

《腐植酸增效尿素》编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

腐植酸是一种生物刺激素，在促进肥料增效方面发挥了重要作用，可以提高磷肥利用率、提高作物抗逆性、改善作物品质。矿物源腐植酸在尿素中已有普遍应用，目前有化工行业标准 HG/T 5045-2016《含腐植酸尿素》，本标准在行标的基础上细分技术指标，按照腐植酸质量分数，分为三种类型的腐植酸尿素，同时修订了腐植酸及缩二脲的检测方法，新的检测方法综合考虑了所有腐植酸含量检测的干扰项，使样品平行测定结果的相对偏差小于等于 5%；腐植酸增效尿素中缩二脲检测的制样易受到腐植酸颜色的影响，综合考虑多种因素采用超滤前处理高效液相色谱法测定腐植酸增效尿素中缩二脲含量，方法科学，同时检测周期短、成本低、精密度高、回收率好等特点。《腐植酸增效尿素》团体标准由河南心连心化学工业集团股份有限公司向中国氮肥工业协会提出，中国氮肥工业协会发出同意立项通知，后期由河南心连心化学工业集团股份有限公司牵头《腐植酸增效尿素》团体标准的编写，本标准为推荐性团体标准。

（二）主要工作过程

1 启动会：2023 年 4 月 19 日组织召开团体标准申报项目启动会。

2 立项申请：2023 年 4 月 21 日河南心连心化学工业集团股份有限公司向中国氮肥工业协会提出立项申请。

3 标准立项：2023 年 5 月 10 日中国氮肥工业协会办公室发出同意立项通知，由河南心连心化学工业集团股份有限公司牵头《腐植酸增效尿素》团体标准的编制。

4 成立编写组：2023 年 5 月《腐植酸增效尿素》标准制定小组成立。

5 标准编制：2023 年 5 月-8 月，制订团体标准验证方案，根据实施方案开展产品技术指标分析和效果验证，形成标准初稿。

6 讨论会：2023 年 8 月底，标准申报组召开了讨论会，对团体标准推进工作进行讨论。

（三）主要起草单位和起草人：

标准牵头起草单位：河南心连心化学工业集团股份有限公司

参与起草单位：内蒙古博大实地化学有限公司、瑞星集团股份有限公司

标准主要起草人：

（四）河南心连心化学工业集团股份有限公司主要负责牵头标准起草、资料查询、编制说明编写、产品制备分析、效果验证以及组织和协调等工作。

内蒙古博大实地化学有限公司、瑞星集团股份有限公司参与标准起草、资料查询、异议讨论处理。

二、标准制定原则

（一）标准编制原则

标准制定的格式按照 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》，以综合标准化思想为指导，以近现代科学研究成果为依据，以有利于含腐植酸氮肥的生产，规范产品的检测和使用，确保标准的统一性、科学性、系统性与实用性。

本标准规范性引用文件：

GB/T 2440 尿素

GB/T 2441.1 尿素的测定方法 第1部分：总氮含量

GB/T 2441.3 尿素的测定方法 第3部分：水分 卡尔·费休法

GB/T 2441.7 尿素的测定方法 第7部分：粒度 筛分法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB 18382 肥料标识、内容和要求

GB 8569 固体化学肥料包装

GB 38400 肥料中有毒有害物质的限量要求

NY/T 1978 肥料 汞、砷、镉、铅、铬的测定

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

（二）本标准的适用范围：

本文件规定了腐植酸增效尿素的术语和定义，要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本文件适用于在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

例的矿源腐植酸，通过熔融尿素造粒工艺技术制成的腐植酸增效尿素。

（三）指标项目

本标准为了满足顾客要求，在参考尿素国家标准、肥料中有毒有害物质的限量要求国家标准、含腐植酸尿素行业标准、国内外生产企业的企业标准以及其他相关标准的基础上，根据国内尿素的生产工艺特点，设立了总氮、腐植酸含量、缩二脲含量、亚甲基二脲、水分、粒度共 6 个技术指标项目。与含腐植酸尿素行标相比，腐植酸增效尿素标准规定了三种类型产品的腐植酸含量，删减了氨挥发抑制率指标，修订了腐植酸含量及缩二脲含量检测方法。（详见表 1）

表 1 腐植酸增效尿素技术指标

项目		I 型	II 型	III 型
总氮（N）的质量分数% ≥		45.0	45.0	45.0
腐植酸的质量分数% ≥		0.12	0.22	0.30
缩二脲的质量分数% ≤		1.5		
水分（H ₂ O）/% ≤		1.0		
亚甲基二脲 ^b （以 HCHO 计）的质量分数 /% ≤		0.6		
粒度 ^c /%	d 0.85mm～2.80mm d 1.18mm～3.35mm d 2.00mm～4.75mm d 4.00mm～8.00mm	90.0		
a 水分以生产企业出厂检验数据为准。				
b 若尿素生产工艺中不加甲醛，可不做亚甲基二脲含量的测定。				
c 指标中粒度项只需符合四档中任一档即可，包装标识应标明。				

三、主要试验情况分析

（一）腐植酸增效尿素腐植酸含量的检测：

1 方法选择

HG/T5045-2016《含腐植酸尿素》中腐植酸含量检测方法是重铬酸钾氧化后分光光度法，其原理是腐植酸将部分 6 价铬还原成绿色 3 价铬，分光光度法是用比色法测定 3 价铬的吸光度，以葡萄糖标准溶液的碳氧化液为标准色阶，以尿素为对照计算样品中的腐植酸含量。而 HG/T5045-2016《含腐植酸尿素》仅适用于以腐植酸为主要原料生产的腐植酸增效液添加到尿素生产工艺中，通过尿素造粒

工艺技术制成的含腐植酸尿素，不适用于直接将腐植酸添加到尿素生产工艺中生产的腐植酸增效尿素。如何准确检测出腐植酸增效尿素中腐植酸含量尤为重要。

团标编写组参考 HG/T5045-2016《含腐植酸尿素》中腐植酸含量的检测方法，搜索文献，经过试验，确定了腐植酸增效尿素中腐植酸含量的检测方法——重铬酸钾氧化后滴定法。其原理是：其腐植酸中的碳在强酸性条件下，被过量重铬酸钾氧化为二氧化碳，剩余的重铬酸钾可用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，同时做空白，并以普通尿素为对照，根据消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液用量可计算出含腐植酸尿素中的腐植酸含量。由于腐植酸增效尿素生产工艺中要添加一定量的防结块剂（油剂），防结块剂的加入也会影响腐植酸含量的检测结果。

（1）干扰量的确定

称取 8 份对照尿素 3.0g，分别加入不同量的防结块剂，用重铬酸钾氧化后滴定法测定腐植酸含量，测定结果见下表：

序号	样重 g	防结块剂加入量 g	测定值%	腐植酸含量%
1	3.00118	0	0.034	0
2	3.00557	0	0.035	0
3	2.99139	0.00550	0.130	0.0955
4	2.99382	0.00561	0.127	0.0925
5	2.99518	0.00323	0.098	0.0635
6	3.00281	0.00301	0.091	0.0565
7	3.00365	0.00288	0.090	0.0555
8	3.00721	0.00211	0.077	0.0425

根据上表可以看出，防结块剂的加入影响腐植酸增效尿素中腐植酸含量，经过计算，防结块剂的影响量是 1t 腐植酸增效尿素中每加入 1kg 防结块剂，腐植酸含量增加量是 0.05%～0.06%。

（2）干扰量的排除

方法一：利用有机溶剂能溶解油脂的特性，在抽出筒内将样品的油脂浸出，溶剂积累至一定高度被虹吸管抽入烧瓶，由于油脂与溶剂的沸点不同，在 60℃左右的恒温水浴条件下油脂不被蒸出，只有溶剂继续蒸出，又积累在抽出筒内，

连续循环即可将样品中的油脂全部抽提至烧瓶内。

检测前处理装置，将含有油脂的含腐植酸尿素样品放放索氏提取器的抽出筒内，去除含腐植酸尿素中的油脂（防结块剂），再经过鼓风干燥处理，去除样品表面有机溶剂，然后分析含腐植酸尿素中的腐植酸含量。

方法二：利用超临界 CO₂ 流体萃取（SFE）的原理，萃取出含腐植酸尿素中油脂，检测萃取后的含腐植酸尿素中的腐植酸含量，同时还可以检测出含腐植酸尿素中防结块剂（油类）含量。

同时对试样中所提取出的含油量进行检测，检测结果为：0.21%和 0.22%

2 方法原理

利用索氏提取装置，将含有油脂的含腐植酸尿素样品放入索氏提取器的抽出筒内，去除含腐植酸尿素中的油脂，处理后含腐植酸尿素样品，其腐植酸中的碳在强酸性条件下，被过量重铬酸钾氧化为二氧化碳，剩余的重铬酸钾可用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，同时做空白，并以普通尿素为对照，根据消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液用量可计算出含腐植酸尿素中的腐植酸含量。

3 精密度试验

用该方法对同一样品重复性测定 10 次，检测结果见下表：

序号	样品编号	样重 g	测定值%	腐植酸含量%
1	对照尿素	0.50055	0.222	/
2	对照尿素	0.50093	0.233	/
3	样品一	0.49787	1.817	1.59
4	样品一	0.52403	1.849	1.62
5	样品一	0.52960	1.788	1.56
6	样品一	0.51114	1.798	1.57
7	样品一	0.49495	1.787	1.56
8	样品一	0.50509	1.785	1.56
9	样品一	0.53825	1.775	1.55
10	样品一	0.52540	1.833	1.60
11	样品一	0.50915	1.822	1.59
12	样品一	0.49626	1.827	1.60

最大值%	1.62
最小值%	1.55
极差%	0.07
平均值%	1.58
平均偏差%	0.021
标准方差%	0.028

4 样品检测

用上述方法，对不同加入量的腐植酸增效尿素检测腐植酸含量，检测结果见下表：

序号	样品编号	样重 g	测定值%	腐植酸含量%	平均值%
1	对照尿素	1.00533	0.060	/	/
		1.00525	0.061	/	/
2	样品一	0.99908	1.025	0.96	0.96
		1.02409	1.012	0.95	
3	样品二	1.02025	0.590	0.53	0.53
		1.01314	0.593	0.53	
4	样品三	1.00757	1.092	1.03	1.04
		0.99260	1.105	1.04	
5	样品四	0.99566	0.640	0.58	0.58
		0.99082	0.646	0.59	
6	样品五	1.02870	1.405	1.34	1.34
		1.01499	1.393	1.33	
7	样品六	0.96011	1.457	1.40	1.40
		0.99874	1.446	1.39	
8	样品七	0.97639	2.030	1.97	1.96
		0.96536	2.015	1.95	
9	样品八	0.82654	1.716	1.66	1.66

		0.84020	1.724	1.66	
10	样品九	0.49947	2.498	2.44	2.45
		0.50990	2.523	2.46	
11	样品十	0.18950	4.207	4.15	4.16
		0.17764	4.232	4.17	

根据上表可以得出，平行测定结果的相对偏差不大于 5%。

（二）腐植酸增效尿素缩二脲含量的检测

1 方法选择

HG/T5045-2016《含腐植酸尿素》中缩二脲含量的检测方法依照 GB/T 22924 的规定执行。GB/T 22924 有两种检测方法高效液相色谱法和分光光度法。由于样中含腐植酸，制备后的试样带有颜色，用分光光度法无法准确得出试样中腐植酸含量；用高效液相色谱法由于杂质多而影响柱效和柱的使用寿命。

团标编写组参考HG/T 5045-2016《含腐植酸尿素》和GB/T 22924-2008《复混肥料（复合肥料）中缩二脲含量的测定》搜索文献，经过试验，确定了腐植酸增效尿素中缩二脲含量的检测方法——高效液相色谱法。

（1）试样溶液的制备

取出经多次缩分后的待测样品约 100g，快速用研磨器研磨至全部通过 0.50mm 孔径筛，混合均匀，置于洁净、干燥瓶中，待用。

称取粉碎过的试样 3g~5g(准确至 0.0002g,以含缩二脲 10mg~35mg 为宜)于 250mL 容量瓶中，加不含二氧化碳的水溶解并稀释至刻度，摇匀，超声脱气 10min，取出。倒入已装好 3KDa 滤膜的超滤杯中，通氮气调节超滤杯压力为 0.3MPa，弃去初滤液，得无色透明滤液，待测。

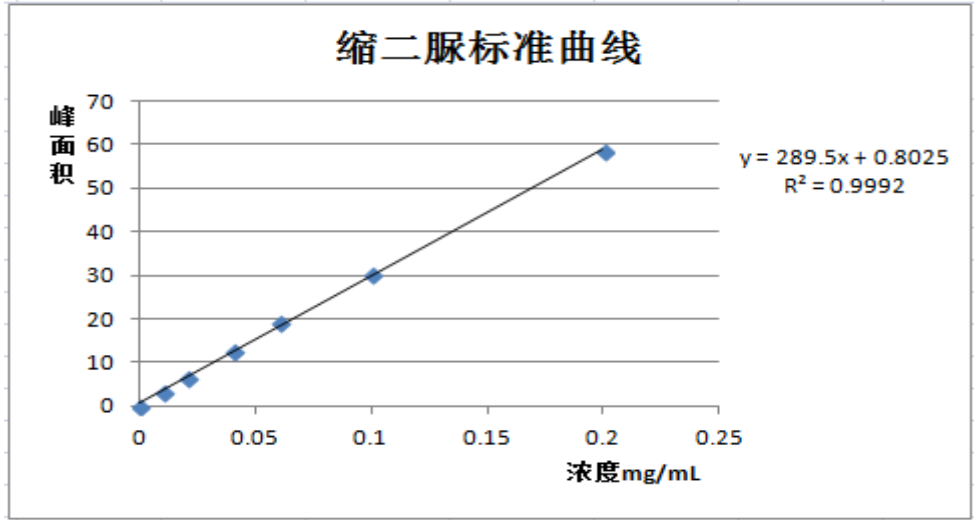
备注：分别用 1KDa、3KDa、5KDa 的超滤膜进行超滤，得出用 1KDa、3KDa 的超滤膜超滤得无色透明滤液；用 5KDa 的超滤膜超滤得滤液稍微带色。故选择使用 3KDa 的超滤膜。

（2）标准曲线绘制

分别移取0.00mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、10.00mL缩二脲标准溶液置于6个25mL容量瓶中，用流动相稀释至刻度并摇匀，超声脱气10min，

该系列缩二脲标准溶液浓度为0.00mg/mL、0.01mg/mL、0.02mg/mL、0.04mg/mL、0.06mg/mL、0.10mg/mL、0.20mg/mL，用0.45um水相微孔滤膜过滤，备用。

参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳工作状态，依次测定缩二脲系列标准溶液。每个标准溶液重复测定三次。以缩二脲系列标准溶液为横坐标，测得相对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线或求得线性回归方程。



(3) 仪器工作条件

色谱柱：S氨基或氨丙基柱，填料粒度为5um，柱长250mm，内径4.6mm

流速：1.0mL/min

进样量：10uL

柱温：35℃

检测波长：195nm

2 方法原理

采用超滤前处理法分离尿素中腐植酸，滤液采用氨基/氨丙基柱的反相液相色谱法分离，紫外检测器检测，外标法计算缩二脲含量。

3 精密度试验

对同一样品重复测定10次，测定结果见下表：

序号	样重g	峰面积	浓度mg/mL	缩二脲%	相对偏差%
1	5.2160	52.2778	0.1778	0.86	-2
2	5.1517	53.7728	0.1828	0.89	1

3	5.2160	54.1184	0.1840	0.87	-1
4	4.9525	50.3671	0.1708	0.87	-1
5	4.9842	51.7657	0.1757	0.88	0
6	4.0250	43.0043	0.1449	0.90	2
7	5.0319	51.8380	0.1759	0.87	-1
8	4.9017	49.3530	0.1672	0.85	-3
9	4.3795	46.2683	0.1564	0.89	1
10	4.5601	47.9510	0.1623	0.89	1
平均值%		0.88			
最大值%		0.90			
最小值%		0.85			
极差%		0.05			
标准方差%		0.02			

4 回收率试验

分别称取缩二脲含量为0.88%的含腐植酸尿素g（准确至0.0002g）于9个250mL容量瓶中，用不含二氧化碳水溶解，依次加入0.5mg/mL缩二脲标准溶液5mL、5mL、5mL、10mL、10mL、10mL、15mL、15mL、15mL，用不含二氧化碳的水稀释至刻度，摇匀，超声脱气10min，超滤，弃去初滤液，依次测定滤液中的缩二脲浓度，具体数据及结果见下表：

序号	样重g	样品含量 mg	加标量 mg	浓度 mg/mL	测得量mg	回收 率%
1	3.0021	26.4	2.5	0.1197	29.9	103
2	3.0020	26.4	2.5	0.1196	29.9	103
3	3.0018	26.4	2.5	0.1196	29.9	103
4	3.0664	27.0	5.0	0.1306	32.6	102
5	3.0240	26.6	5.0	0.1288	32.2	102
6	3.0661	27.0	5.0	0.1306	32.6	102

7	3.0403	26.8	7.5	0.1393	34.8	101
8	3.0281	26.6	7.5	0.1390	34.8	102
9	3.0208	26.6	7.5	0.1387	34.7	102

由上表可以得出，该方法回收率在101%~103%之间。

5 精密度和准确度

精密度用极差、平均偏差和标准偏差来表示，该试验方法中：

$$R = X_{\max} - X_{\min} = 0.05\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{10} |X_i - \bar{X}|}{n} = 0.013\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.02\%$$

6 样品检测

对不同腐植酸增效尿素中缩二脲含量进行检测，检测结果见下表：

序号	样品编号	样重 g	缩二脲含量%	平均值%
1	样品一	3.0230	0.98	0.98
		3.0516	0.97	
2	样品二	3.0053	0.73	0.72
		3.0660	0.72	
3	样品三	3.0346	0.91	0.91
		3.0195	0.91	
4	样品四	3.2041	0.75	0.75
		3.2102	0.75	
5	样品五	3.0834	0.92	0.92
		3.0856	0.92	
6	样品六	3.0140	0.82	0.82
		3.0097	0.82	

7	样品七	3.1444	0.97	0.96
		3.1770	0.96	
8	样品八	3.1141	0.92	0.92
		3.1059	0.92	
9	样品九	3.0563	0.86	0.86
		3.0794	0.85	
10	样品十	3.0260	0.95	0.94
		3.0306	0.93	

采用超滤前处理高效液相色谱法测定腐植酸增效尿素中缩二脲含量，方法科学，具有检测周期短、成本低、精密度高、回收率好等优点。

（三）腐植酸增效尿素中氨挥发抑制率的检测

HG/T 5045-2016《含腐植酸尿素》中氨挥发抑制率的检测原理是：含腐植酸尿素在尿素酶的作用下水解为铵态氮，在氧化镁存在的条件下含腐植酸尿素中的酰胺态氮水解产生的铵态氮转化为氨释放出来，用硼酸溶液吸收释放出的氨，再用一定浓度的硫酸标准滴定溶液滴定释放出的氮，以尿素为对照，根据消耗的硫酸标准滴定溶液的体积计算出氨挥发抑制率，而在实际的检测过程中，在滴定样品时其他样品仍在培养状态，会显著增加氨转化量，造成其他待检样氨吸收量变大，最终未呈现抑制氨挥发效果，且在腐植酸尿素中抑制氨挥发对肥效无明显影响，所以在标准的技术指标中未体现此项指标。

四、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

产业化情况：2018年腐植酸尿素正式纳入工信部产业运行报告，说明腐植酸在氮肥供给侧结构性改革中的重要地位和作用。目前，国内尿素企业中现有40多家生产高效尿素，其中18家有腐植酸尿素产品，2021年国内高效尿素产量258.6万吨（2020年269万吨），其中腐植酸尿素73.4万吨（2020年56万吨），河南心连心化学工业集团股份有限公司腐植酸尿素2021年销量48万吨，占全国腐植酸销量的65%，在全国氮肥产量和尿素产量整体下降的大背景下，腐植酸尿素产量同比增长，说明“腐植酸+尿素”是推动氮肥行业转型升级的一个优良之选。

推广措施：推动含腐植酸尿素由团体标准转变为国家标准，更加规范腐植酸在尿素中的生产应用和指标检测，推进化肥零增长和化肥减施增效，促进增效型氮肥产业健康发展。利用尿素的产能优势和腐植酸的原料优势，生产腐植酸增效尿素产品，推广增效尿素，避免产品同质化造成的无序竞争和产能过剩，打造腐植酸尿素单品，根据尿素的特性，速效、提苗全水溶的特性，利用腐植酸改良土壤、减肥增效、促进作物生长和抗逆功能，以尿素和矿源腐植酸为原料生产腐植酸尿素，推广其在果树、蔬菜和粮食作物上的应用。

预期效果：现有工作基础上，通过标准的建立，扩大生产点，布置田间效果试验，发挥增效氮肥在提高肥料利用率、改良土壤、提高作物产量和品质上的作用，提高产量 20%-30%。产品形成增效尿素大单品，建立完善销售渠道。推动腐植酸增效尿素升级成为行业标准，更好地与化肥工业、农药、绿色及有机食品生产等行业的技术人员、应用群体交流合作，在土壤修复、农作物种植、食品安全及环境保护等领域做出新贡献，形成良好的社会、环境、经济效益。

五、采用国际标准的程度及水平说明

目前尚未发现有国际及国外有含腐植酸尿素标准颁布。本团体标准的建立，规范行业发展的同时，将会进一步扩大产品应用面，促进腐植酸在尿素中的规范添加和使用。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无

七、标准属性

本标准为中国氮肥工业协会团体标准。

八、其他应予说明事项

无