

中华人民共和国农业行业标准

NY 1106—2006

含腐植酸水溶肥料

Water-soluble fertilizers containing humic-acids

2006-07-10 发布

2006-10-01 实施

中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准第4章、第6章、第7章和第8章为强制性条款,其余为推荐性条款。

本标准附录A为规范性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位:国家化肥质量监督检验中心(北京)、农业部肥料质量监督检验测试中心(杭州)、全国农业技术推广服务中心。

本标准主要起草人:王旭、封朝晖、孙又宁、陆若辉、杜森、余梅玲。

含腐植酸水溶肥料

1 范围

本标准规定了含腐植酸水溶肥料(大量元素型)和含腐植酸水溶肥料(微量元素型)的技术要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本标准适用于中华人民共和国境内生产和销售的,以适合植物生长所需比例的腐植酸,添加适量氮、磷、钾大量元素或铜、铁、锰、锌、硼、钼微量元素而制成的液体或固体水溶肥料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB 191 包装储运图示标志
- GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法
- 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 8569 固体化学肥料包装
- GB/T 8576 复混肥料中游离水含量的测定 真空烘箱法
- GB/T 8577 复混肥料中游离水含量的测定 卡尔·费休法
- GB/T 17420 微量元素水溶肥料
- GB 18382 肥料标识 内容和要求
- HG/T 2843 化肥产品 化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液
- NY/T 887 液体肥料密度的测定
- NY/T 1108 液体肥料包装技术要求
- NY 1110 水溶肥料汞、砷、镉、铅、铬的限量及其含量测定
- NY/T 1115 水溶肥料水不溶物含量的测定
- NY 1107 大量元素水溶肥料
- 《产品质量仲裁检验和产品质量鉴定管理办法》
- 《定量包装商品计量监督管理办法》

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

水溶肥料 water-soluble fertilizers

经水溶解或稀释,用于灌溉施肥、叶面施肥、无土栽培、浸种蘸根等用途的液体或固体肥料。

3.2

腐植酸 humic acids

由动植物残体经过微生物分解和转化以及地球化学的一系列过程积累起来的,含苯核、羧基和酚羟基的无定形的高分子化合物的混合物。可从泥炭、褐煤、风化煤或某些土壤提取而得。由黑腐酸、棕腐

酸和黄腐酸组成。

4 要求

4.1 外观 均匀的液体或固体。

4.2 产品类型 按腐植酸添加营养元素类型将产品分为大量元素型和微量元素型产品。其中,大量元素型产品按腐植酸含量分为Ⅰ型和Ⅱ型,包括固体和液体两种剂型;微量元素型产品仅为固体。

4.3 含腐植酸水溶肥料(大量元素型)固体产品技术指标应符合表1要求。

表 1

项 目	指 标	
	I 型	II 型
腐植酸含量, % ≥	3.0	4.0
大量元素含量 ^a , % ≥	35.0	20.0
水不溶物含量, % ≤	5.0	
pH(1:250 倍稀释)	4.0~9.0	
水分(H ₂ O), % ≤	5.0	
注: ^a 大量元素含量指 N、P ₂ O ₅ 、K ₂ O 含量之和。大量元素单一养分含量不低于 4.0%。		

4.4 含腐植酸水溶肥料(大量元素型)液体产品技术指标应符合表2要求。

表 2

项 目	指 标	
	I 型	II 型
腐植酸含量,g/L ≥	30	40
大量元素含量 ^a ,g/L ≥	350	200
水不溶物含量,g/L ≤	50	
pH(1:250 倍稀释)	4.0~9.0	
注:a 大量元素含量指 N、P ₂ O ₅ 、K ₂ O 含量之和。大量元素单一养分含量不低于 40 g/L。		

4.5 含腐植酸水溶肥料(微量元素型)产品技术指标应符合表3要求。

表 3

项 目	指 标
腐植酸含量, % $\geq$	3.0
微量元素含量 ^a , % $\geq$	6.0
水不溶物含量, % $\leq$	5.0
pH(1:250 倍稀释)	4.0~9.0
水分(H ₂ O), % $\leq$	5.0
注: ^a 微量元素含量指铜、铁、锰、锌、硼、钼元素含量之和。产品应至少包含两种微量元素。含量不低于 0.1 % 的单一微量元素均应计入微量元素含量中。	

4.6 含腐植酸水溶肥料中汞、砷、镉、铅、铬限量指标应符合 NY 1110 要求。

5 试验方法

5.1 腐植酸含量的测定 酸沉淀后氧化还原滴定法

按附录 A 规定执行。

5.2 总氮含量的测定 蒸馏后滴定法

按 NY 1107 附录 A 规定执行。

5.3 有效磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法

按 NY 1107 附录 B 规定执行。

5.4 钾含量的测定 四苯硼酸钾重量法

按 NY 1107 附录 C 规定执行。

5.5 铜含量的测定

按 GB/T 17420 附录 A 规定执行。

5.6 铁含量的测定

按 GB/T 17420 附录 B 规定执行。

5.7 锰含量的测定

按 GB/T 17420 附录 C 规定执行。

5.8 锌含量的测定

按 GB/T 17420 附录 D 规定执行。

5.9 硼含量的测定

按 GB/T 17420 附录 E 规定执行。等离子体发射光谱法为仲裁法。

5.10 钼含量的测定

按 GB/T 17420 附录 F 规定执行。

5.11 pH 的测定

按 GB/T 17420 附录 G 规定执行。

5.12 水不溶物含量的测定

按 NY/T 1115 规定执行。

5.13 水分的测定

按 GB/T 8576 或 GB/T 8577 规定执行。GB/T 8577 为仲裁法。

5.14 液体肥料密度的测定

按 NY/T 887 规定执行。结果用于质量浓度的换算。

5.15 汞含量的测定

按 NY 1110 附录 A 规定执行。

5.16 砷含量的测定

按 NY 1110 附录 A 规定执行。

5.17 镉含量的测定

按 NY 1110 附录 B 规定执行。

5.18 铅含量的测定

按 NY 1110 附录 B 规定执行。

5.19 铬含量的测定

按 NY 1110 附录 B 规定执行。

6 检验规则

- 6.1 本标准中产品质量指标合格判断,采用 GB/T 1250 中“修约值比较法”。
- 6.2 产品应由企业质量监督部门进行检验,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,其内容包括:生产企业名称、地址、产品标准名称(产品类型)和本标准号、批号或生产日期、产品净含量、产品养分保证量、产品汞、砷、镉、铅、铬限量等。
- 6.3 用户有权按本标准规定的检验规则和检验方法对所收到的产品进行核验。
- 6.4 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。
- 6.5 产品按批检验,以一次配料为一批,最大批量为 50 t。
- 6.6 固体或散装产品采样按 GB/T 6679 规定执行。
- 6.7 液体产品采样按 GB/T 6680 规定执行。
- 6.8 将所采样品置于洁净、干燥的容器中,迅速混匀。取固体样品 600 g 或液体样品 600 mL,分装于两个洁净、干燥容器中,密封并贴上标签,注明生产企业名称、产品名称、批号或生产日期、采样日期、采样人姓名。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。
- 6.9 固体样品经多次缩分后,取出约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 筛子),混合均匀,置于洁净、干燥容器中,用于测定。
- 6.10 液体样品经多次摇动后,迅速取出约 200 mL,置于洁净、干燥容器中,用于测定。
- 6.11 当供需双方对产品质量发生异议需仲裁时,应按《产品质量仲裁检验和产品质量鉴定管理办法》有关规定执行。

7 标识

7.1 产品包装容器上应标明:

- 产品标准名称(产品类型)和标准号、肥料登记证号、使用说明及警示说明。使用说明应包括产品主要功能、使用范围、用法、用量及注意事项等;
- 腐植酸含量、大量元素含量或微量元素含量、单一大量元素或微量元素含量保证量。单一大量元素含量保证量之和应符合大量元素含量要求,各单一大量元素测定值与保证量负偏差的绝对值不应大于 1.0 % 或 10 g/L。单一微量元素含量保证量之和应符合微量元素含量要求,各单一微量元素测定值与保证量正负相对偏差的绝对值不应大于 40 %;
- 汞、砷、镉、铅、铬限量。

7.2 其余执行 GB 18382。

8 包装、运输和贮存

- 8.1 固体产品包装按照 GB 8569 规定执行。液体产品包装按照 NY/T 1108 规定执行。净含量按《定量包装商品计量监督管理办法》有关规定执行,其中固体产品每袋净含量不应低于 25 g。
- 8.2 在销售包装容器中的物料应混合均匀,不应附加小包装物料成分。
- 8.3 产品运输和贮存过程中应防潮、防晒、防破裂,警示说明按 GB 190 和 GB 191 有关规定执行。

附录 A

(规范性附录)

水溶肥料 腐植酸含量的测定 酸沉淀后氧化还原滴定法

A.1 原理

试样溶液中的腐植酸在酸性条件下定量沉淀,其他非腐植酸类碳、氯离子及低价金属离子等干扰测定的物质留存于溶液中。弃去溶液后用定量的重铬酸钾—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滴定溶液滴定。以试剂空白为基准,根据试样氧化前后氧化剂消耗量,计算出有机碳量,经过碳系数的换算得到试样腐植酸含量。

A.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,均应符合 HG/T 2843 之规定。

A.2.1 重铬酸钾。

A.2.2 重铬酸钾,优级纯。

A.2.3 硫酸。

A.2.4 硫酸亚铁。

A.2.5 硫酸银:研成粉末。

A.2.6 硫酸溶液 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。A.2.7 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。A.2.8 重铬酸钾溶液 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1 \text{ mol/L}$ 。称取重铬酸钾(A.2.1)49.031 g,溶于 500 mL 水中(必要时可加热溶解),冷却后,稀释定容到 1 L,摇匀。A.2.9 重铬酸钾标准溶液:称取经 120℃ 干燥 4 h 的优级纯重铬酸钾(A.2.2)9.807 g,先用少量水溶解,然后移入 1 L 容量瓶中,加水定容,此溶液浓度为 $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.200 0 \text{ mol/L}$ 。

A.2.10 硫酸亚铁标准滴定溶液:称取硫酸亚铁(A.2.4)56 g,溶于 600 mL~800 mL 蒸馏水中,加浓硫酸(A.2.3)20 mL,加水定容至 1 L,贮于棕色瓶中保存。此溶液易受空气氧化,使用时必须当天标定准确浓度。

硫酸亚铁标准滴定溶液的标定方法如下:

吸取重铬酸钾标准溶液(A.2.9)20.0 mL,放入 250 mL 三角瓶中,加浓硫酸(A.2.3)3 mL 和邻菲罗啉指示剂(A.2.11)3 滴~5 滴,用待标定的硫酸亚铁溶液滴定,根据硫酸亚铁溶液的消耗量,计算硫酸亚铁标准滴定溶液浓度 c_2 。

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

式中:

c_2 ——硫酸亚铁标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——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)。

A.2.11 邻菲罗啉指示剂:称取邻菲罗啉 1.490 g,溶于含有 0.700 g 硫酸亚铁(A.2.4)的 100 mL 水溶

液中,密闭保存于棕色瓶中。

A.3 仪器

A.3.1 通常实验室仪器。

A.3.2 离心机:4 000 r/min。

A.3.3 恒温水浴锅:温度可达 100 ℃ ± 2 ℃。

A.4 分析步骤

A.4.1 称取液体肥料试样 2 g~3 g(精确至 0.000 1 g),无损转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀待测。

A.4.2 称取固体肥料试样约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中,加少量水,用玻璃棒研磨搅拌使其溶解,溶液转移至 100 mL 容量瓶中。不溶部分滴加氢氧化钠溶液(A.2.7)3 滴~5 滴,用玻璃棒研磨至无明显固体颗粒,溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀待测。

A.4.3 准确移取上述已摇均匀的乳浊待测液 5.0 mL 于玻璃离心管中,加入 5 mL 硫酸溶液(A.2.6),混匀。放入离心机(A.3.2)中,以 3 000 r/min~4 000 r/min 的转速离心 10 min,若溶液中仍有漂浮固体须延长离心时间至固体全部沉降。倾去上层清液。

A.4.4 向带有离心沉积物的玻璃离心管中加入粉末状硫酸银(A.2.5)0.1 g,准确加入 1 mol/L 重铬酸钾溶液(A.2.8)5.0 mL,缓慢加入浓硫酸(A.2.3)5 mL,轻摇离心管使内容物混合均匀。

A.4.5 将装有试样的离心管放在管架上,盖上小漏斗,置于已沸腾的水浴(A.3.3)中加热 30 min(保持水沸腾)。取出离心管,冷却后,将内容物无损转移至 250 mL 三角瓶中,瓶中总体积应控制在 60 mL~80 mL,加 3 滴~5 滴邻菲罗啉指示剂(A.2.11),用硫酸亚铁标准滴定溶液(A.2.10)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。如果滴定试样所用硫酸亚铁标准滴定溶液的体积不到滴定空白所消耗硫酸亚铁标准滴定溶液体积的 1/3 时,则应减少试样称样量,重新测定。

A.4.6 每批样本必须同时做两个空白试验,空白试验从 A.4.4 步骤开始。两次空白试验的滴定误差 ≤ 0.06 mL 时,才可取其平均值,代入计算公式。

A.5 分析结果的表述

腐植酸含量 w 以质量分数(%)表示,按式(A.2)计算:

$$w = \frac{(V_1 - V_2)c \cdot D \times 1.724 \times 0.003\ 003}{m} \times 1.43 \times 100 \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

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

V_1 ——空白实验时,使用硫酸亚铁标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定试样时,使用硫酸亚铁标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.003 003——与 1.00 mL 硫酸亚铁标准滴定溶液 [$c(\text{FeSO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的碳的质量;

D ——定容体积与吸取体积之比;

1.724——有机碳换算为有机质的系数;

1.43——氧化校正系数 1.3 与腐植酸沉淀系数 1.1 之乘积;

m ——试料的质量,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 3 位有效数字。

A.6 允许差

平行测定结果的相对偏差值应符合表 A.1 要求。

表 A.1

试样中腐植酸质量分数/%	≤ 5.00	> 5.00
相对相差/%	≤ 20	≤ 10

不同实验室测定结果的相对偏差值应符合表 A.2 要求。

表 A.2

试样中腐植酸质量分数/%	≤ 5.00	> 5.00
相对相差/%	≤ 30	≤ 20
注:相对相差为二次测量值相差与二次测量值均值之比。		

A.7 质量浓度的换算

液体肥料腐植酸含量(ρ)以质量浓度(g/L)表示,按式(A.3)计算:

$$\rho(\text{腐植酸}) = 10w\rho \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

w ——试样中腐植酸的质量分数(%);

ρ ——液体试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

密度的测定按 NY/T 887 规定执行。

结果保留 3 位有效数字。