的矿源（褐煤、风化煤、泥煤）中提取。我国煤炭腐植酸资源丰富，已知的褐煤约 1265 亿吨，风化煤约 1000 亿吨，泥炭约 125 亿吨，价值高达人民币百万亿元。20 世纪 60 年代初，我国开始煤炭腐植酸生产，至今已形成工业化规模，主要有腐植酸、硝基腐植酸、腐植酸盐等三大类数以百计的产品。这些原创产品由最初在农业开发中的应用，逐步渗入工业、矿业、医药、保健乃至环境治理等众多应用领域，并已在绿色环保产业中彰显出独有魅力。而且，中国腐植酸产品种类之多、应用范围之广，均居世界前列。

20 世纪 90 年代初，“生物腐植酸”脱颖而出，这是我国科技工作者师法自然而取得的一项重要成果。“生物腐植酸”称谓缘于两个显著特点：一是原料均系生物质，二是产物依靠生物发酵，两者可不断优化和再生利用。生物腐植酸具有广泛的生物活性。目前，在大农业各领域中均得到了很好的应用，如腐植酸可降解液态地膜、腐植酸水产健康养殖、腐植酸植物康复制剂等新品新秀。

人类认识腐植酸是一个渐进的过程。在我国计划经济条件下，腐植酸在国民经济分类中只是一个小类，产品多以稳定剂、调节剂、助剂等形式存在，只是经济发展中“公益性”的“润滑剂”。当人类在工业领域极尽扩张，大量消耗初级资源，生态环境遭到破坏，直至民生安全受到威胁时，腐植酸的作用和地位才得以凸显出来。

腐植酸与环境和谐共生的天然本色，必将造就腐植酸成为关怀人类的新产业。毫不夸张地说，人类赖以生存的土壤、水体、空气、动植物、有益微生物等环境因子，不可回避地都要牵涉到腐植酸类物质；人们生产生活使用的肥料、农药、处理剂、吸附剂、化学品和医药保健品等，凡是涉及绿色环保和食品安全产业链上的要素，无不把注意力转向腐植酸的开发应用上来。正如世界知名土壤化学家 M. 斯尼茨尔教授所说：“腐植酸类物质广泛分布于地球表面，直接或间接地控制着许多反应，影响着这个地球上人类的生

存，并继续地向许多久经考验的科学家的的好奇心和智慧发起挑战。”

回顾历史，我们付出了辛勤的劳动，获得了丰硕的果实，积累了宝贵的经验和教训。中国腐植酸工业协会组织全国从事腐植酸研发、生产和应用等领域的专家和科技工作者编写《腐植酸应用丛书》，其目的正是：总结过去，分享成果；浓缩精华，推进未来！

曾宪成

2007 年 8 月于北京

前 言

历时一年艰辛劳作，作为《腐植酸应用丛书》的一个分册——《腐植酸产品分析及标准》一书终于撰写完成。扶持和发展以促进人类健康、安全、生态与环境保护为目标的腐植酸的研究、生产与应用是我们共同的责任和义务。为腐植酸这一朝阳产业添砖加瓦正是本书编者的良苦用心。但愿本书的出版发行能对推动我国腐植酸的健康、快速发展，特别是标准化体系的实施和建设有所裨益。为从事腐植酸科研、教学、生产、应用以及对腐植酸感兴趣的人们提供一本内容系统翔实、实用性强、使用方便可供借鉴和参考的专业工具书乃是编写本书编写的宗旨。

本书编写过程中得到来自中国腐植酸工业协会以及诸多同仁好友等许多人的关心、支持和帮助。吴奇虎先生提供了“腐植酸”自创刊以来的全部资料。大部分钻井液处理剂标准由胜利油田泥浆公司王保田先生提供。农业方面多数标准由中国腐植酸工业协会提供。石油勘探开发院石永丽高工、中科院山西煤化所成绍鑫研究员等也为本书的编写给予热忱帮助。在本书出版付梓之际，作者谨向对所有给予过关心、帮助的诸位同仁表示深深的谢意。

由于腐植酸本身的复杂性和人们在科学与技术上对腐植酸认识的局限性，加之编者水平所限，疏漏和不妥之处在所难免，诚请读者不吝指正。

李善祥

2007 年 6 月于太原

目 录

上篇 产 品 分 析

第一章 概述	3
第一节 腐植酸分析的任务和意义	3
第二节 腐植酸分析概况	4
第三节 腐植酸标准概述	8
参考文献	9
第二章 腐植酸的质量分析	10
第一节 样品的采集和制备	10
一、原料样的采集和制备	10
二、腐植酸产品样的采集和制备	13
第二节 工业分析	15
一、水分的测定（空气干燥法）	15
二、灰分的测定	17
三、挥发分的测定	19
四、固定碳的计算	21
第三节 有机元素分析	21
一、碳和氢的测定	21
二、全氮的测定	30
三、全硫的测定	34
（一）重量法测定全硫（艾氏法）	34
（二）高温燃烧中和法	37
（三）自动定硫仪测定硫	41
四、氧的计算	41
第四节 腐植酸的分析	42

一、原料煤中腐植酸的测定	42
(一) 重量法	42
(二) 容量法	46
二、提纯腐植酸 (含 $\text{HA} \geq 80\%$ 的原料煤) 中 腐植酸的测定	48
三、黄腐酸含量的测定	49
(一) 计算法	49
(二) 容量法	49
(三) 树脂法	51
(四) 重量法	52
四、水溶性腐植酸产品中 HA 含量的测定	53
(一) 重量法	53
(二) 容量法	54
五、原煤及 NHA 吸氮量的测定	54
第五节 硝基腐植酸的分析	56
一、水分的快速测定	56
二、水分测定	57
三、灰分测定	57
四、全氮的测定	57
五、腐植酸含量的测定	59
(一) 重量法 (棕黑腐酸 + 黄腐酸)	59
(二) 容量法	59
六、硝酸态氮的测定	59
七、游离硝酸的测定	61
八、交换容量 (C. E. C.) 的测定	62
(一) 盐酸回滴法	63
(二) 醋酸铵法	65
九、 pH 值的测定	66
十、原煤粒度的测定	66
参考文献	67

第三章 腐植酸性质与结构分析	68
----------------------	----

第一节 腐植酸的分离、纯化与分级	68
一、腐植酸的提纯与分离	69
二、腐植酸的纯化与分级	72
(一) 酸-溶剂-树脂法	72
(二) H 型阳离子表面活性剂法	73
(三) 盐析法	73
(四) 凝胶过滤色谱法 (GPC)	74
(五) 溶剂分级法	74
(六) 膜分离技术	75
第二节 含氧功能团的分析	77
一、总酸性基的测定	78
(一) 碱溶氯化钡沉淀电位滴定法	78
(二) 氢氧化钡法	79
二、羧基的测定	81
(一) 碱溶酸析醋酸钙法 (常量法)	82
(二) 羧基微量快速测定法	83
(三) 醋酸钙法 (常量法)	84
三、酚羟基的计算	85
四、电位和电导滴定法测定酸性功能团含量与强度	85
五、总羟基的测定 (Brooks 法)	86
六、醇羟基的计算	88
七、羰基的测定	88
八、醌基的测定 (Sn^{2+} 还原-电位法)	90
九、甲氧基的测定 (Zeisel 法)	92
第三节 理化性质分析	95
一、pH 值的测定	95
二、交换容量 (C. E. C.) 的测定	96
三、 E_4/E_6 的测定	96
四、凝聚限度的测定	97
五、HA 络合稳定常数的测定	99
第四节 波谱分析	104
一、红外吸收谱带及归属	104

二、HA 的 ¹ H-NMR 常见波谱及归属	106
三、HA 的 ¹³ C-NMR 常见波谱带及归属	106
第五节 分子量测定	107
一、气相渗透压法 (VPO)	107
二、冰点降低法	109
三、黏度法	110
四、沸点升高法	112
五、凝胶过滤色谱法 (GPC)	113
参考文献	115
 第四章 腐植酸类肥料中常量元素的分析	117
第一节 形态氮的测定	117
一、氨态氮的测定	117
二、硝酸态氮的测定	118
三、酰胺态氮的测定	118
第二节 总氮的测定——蒸馏后滴定法	120
第三节 磷的测定	125
一、水溶性磷的测定 (磷钼酸喹啉重量法)	125
二、有效磷的测定	127
第四节 钾的测定	129
一、腐植酸钾中钾的测定	130
(一) 四苯硼酸钾重量法	130
(二) 火焰光度法	132
二、腐植酸复混肥中钾的测定	133
(一) 重量法	133
(二) 焰光度法	135
参考文献	135
 第五章 腐植酸及其肥料中微量元素的分析	136
第一节 锌的测定	136
一、原子吸收光谱法	136

二、双硫脲分光光度法	138
三、等离子发射光谱法	141
第二节 硼的测定	141
一、甘露醇-硼酸容量法	141
二、姜黄素比色法	144
第三节 锰的测定	145
一、原子吸收光谱法	145
二、等离子发射光谱法	147
第四节 铁的测定	148
一、原子吸收光谱法	148
二、邻菲罗啉分光光度法	150
三、等离子发射光谱法	152
四、容量法	152
第五节 钼的测定	153
一、硫氢酸钠分光光度法	153
二、等离子发射光谱法	155
第六节 铜的测定	156
一、原子吸收分光光度法	156
二、示波滴定法	158
三、等离子发射光谱法	160
第七节 等离子发射光谱测定法测定 Zn、Mn、 Mo、Fe、Cu	160
第八节 硒的测定	162
一、DAB 分光光度法	162
二、氢化物发生-原子吸收光谱法	164
第九节 铈组稀土的测定	167
参考文献	169

第六章 腐植酸及其产品中高价金属及有害元素的分析	170
第一节 钙镁的测定	170
一、钙的测定 (EDTA 法)	170

二、镁的测定	173
第二节 铁的测定	175
一、原煤及提纯腐植酸中铁的测定	176
二、腐植酸盐中铁的测定	178
(一) 分光光度法	178
(二) 间接碘量法	179
(三) 络合滴定法	180
第三节 铝和铬的测定	182
一、铝的测定 (EDTA 法)	182
二、铬的测定	185
第四节 有害元素的分析	186
一、砷的测定	186
(一) 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	186
(二) 砷钼蓝分光光度法	190
(三) 氢化物发生-原子吸收光谱法	193
二、镉的测定	196
(一) 原子吸收光谱法	196
(二) 双硫脲分光光度法	198
三、铅的测定	201
(一) 原子吸收光谱法	201
(二) 双硫脲分光光度法	203
四、铬的测定-原子吸收分光光度法	206
五、汞的测定	208
(一) 原子吸收分光光度法 I	208
(二) 原子吸收分光光度法 II	210
六、氯离子的测定 (硫氢酸盐法)	213
七、腐植酸中 Cr、Cd、Pd 的同时测定—原子吸收光谱法	215
参考文献	218

第七章 泥炭有机质组分系统分析	219
第一节 苯萃取物的测定	220

第二节	易水解物的测定	221
第三节	腐植酸的测定	223
第四节	难水解物的测定	223
第五节	不被水解物的测定	225
第六节	易水解物和难水解物中还原糖的 测定(贝尔德兰法)	225
第七节	粗蛋白质的测定	230
参考文献		231

下篇 产品标准

第八章	关于腐植酸及其产品的标准化	235
第一节	肥料中腐植酸的分析与标准制定	235
一、	肥料中腐植酸分析与标准制定滞后原因分析	235
二、	肥料中腐植酸的分析与标准制定	236
第二节	腐植酸及其产品标准选编	244
参考文献		245
第九章	腐植酸及一般产品标准	246
第一节	行业及国家标准	246
一、	煤中腐植酸产率测定方法(GB/T 11957—2001)	246
二、	铅酸蓄电池用腐植酸(HG/T 3589—1999)	251
三、	饲料添加剂用腐植酸钠技术条件 (MT/T 745—1997)	265
第二节	企业标准	270
一、	生化液体黄腐酸(Q/STH J01—2002)	270
二、	生化黄腐酸精粉(Q/STH J02—2003)	275
第十章	腐植酸类钻井液处理剂标准	282
第一节	行业标准	282
一、	钻井液用抑制剂腐植酸钾(ZBD 1003—89)	283
二、	钻井液用磺化褐煤(SMC, SY/T 5092-2002)	292

第二节 企业标准	298
一、钻井液用硅铝腐植酸	298
二、硝基磺化腐植酸钾 (Q/SZG 006—1998)	301
三、钻井液用有机硅腐植酸钾 (Q/SHH 0173—2001)	304
第十一章 腐植酸类肥料标准	315
第一节 行业标准	315
一、腐植酸铵肥料分析方法 (HG/T 3276—1999)	315
二、煤系腐植酸复混肥料技术条件 (MT/T 746—1997) ...	327
三、含腐植酸水溶肥料 (NY/T 1106—2006)	331
第二节 企业标准	340
一、腐植酸类复混肥	340
(一) 腐植酸复合肥料 (Q/SAFF 02—2003)	340
(二) 腐植酸复混肥料 (Q/YMH 03—2003)	344
二、腐植酸有机肥	351
三、叶面肥类	361
(一) 活力 8204 高效液肥 (Q/XBP 001—1999)	361
(二) 农用生化黄腐酸 (Q/STH J04—2004)	372
第十二章 腐植酸农药、养殖业用产品及医药标准	378
第一节 腐植酸农药标准 (企标)	378
第二节 养殖业用产品标准	383
一、腐植酸添加剂 (绿诊 QS, Q/ZALH 01—2003)	383
二、水质改良剂-绿诊 QS 粉状系列 (Q/ZALOS—2003) ...	387
第十三章 国际标准	392

上篇

产 品 分 析