中国磷复肥工业协会团体标准

T/CPFIA 0002—2022

含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料

Water soluble macronutrient fertilizer containing mineral
potassium fulvate

2022-09-09 发布

2022-09-09 实施

中国磷复肥工业协会 发布

前 言

本文件依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国磷复肥工业协会提出。

本文件由中国磷复肥工业协会归口。

本文件起草单位：施可丰化工股份有限公司、新洋丰农业科技股份有限公司、临沂市检验检测中心、山东施可丰生态农业工程有限公司、成都云图控股股份有限公司、中化（烟台）作物营养有限公司、贵州芭田生态工程股份有限公司、新疆圣大一方生物科技有限公司、甘肃施可丰生态科技有限公司。

本文件主要起草人：解晓梅、韩超、巩俊花、王盛锋、郭武松、殷慧敏、刘学涛、解广阔、肖凤龙、阎应广、喻小丽、张弘、陈浩梦、谭占鳌、赵国军、张坤、董认、刘汉明。

本文件首次制定。

全国团体标准

含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料

1 范围

本文件规定了含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料的定义、要求、试验方法、检验规则以及标识、使用说明书、包装、运输和贮存。

本文件适用于以矿物源黄腐酸钾、大量元素水溶肥料为主要成分的固体或液体产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 8569 固体化学肥料包装
- GB/T 8576 复混肥料中游离水含量测定 真空烘箱法
- GB 18382 肥料标识内容和要求
- GB/T 22924 复混肥料（复合肥料）中缩二脲含量的测定
- GB/T 38072 黄腐酸原料及肥料 术语
- GB 38400 肥料中有毒有害物质的限量要求
- GB/T 39229 肥料和土壤调理剂 砷、镉、铬、铅、汞含量的测定
- HG/T 2843 化肥产品 化学分析常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液
- HG/T 5334 黄腐酸钾
- JJF 1070 定量包装商品净含量计量检验规则
- NY/T 887 液体肥料密度的测定
- NY/T 1107 大量元素水溶肥料
- NY/T 1108 液体肥料 包装技术要求
- NY/T 1972 水溶肥料 钠、硒、硅含量的测定
- NY/T 1978 肥料 汞、砷、镉、铅、铬含量的测定
- NY/T 1979 肥料和土壤调理剂 标签及标明值判定要求
- NY/T 2670 尿素硝酸铵溶液及使用规程
- NY/T 3036 肥料和土壤调理剂 水分含量、粒度、细度的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 黄腐酸 fulvic acid

腐植物质中一组相对分子质量较小的，既能溶于稀碱溶液，又能溶于酸和水，具有芳香族、脂肪族

及多种官能团结构特征的，稀溶液呈黄色或棕黄色的无定形有机弱酸混合物。

3.2 矿物源黄腐酸原料 fulvic acid raw material from mineral source

含矿物源黄腐酸的风化煤、褐煤、泥炭和油母页岩等有机矿物。

3.3 矿物源黄腐酸 mineral fulvic acid

从风化煤、褐煤、泥炭和油母页岩等有机矿物中提取的黄腐酸。

3.4 矿物源黄腐酸钾 mineral potassium fulvate

矿物源黄腐酸原料与氢氧化钾或碳酸钾反应制成的产品。

3.5 含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料 Water soluble macronutrient fertilizer containing mineralpotassium fulvate

在大量元素水溶肥料的生产过程中，加入矿物源黄腐酸钾，制成含一定量黄腐酸和养分标明量的肥料。

4 要求

4.1 外观

均匀的固体或液体，固体为颗粒或粉末，无可见机械杂质；液体无明显沉淀或杂质。

4.2 技术指标

含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料产品技术指标应符合表 1 要求。

表1 含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料技术指标

项目	固体产品	液体产品
大量元素含量 ^a	≥50.0%	≥400g/L
矿物源黄腐酸含量 ^b	≥1.0%	≥10g/L
水分含量 ^c	≤3.0%	/
水不溶物含量	≤1.0%	≤10g/L
缩二脲含量	≤0.9%	
氯离子含量 ^d	未标“含氯”的产品	≤3.0%
	标识“含氯(低氯)”的产品	≤15.0%
	标识“含氯(中氯)”的产品	≤30.0%

a 大量元素含量指总 N、P₂O₅、K₂O 含量之和，产品应至少包含其中 2 种大量元素，单一大量元素含量不低于 4.0%或 40g/L，各单一大量元素测定值与标明值负偏差的绝对值应不大于 1.5%或 15g/L。

b 产品中添加的矿物源黄腐酸，测定值与标明值负偏差的绝对值应不大于 0.5%或 5g/L。

c 水分含量以出厂检验为准。

d 氯离子含量大于 30.0%或 300g/L 的产品，在包装上标明“含氯(高氯)”，标识“含氯(高氯)”的产品，氯离子含量可不作检验和判定。

4.3 质量安全要求

含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料中汞、砷、镉、铅、铬、铊的技术指标应符合表 2 的要求。

表2 含矿物源黄腐酸钾大量元素水溶肥料质量安全要求

项目		固体产品	液体产品
汞(Hg) 含量	≤	2mg/kg	2mg/L
砷(As) 含量	≤	10mg/kg	10mg/L
镉(Cd) 含量	≤	3mg/kg	3mg/L
铅(Pb) 含量	≤	50mg/kg	50mg/L
铬(Cr) 含量	≤	50mg/kg	50mg/L
铊(Tl) 含量	≤	2.5mg/kg	2.5mg/L

5 试验方法

5.1 外观

目测法测定。

5.2 矿物源黄腐酸的定性-荧光光谱法

按照 HG/T 5334 中 6.4 的方法进行定性，矿物源黄腐酸荧光激发波长 460~470nm，发射波长 530~540nm。

5.3 大量元素氮磷钾含量的测定

按 NY/T 1977 进行。

5.4 矿物源黄腐酸含量的测定

5.4.1 样品中仅含黄腐酸碳源时黄腐酸的测定

用于分析称取的样品量为 20g，其他步骤按照 HG/T5334-2018 中 6.5 进行。

5.4.2 样品中含其它碳源时黄腐酸的测定

按附录执行。

5.5 中量元素的测定

按 NY/T 1117 进行。

5.6 微量元素的测定

按 NY/T 1974 进行。

5.7 pH 值的测定

按 NY/T 1973 进行。

5.8 水不溶物含量的测定

按 NY/T 1973 进行。

5.9 水分含量的测定

按 GB/T 8576 进行。

5.10 缩二脲含量的测定

按 GB/T22924 或 NY/T 2670-2020 进行，以高效液相色谱法为仲裁法。

5.11 粒度的测定

按 NY/T 3036 进行。

5.12 氯离子含量的测定

按 NY/T 1117 进行。

5.13 钠离子含量的测定

按 NY/T 1972 进行。

5.14 液体肥料密度的测定

按 NY/T 887 进行，结果用于质量浓度的换算。

5.15 汞、砷、镉、铅、铬、铊含量的测定

汞、砷、镉、铅、铬按 NY/T 1978 或 GB/T 39229 进行，铊按 GB 38400 中附录 B 进行。

6 检验规则

6.1 企业应该对产品进行检验。生产企业应保证所有的销售产品均符合本标准的要求。每批产品应附有质量证明书，其内容按标识规定执行。

6.2 产品按批检验，以一次配料为一批，最大批量为 500t。

6.3 固体或散装产品采样按 GB/T 6679 进行。液体产品采样按 GB/T 6680 进行。

6.4 将所采样品置于洁净、干燥的容器中，迅速混匀。取固体样品 1000g 或液体样品 1000mL，分别分装于 2 个洁净、干燥的容器瓶中，密封并贴上标签，注明生产企业名称、批号或生产日期、采样日期、采样人姓名等。其中一瓶用于产品质量分析，另一瓶应保存至少 2 个月以备复验。

6.5 固体样品经多次缩分后，取出约 100g，将其迅速研磨至全部通过 0.50mm 孔径筛（如样品潮湿，可通过 1.00mm 的筛子）。混合均匀，置于洁净、干燥的容器中，用于成分测定分析。颗粒形状固体产品应另缩分出足够样品供粒度测定用。

6.6 液体样品经多次摇动后，迅速取出约 100ml，置于洁净、干燥的容器中，用于测定。

6.7 生产企业进行出厂检验时，如果检验结果有一项或一项以上指标不符合本标准要求，应重新自加倍采样批中采样进行复验。复验结果有一项或一项以上指标不符合本标准要求，则整批产品不应被验收合格。

6.8 产品质量合格判定，采用 GB/T 8170 中“修约值比较法”。

7 标识

- 7.1 产品包装标签至少应载明：产品名称、执行标准号、剂型、技术指标要求、限量指标要求、使用说明、注意事项、包装规格、批号或生产日期、商标、企业名称、生产地址、联系方式等。
- 7.2 应注明大量元素含量之和的最低标明值和各单一大量元素含量的标明值。
- 7.3 产品中若添加中量元素，须在包装标识注明产品中所含单一中量元素含量和中量元素总含量，中量元素含量是指有效钙镁含量之和，应至少含有一种中量元素，且单一中量元素含量不低于 0.1% 或 1g/L，否则不计入中量元素总含量；当单一中量元素标明值不大于 2.0% 或 20g/L 时，各元素测定值与标明值负相对偏差的绝对值应不大于 40%；当单一中量元素标明值大于 2.0% 或 20g/L 时，各元素测定值与标明值负相对偏差的绝对值应不大于 1.0% 或 10g/L。
- 7.4 产品中若添加微量元素，须在包装标识注明产品中所含单一微量元素含量和微量元素总含量，微量元素含量是指铜、铁、锰、锌、硼、钼含量之和，至少含有一种微量元素，且单一微量元素含量不低于 0.05% 或 0.5g/L，否则不计入微量元素总含量，钼含量不高于 0.5% 或 5g/L；当单一微量元素标明值不大于 2.0% 或 20g/L 时，各元素测定值与标明值负相对偏差的绝对值应不大于 40%；当单一中量元素标明值大于 2.0% 或 20g/L 时，各元素测定值与标明值负相对偏差的绝对值应不大于 1.0% 或 10g/L。
- 7.5 氯离子含量大于 3.0% 或 30g/L 的产品，按照条款 4.2 的表 1 要求，应明确标识注明“含氯（低氯）”，“含氯（中氯）”或“含氯（高氯）”。
- 7.6 应注明钠元素含量的标明值。
——当钠元素标明值为“钠（Na） $\leq$ 30% 或 30g/L”时，其测定值应不大于 3.0% 或 30g/L。
——当钠元素标明值大于 30% 或 30g/L 时，其测定值与标明值正负相差的绝对值应不大于 1.5% 或 15g/L。
- 7.7 应注明 pH 的标明值。pH 测定值与标明值正负偏差的绝对值不大于 1.0。当 pH 的标明值小于 3.0 或者大于 9.0 时，需标识警示和专门使用说明。
- 7.8 应注明颗粒状固体产品粒度的最低标明值，粒度的测定值应符合（1mm~4.75mm 或 3.35mm~5.6mm） $\geq$ 90%；特殊产品或更大形状的颗粒（粉状除外）产品粒度由供需双方协定。
- 7.9 产品不得含有国家明令禁止的添加物或添加成分。
- 7.10 若加入或标示含有其他添加物，生产者应有足够的证据，证明添加物安全有效。应标明添加物的名称和含量，不得将添加物的含量与养分相加。
- 7.11 产品外包装上使用说明应包括但不限于以下内容：警示语（如“氯离子或钠离子含量较高、含缩二脲，使用不当会对作物造成伤害”等），注意事项、使用方法、适宜作物或适宜土壤（区域）及不适宜作物或不适宜土壤（区域）、建议使用量等。
- 7.12 其余应符合 GB 18382 和 NY/T 1979 的要求。

8 包装、运输和储存

- 8.1 固体产品最小销售包装每袋（瓶）净含量应不低于 100 g；若进行分量包装，应标明其净含量；其余按 GB/T 8569 进行。液体产品包装按 NY/T 1108 进行。净含量按《定量包装商品计量监督管理办法》进行。
- 8.2 在销售包装容器中的物料应混合均匀，不应附加其他成分小包装物料。

8.3 产品运输和储存过程中应防潮、防晒、防破裂，警示说明按 GB/T 191 进行。

附 录 (规范性)

样品中含其它碳源时黄腐酸的测定——黄腐酸沉淀分离后滴定法

1 原理

因原料中除黄腐酸外还含有其他未知来源的碳，如未预先进行分离，将与黄腐酸中的碳一同被浓硫酸和重铬酸钾氧化，导致结果偏高。现先将样品经 pH≈1 硫酸溶液抽提后定量，然后过滤去除腐植酸及其他不溶物，得到含黄腐酸、糖类、氨基酸及其他有机小分子的混合溶液。取一定量的溶液经沉淀剂沉淀，离心后弃去溶液，用定量的重铬酸钾-硫酸溶液氧化沉淀中的有机碳，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定。以空白实验为基准，根据试样氧化前后氧化剂消耗量，计算出有机碳量，经过公式换算得到试样中黄腐酸含量。

2 试剂和材料

本标准中所用试剂、水和溶液的配制，在未注明规格和配制方法时，均应按 HG/T2843 规定执行。

2.1 重铬酸钾。

2.2 重铬酸钾，工作基准。

2.3 硫酸：1.84g/mL。

2.4 硫酸亚铁。

2.5 邻菲罗啉指示剂：称取邻菲罗啉 1.490g 溶于含有 0.700g 硫酸亚铁（2.4）的 100mL 水溶液中，密闭保存于棕色瓶中。

2.6 硫酸溶液：c（H₂SO₄）=0.05mol/L。

2.7 氢氧化钠溶液：c（NaOH）=0.2mol/L。

2.8 重铬酸钾溶液：c[1/6（K₂Cr₂O₇）]=1 mol/L。称取重铬酸钾（2.1）49.031g 溶于 500mL 水中（必要时可以加热溶解），冷却，定容至 1L，摇匀。

2.9 重铬酸钾标准溶液：c[1/6（K₂Cr₂O₇）]=0.200 0mol/L。称取 120℃烘至恒重的重铬酸钾基准试剂（2.2）9.807g，用水溶解，定容至 1L，摇匀。

2.10 硫酸亚铁标准滴定溶液：称取硫酸亚铁（2.4）56g 溶于 600mL~800mL 蒸馏水中，加入 20 mL 硫酸（2.3）定容至 1L，贮于棕色瓶中保存。硫酸亚铁溶液在空气中易被氧化，使用时应标定准确浓度。硫酸亚铁标准滴定溶液的标定：吸取 20.0 mL 重铬酸钾标准溶液（2.9），置于 250 mL 三角瓶中，加入 3 mL 硫酸（2.3）和邻菲罗啉指示剂（2.5）3 滴~5 滴，用硫酸亚铁溶液（2.10）滴定，根据其消耗体积，计算硫酸亚铁标准滴定溶液浓度 c₂。具体按式（1）计算。

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

c₂——硫酸亚铁标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

c₁——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——吸取重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定时消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

2.11 黄腐酸沉淀剂：称取五水硫酸铜 60g，七水硫酸锌 240g，溶于 600mL~800mL 蒸馏水中，用蒸馏水定容至 1L，摇匀后干过滤，将滤液贮于无色试剂瓶中。

3 仪器

3.1 常用实验室仪器。

3.2 离心机：4000r/min，配有 50mL 聚四氟乙烯或圆底玻璃离心管。

3.3 水浴锅：温度可达 $100\pm 2^\circ\text{C}$ 。

4 分析步骤

4.1 试样的制备

固体试样经多次缩分后，取出约 100g，将其迅速研磨至全部通过 0.50mm 孔径筛（如样品潮湿，可通过 1.00mm 筛子），混合均匀，置于洁净、干燥的容器中；液体试样经多次摇动后，迅速取出约 100mL，置于洁净、干燥的容器中。

4.2 试样溶液的制备

称取试样约 10 g（黄腐酸含量约 100mg，精确至 0.0001g）于 250mL 磨口三角瓶中，加入 100mL 硫酸溶液（2.6），塞上玻璃塞后，轻摇混合均匀后置于沸水浴中 120min，然后冷却至室温，用适量硫酸溶液（2.6）将玻璃塞上的试样溶液冲洗至三角瓶中，然后将三角瓶中的试样溶液全部转移至 250mL 容量瓶中，用硫酸溶液（2.6）洗涤三角瓶 3 次，用硫酸溶液（2.6）定容，混匀后干过滤（或取干净的离心管用离心法去除腐植酸沉淀，取上清液进行检测），弃去最初几毫升滤液，滤液待测。

4.3 试样溶液中黄腐酸的沉淀

准确吸取 10.00mL 试样溶液，置于 50mL 离心管中，加入 7.0mL 氢氧化钠溶液（2.7），轻摇混匀，再加入 15mL 黄腐酸沉淀剂（2.11），轻摇混匀，使黄腐酸完全沉淀，放入离心机中以 3000~4000r/min 的转速离心 15min（溶液中仍有固体漂浮物，需延长离心时间至固体全部沉淀），倾去上层清液。

4.4 黄腐酸的氧化

向离心管中加入 10.0mL 重铬酸钾溶液（2.8），缓慢加入 15mL 硫酸（2.3），轻摇离心管使内容物混合均匀。将离心管方在管架上，盖上玻璃漏斗，置于沸腾的水浴中加热 60min，取出，冷却，将内容物转移至 250mL 三角瓶中，体积应控制在 60mL~80mL。

4.5 滴定

向三角瓶中加入 3~5 滴邻菲罗啉指示剂（2.5），用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定剩余的重铬酸钾。溶液的变色过程经橙黄→蓝绿→棕红，即达终点。如果滴定所消耗的体积不到滴定空白所消耗体积的 1/3 时，则应减少试样称样量，重新测定。

4.6 空白试验

除不加试样外，其他步骤同试样溶液的测定。两次空白试验的滴定绝对差值 $\leq 0.1\text{mL}$ 时才可取平均值，代入计算公式。

5 结果计算

黄腐酸含量 ω 以质量分数(%)表示, 按式(2)计算:

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2)cD \times 1.724 \times 0.003 \times 1.33}{m} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中:

c ——测定试样及空白实验时, 使用硫酸亚铁标准滴定液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_1 ——空白实验时, 消耗硫酸亚铁标准滴定液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_2 ——测定试样时, 消耗硫酸亚铁标准滴定液的体积, 单位为毫升 (mL);

0.003——与 1.00mL 硫酸亚铁标准滴定溶液 [$c(\text{FeSO}_4) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的碳的质量;

D ——测定时试样溶液的稀释倍数;

1.724——有机碳换算为有机质的系数;

1.33——氧化校正系数 1.3 与黄腐酸沉淀系数 1.02 之乘积。

m ——试样的质量, 单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 结果保留三位有效数字。