

风化煤腐植酸增效尿素红外光谱分析

刘增兵¹, 束爱萍², 赵秉强³, 林治安³, 刘光荣¹, 李祖章^{1*}

(1.江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所/国家红壤改良工程技术研究中心, 江西 南昌 330200; 2.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 3.江西省农业科学院水稻研究所, 江西 南昌 330200)

摘要:采用碱性混合活化剂处理风化煤, 研制腐植酸添加剂, 按不同比例添加到尿素熔融液中, 采用模拟喷浆造粒的方法, 制备3类增效尿素。通过风化煤与添加剂、尿素与增效尿素红外光谱特征对比发现: 风化煤经过活化后, 碳单键数量降低, 碳链缩短, 活性腐植酸 HA 类提取物出现活性官能团, FR 类除单键数量减少和碳链缩短外, 生成部分胺、酰胺结构; 增效剂与尿素在反应过程中, 出现了三键和累积双键破坏、稳定性复合物形成、碳链缩短、双键结构增加等变化, 但不同类型增效剂对产品红外光谱特征影响存在差异。

关键词: 风化煤; 腐植酸; 增效尿素; 红外光谱

中图分类号: S143.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2014)05-0393-08

doi: 10.13254/j.jare.2014.0119

The Infrared Spectrum Analysis on Compound Urea with Humic Acid Extracted from Weathered Coal

LIU Zeng-bing¹, SHU Ai-ping², ZHAO Bing-qiang³, LIN Zhi-an³, LIU Guang-rong¹, LI Zu-zhang^{1*}

(1. Institute of Soil and Fertilizer & Resource and Environment, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences/National Engineering and Technology Research Center for Red Soil Improvement, Nanchang 330200, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. Rice Research Institute of Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China)

Abstract: After treated with alkaline solution and then centrifuged, weathered coal was divided into water-soluble humic acid and deposition. Then as the urea synergist materials, weathering coal, humic acid and deposition were respectively mixed with melted urea according to different proportion to produce three kinds of compound urea. The infrared spectrum analysis (IR) of above synergist materials and products found that after being treated with alkaline, weathered coal was reduced carbon-carbon bond amount and its carbon chain became shorten, more active functional group happened to the HA extracts. While the FR deposition showed carbon-carbon bond reduced and parts of amine or amide structure were formed. Additionally, the IR also found that during the compound of urea with the synergists, the formation of carbon-carbon triple bond, the broken of accumulated double bonds, the shorten of carbon chain, and the formation of more double bond and stable structure were observed. However, the different synergists mixed with urea brought out different IR characters.

Keywords: weathered coal; humic acid; compound urea; infrared spectrum analysis

尿素作为中性有机态氮肥, 具有含氮量高、性质稳定等特点, 是目前国内外主要氮肥品种之一^[1]。尿素施入土壤后, 在短时间内即转化为离子态速效氮素营养供应作物, 若作物不能及时吸收, 易造成氮素损失^[2]。腐植酸是一类用途广泛的复杂有机芳香羧酸大

分子^[3-4], 含有酚羟基、羟基等多种官能团, 具有较强的亲水、离子交换、络合和吸附能力^[5], 研究表明腐植酸与尿素有机结合, 可生成稳定的化学键, 降低氮释放速度^[6-7]。目前, 我国利用腐植酸制造复合(混)肥料, 大多用团粒法造粒, 利用熔融造粒技术生产腐植酸缓释性复合尿素的并不多^[8]。

本研究采用加热熔融方法制造腐植酸增效尿素, 原料在加工过程中发生复杂化学变化, 改变内部价键结构, 形成大量稳定化学键^[6], 可能有利于提高尿素的缓释性^[7], 采用红外光谱(Infrared spectra, IR)研究熔融造粒腐植酸尿素的结构和化学键和特征官能团, 通过原料与产品间的对比, 揭示腐植酸增效尿素在生产过

收稿日期: 2014-05-07

基金项目: 国家科技支撑计划: 江西双季稻大面积均衡增产技术集成研究与示范(2012BAD04B11); 鄱阳湖生态经济区绿色高效循环农业技术集成与示范(2012BAD14B14); 复合(混)肥农艺配方与生态工艺技术研究(2011BAD11B05-12)

作者简介: 刘增兵(1979—), 男, 山东日照人, 副研究员, 主要从事植物营养研究工作。E-mail: liuzengbing@163.com

***通信作者:** 李祖章 E-mail: lzztfs@126.com

程中的价键变化特征,分析其延缓氮素释放的结构机理。

1 材料与方法

1.1 供试肥料制备

风化煤 F(80 目,水溶性腐植酸含量 38.134%,pH 3.75),采用混合碱活化剂处理得到水溶性腐植酸溶液,过滤分离得到 FR(沉淀物)和 HA(溶液),脱水干燥;风化煤 F、FR 和 HA 分别与熔融尿素按比例混合,采用熔融喷浆造粒工艺(料浆加工温度控制在 120 ℃以下,避免尿素形成缩二脲)制得三类肥料成品,分别为 F 类(风化煤与尿素生产的腐植酸增效尿素)、HA 类(HA 与尿素生产的增效尿素)和 FR 类(FR 与尿素生产的增效尿素)3 种类型 9 种腐植酸复合尿素产品;普通尿素为对照产品(CK)。产品特性如表 1。

1.2 研究方法

肥料及原料红外光谱测定:采用傅立叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 公司的 Spectrum One 光谱仪),

DTGS 监测器。光谱分辨率 4 cm⁻¹(其中 cm⁻¹ 为波数的单位),测量范围 4 000~400 cm⁻¹,每个样品累计扫描 16 次,扫描时扣除 H₂O 和 CO₂ 的干扰。样品由清华大学生命科学院分析,根据红外光谱图,结合分析对象中元素类型进行。红外光谱分析参照表 2。

2 结果与分析

2.1 风化煤与增效处理产物红外光谱对比分析

红外光谱又称分子振动转动光谱,属分子吸收光谱,样品受到频率连续变化的红外光照射时,分子吸收其中一些频率的辐射,分子振动或转动引起偶极矩的净变化,使振-转能级从基态跃迁到激发态,相应于这些区域的透射光强减弱,记录百分透过率对波数或波长的曲线,即红外光谱。

将风化煤(图 1)及其经碱活化剂处理后提取的添加剂 FR(图 2)红外光谱进行对比分析发现:FR 相对于风化煤在 3 161、852 cm⁻¹ 处有明显新峰;在 1 240 cm⁻¹ 处则明显缺失,表明与风化煤相比,FR 的

表 1 腐植酸增效尿素种类及特性

Table 1 Types and characters of humic acid urea

处理 Treatments		全氮含量 Content of total N/%	水溶性腐植酸含量 Content of water soluble humic acid/%	非尿素原料含量 ^① Content of additive/%	原料质量比例(尿素:添加剂) Material weight proportion(urea:additive)
对照 Control	CK	45.45	0	0	0:1
F 类 F Type	F1	33.54	4.38	21.97	1:9
	F2	40.80	13.56	16.12	2:8
	F3	36.66	15.76	26.20	3:7
HA 类 HA Type	HA1	42.14	2.27	7.28	1:9
	HA2	40.88	5.52	10.05	3:7
	HA3	39.49	8.01	13.11	4:6
	HA4	37.42	11.78	17.68	6:4
FR 类 FR Type	FR1	35.55	4.60	10.22	1:9
	FR2	38.13	9.07	19.31	2:8

注:“①”非尿素原料含量指腐植酸尿素产品中非尿素原材料含量(干基)。

Note: ‘①’ Content of additive mean the content of non-urea material in humic acid urea (dry basis).

表 2 红外光谱的特征吸收带归属

Table 2 Attribution of absorption bands in FTIR spectra

吸收带位置 /cm ⁻¹	归属
4 000~2 500	X-H 伸缩振动区(X 为 O、N、C 等原子),这个区域的吸收峰说明有含氢原子的官能团存在。O-H(3 700~3 200 cm ⁻¹),COO-H(3 600~2 500 cm ⁻¹),N-H(3 500~3 300 cm ⁻¹)。炔氢出现在 3 300 cm ⁻¹ 附近,通常在 3 000 cm ⁻¹ 以上有 C-H 吸收峰,则化合物是不饱和的=C-H;小于 3 000 cm ⁻¹ 有吸收,化合物为饱和结构。
2 500~2 000	三键和累积双键区。主要包括 C≡C、C≡N 等三键的不对称伸缩振动,以及累积双键的不对称伸缩振动。
2 000~1 500	双键伸缩振动区。含双键的化合物存在,C=O(酰卤、酸、酯、醛、酮、酰胺)(1 870~1 600 cm ⁻¹ ,强峰);C=C、C=N、N=O(1 675~1 500 cm ⁻¹)。
1 300~900	C-O、C-N 等键的伸缩振动和 C=S、S=O、P=O 等双键的伸缩振动吸收。
900~600	吸收峰指示 -(CH ₂) _n - 的存在,当 n≥4 时,-CH ₂ - 的平面摇摆振动吸收出现在 722 cm ⁻¹ ,随着 n 的减小,逐渐移向高波数。

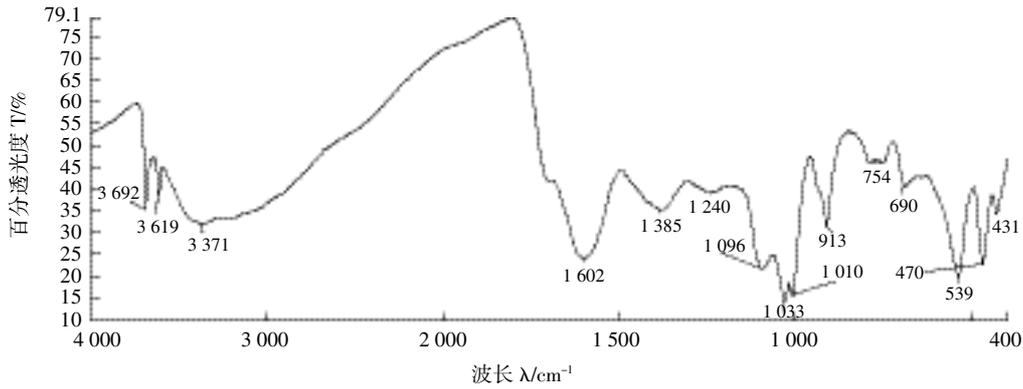


图1 风化煤的红外吸收光谱

Figure 1 IR spectra of weathered coal

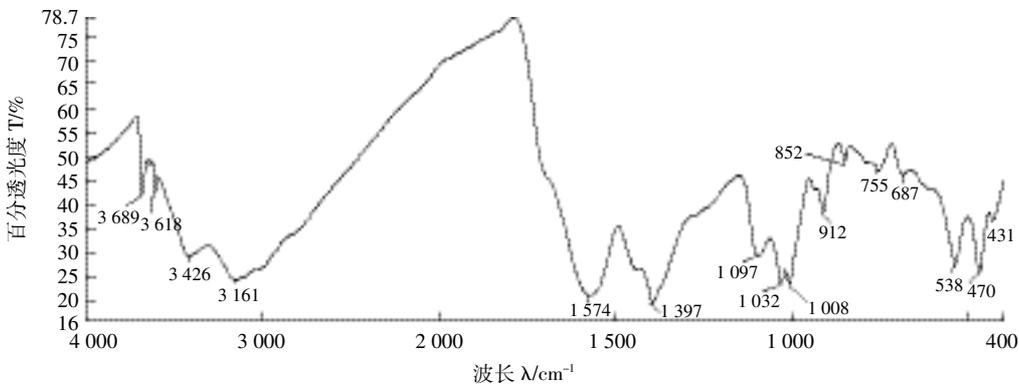


图2 风化煤FR的红外吸收光谱

Figure 2 IR spectra of weathered coal FR

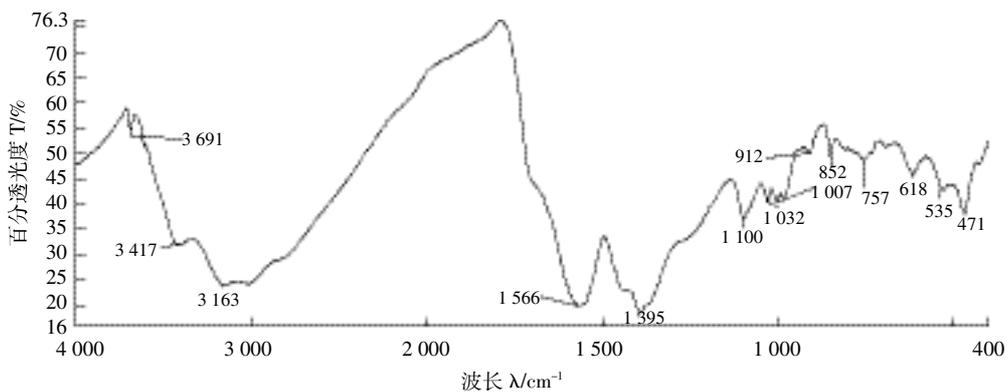


图3 风化煤HA的红外吸收光谱

Figure 3 IR spectra of weathered coal HA

胺、酰胺含量增加,C-O、C-N单键含量降低,碳链缩短($-(CH_2)_n-$ 存在,但n小于4)。

将风化煤(图1)与经碱活化剂处理后提取的添加剂HA(图3)红外光谱进行对比发现:HA在 852 cm^{-1} 处有明显新峰;在 1240 cm^{-1} 处则明显缺失;表明HA的C-O、C-N单键含量降低($-(CH_2)_n-$ 存在,但

n小于4),碳链缩短。

2.2 普通尿素与HA类各腐植酸尿素光谱对比

添加剂HA与普通尿素经熔融喷浆造粒成腐植酸增效尿素,由于HA类腐植酸添加剂经过碱活化,碳链较短,活性较强,在熔融状态下与普通尿素结合,内部官能团和价键结构发生变化,尿素养分释放模式

可能发生变化。

对比 HA 类腐植酸尿素与普通尿素红外吸收光谱,发现与普通尿素(图 4)相比,HA1(图 5),2 471 cm^{-1} 和 2 177 cm^{-1} 处明显缺失,说明三键、累积双键减少;而 1 620 cm^{-1} 处出现吸收峰,表明含双键的化合物存在,可能为酸、酯、醛、酮等或者 C=C、C=N、N=O。

普通尿素(图 4)与 HA2(图 6)红外光谱对比发现:2 641、2 177、1 332 cm^{-1} 处吸收峰缺失,但无明显新增加峰出现,表明 HA 添加剂与普通尿素在本研究加工条件下,产物较普通尿素三键、累积双键、COO-H、C-H 减少,可能是生成更加稳定的官能团饱和双键结构。

尿素(图 4)与 HA3(图 7)对比,显示后者在 2 641、2 471、2 177、1 332、1 153 cm^{-1} 处明显缺失,而在 3 259 cm^{-1} 和 1 627 cm^{-1} 处出现新峰,综合结果说明:HA3 相对于普通尿素三键和累积双键减低,C 单键减少;N-H、胺、酰胺等增加,醇、酚浓度升高。

HA 类添加剂比例最高的肥料 HA4 红外光谱(图 8)与尿素(图 4)对比,显示后者在 2 641、2 177 cm^{-1} 处

明显缺失,而无明显新峰增加,表明 HA4 相对于普通尿素 COO-H、三键和累积双键减少但无明显价键增加。

上述分析结果表明,HA2、HA4 与普通尿素红外光谱相似,但三键和累积双键明显减少;HA1 和 HA3 相对于普通尿素红外光谱变化较大,具有明显的键和累积双键减少,单胺、酰胺增加,HA1 存在酸、酯、醛、酮等架构,而 HA3 则有明显的醇、酚出现,具体原因有待进一步研究。

2.3 普通尿素与 FR 类各腐植酸尿素光谱对比

FR 类腐植酸增效尿素是普通尿素与活化剂 FR 以不同比例,在熔融状态喷浆造粒而成,本研究对肥料进行红外光谱分析与尿素进行对比,定性分析肥料内部价键及官能团变化。

FR1 红外光谱图(图 9)与普通尿素(图 4)对比发现,在 1 413 cm^{-1} 和 765 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,而在 2 806 cm^{-1} 和 2 641 cm^{-1} 处有吸收峰缺失,这说明 FR1 与普通尿素相比 COO-H、三键和累积双键减少,低于 4 个碳的碳链-(CH₂)_n-增加。

FR2(图10)和普通尿素(图4)对比后发现,FR2 在

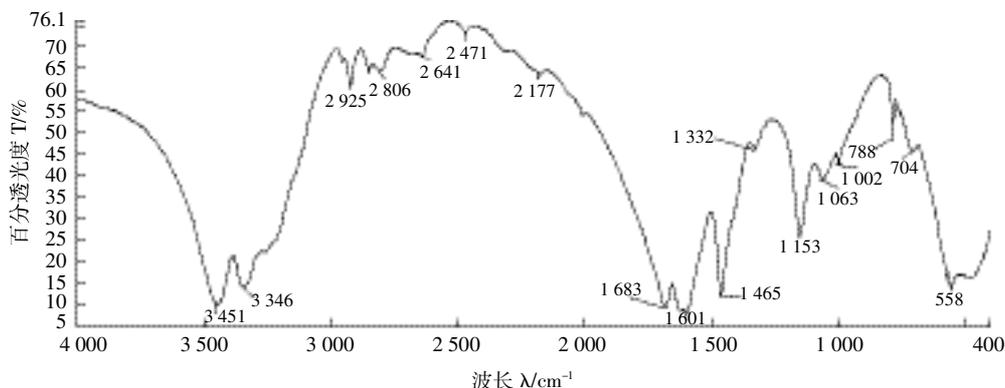


图 4 尿素的红外吸收光谱

Figure 4 IR spectra of urea

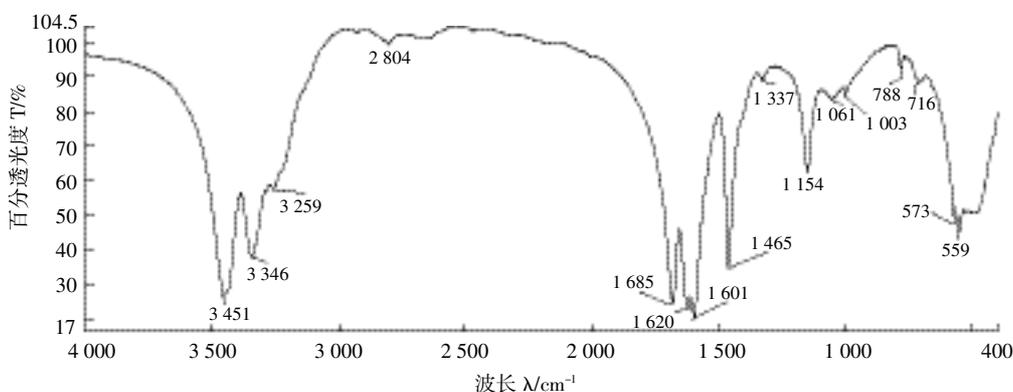


图 5 腐植酸尿素 HA1 的红外吸收光谱

Figure 5 IR spectra of humic acid urea HA1

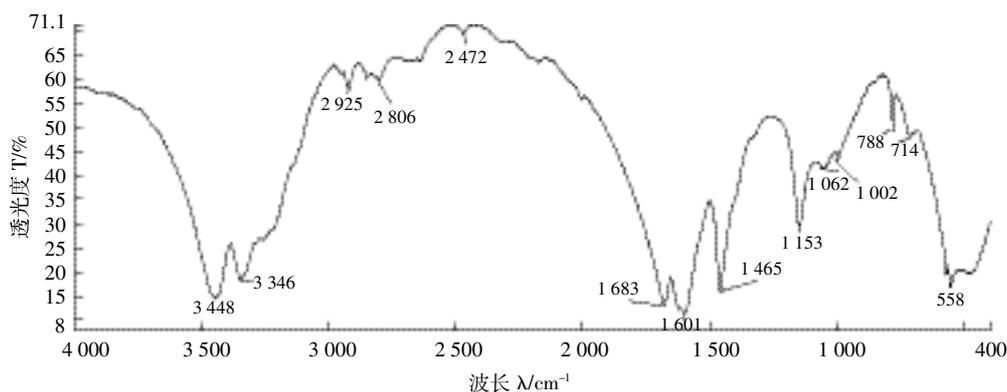


图6 腐植酸尿素 HA2 的红外吸收光谱
Figure 6 IR spectra of humic acid urea HA2

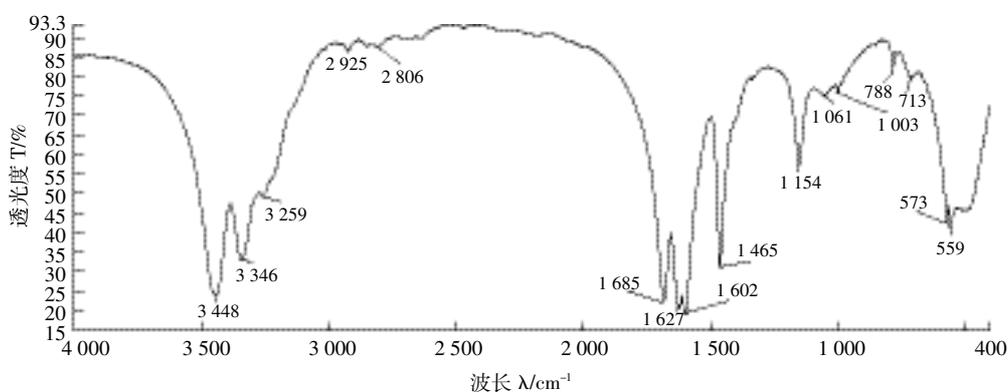


图7 腐植酸尿素 HA3 的红外吸收光谱
Figure 7 IR spectra of humic acid urea HA3

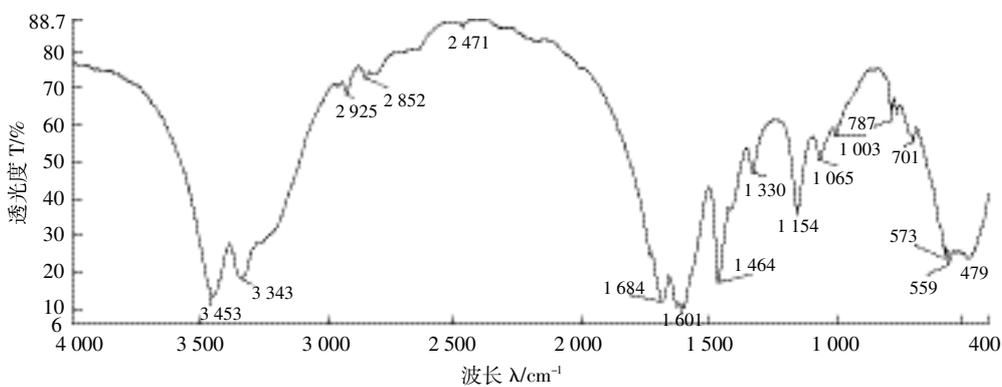


图8 腐植酸尿素 HA4 的红外吸收光谱
Figure 8 IR spectra of humic acid urea HA4

3 258、1 626 cm^{-1} 和 1 036 cm^{-1} 处增加新峰,而在 2 177、1 332 cm^{-1} 和 1 063 cm^{-1} 处吸收峰缺失,表明三键和累积双键减少,碳单键减少,而 O-H、N-H(也可能是饱和炔氢=C-H)含量上升,含双键的化合物酸、酯、醛、酮、酰胺等增加。

2.4 普通尿素与 F 类各腐植酸尿素光谱对比

F 类腐植酸增效尿素是普通尿素与活化剂 F 按

不同比例,在熔融条件喷浆造粒而成。F1(图 11)和普通尿素对比后发现:F1 在 2 471 cm^{-1} 处有明显吸收峰缺失,而在 1 736、1 415 cm^{-1} 和 765 cm^{-1} 处吸收峰显著增强,结果说明,肥料中三键和累积双键减少;含双键的化合物如 C=O 酸、酯、醛、酮、酰胺等以及 C=C、C=N、N=O 增加,肥料中明显还存在碳少于 4 的小型碳链。

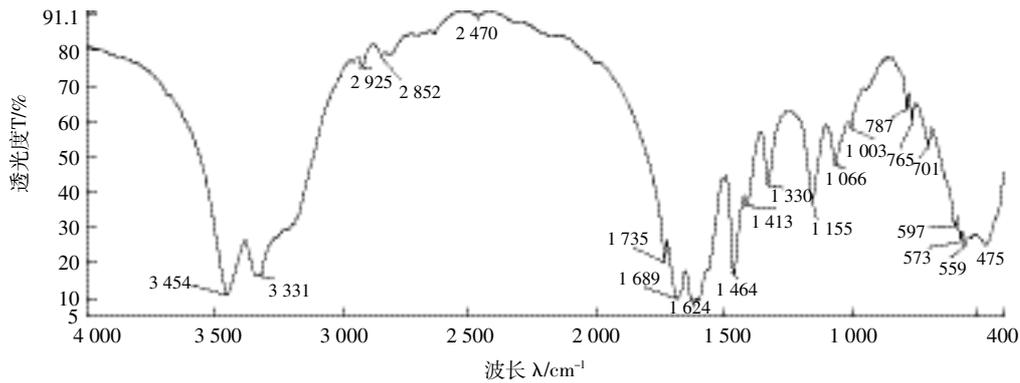


图 9 腐植酸尿素 FR1 的红外吸收光谱
Figure 9 IR spectra of humic acid urea FR1

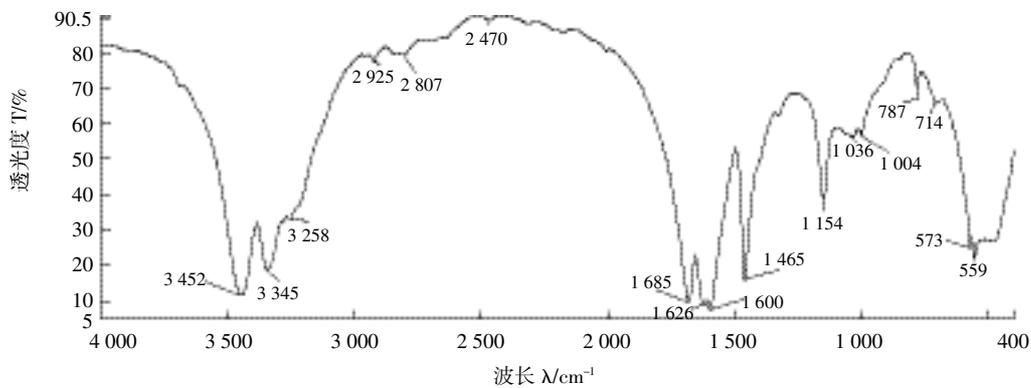


图 10 腐植酸尿素 FR2 的红外吸收光谱
Figure 10 IR spectra of humic acid urea FR2

F2(图 12)和普通尿素对比:F2 也在 2471 cm^{-1} 有明显缺失,而在 1626 cm^{-1} 处吸收峰增强,结果显示肥料中三键和累积双键减少,而含双键的化合物增加。

F3(图 13)与普通尿素红外光谱对比发现,F3 在 2471 cm^{-1} 和 2177 cm^{-1} 处吸收峰缺失,而在 3692 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1} 处吸收峰增强,说明肥料中三键和累积双键减少,而 O-H(非 COO-H),和含双键的化合物如 C=O 酸、酯、醛、酮、酰胺或 C=C、C=N、N=O 增加。

3 讨论

3.1 腐植酸添加剂的红外光谱特征

世界腐植酸类肥料的制造始于 1902 年德国成功从泥炭中回收氨并制造出腐铵,经过一个世纪的发展,产品种类涵盖各种营养元素,加工工艺日渐成熟,产业化也已经形成一定规模^[9]。我国大规模制造腐肥是从 1958 年开始的,起步较晚,但发展很快,目前腐植酸类肥料的主要生产方法有团粒、喷浆、掺混、流体、挤压等^[10]。本研究考虑到原料特点、有效性和大规模生产需要等因素,采用了混合碱活化剂预处理风化

煤,提取活性腐植酸,并以此制备增效剂的技术路线,采用熔融喷浆造粒加工方法,根据增效剂添加比例不同,制备系列肥料进行特性研究。

红外光谱分析风化煤及其活化后所得 2 类产物发现:产物存在共同特点,即碳单键数量降低,碳链缩短($-(\text{CH}_2)_n-$ 存在,但 n 小于 4);两种产物之间也存在差异,FR 的胺、酰胺含量增加,而 HA 类则无明显官能团变化,可能还保有活性官能团。此结果与张德和等^[11]的结论类似,这说明本研究中风化煤经过混合碱活化剂处理过程中,FR 类部分与活化剂反应,而 HA 类则可能仍保留具备反应能力的活性官能团,这为后续作为增效剂与尿素结合提供了条件。

3.2 腐植酸增效尿素红外光谱分析

张德和等^[11]研究腐植酸的氨化机理,结果表明:氨主要与腐植酸分子上的羧基作用,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上长时间加热时,腐植酸会失水生成五元环的酸酐结构,而腐植酸铵的羧酸铵基会同时转化为酰胺基和少量羧基,这与本研究中通过碱活化制取的添加剂 FR 光谱分析结论类似。

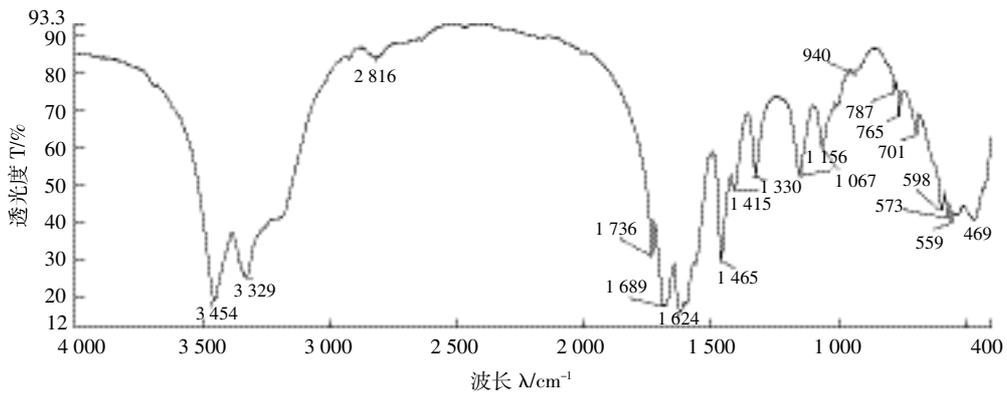


图 11 腐植酸尿素 F1 的红外吸收光谱

Figure 11 IR spectra of humic acid urea F1

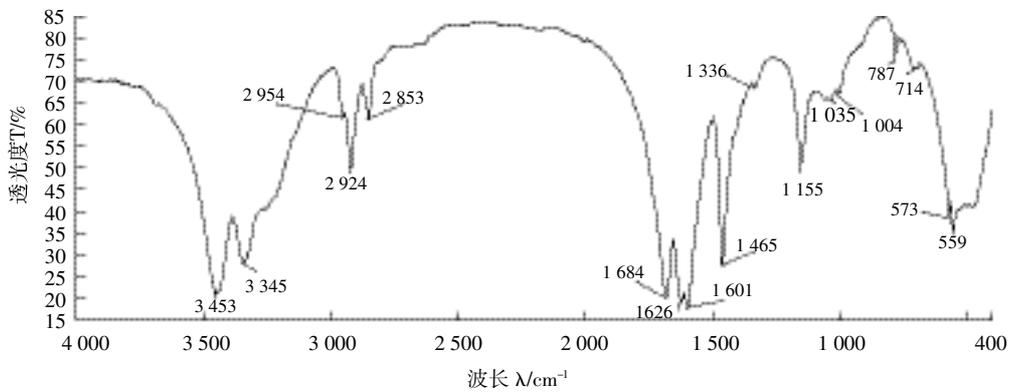


图 12 腐植酸尿素 F2 的红外吸收光谱

Figure 12 IR spectra of humic acid urea F2

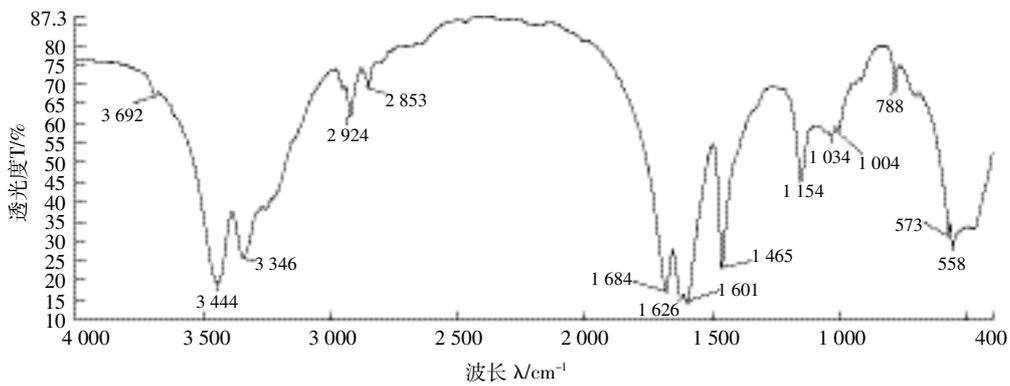


图 13 腐植酸尿素 F3 的红外吸收光谱

Figure 13 IR spectra of humic acid urea F3

梁宗存等^[6]研究表明腐植酸尿素制作过程中腐植酸与尿素发生了极其复杂的反应,腐植酸羧基、酚羟基、羰(醛)基和酰基等都参与了与尿素的反应,形成了双键、离子键或共价键,这些键都有较高的化学稳定性。武丽萍^[3]研究发现尿素与腐植酸中的羧基和酚羟基发生了离子交换、氢键缔合以及自由基反应,能

有效提高尿素肥效和 N 利用率。上述研究结果表明腐植酸尿素在制作过程中,腐植酸自身存在的活性官能团与尿素发生反应,提高了腐植酸尿素的内部价键稳定性,从而为提高尿素肥效和 N 利用率提供了条件,这与我们对 3 类腐植酸尿素的分析结果类似。

红外光谱(Infrared spectra),具有高度的特征性^[12],

可以用来研究分子的结构和化学键和特征官能团,广泛地用于表征和鉴别各种化学物种^[13]。本研究采用红外光谱研究风化煤腐植酸增效尿素产品的官能团变化特征发现:在HA类腐植酸尿素制造条件下,腐植酸内部三键和累积双键被打破,可能生成活性官能团并与尿素结合产生新的产物,亦可能生成更加稳定的螯合结构。螯合结构稳定性与腐植酸分子量有关,分子量越小,稳定性越高^[14]。因活性腐植酸具有胶体性质,也拥有活性官能团,其在一定条件下与尿素形成复杂复合物,从而使结构更趋稳定;同时HA类添加剂分子链短、活性官能团多,在不同添加比例和较高温度条件下(熔融状态),会发生不同的反应和价键变化,所以不同添加比例的增效尿素产品其光谱特征存在差异,这为后续研究提供了方向。

FR类腐植酸增效尿素:三键和累积双键打破,FR1小碳链结构增多,FR2中O-H、N-H和炔氢=C-H增加,肥料碳链缩短,含双键的化合物或结构明显增加,从而增加了原料间的结合度;F类腐植酸增效尿素:三键和累积双键破坏,含双键化合物明显增多,小碳链呈增加趋势。

4 结论

采用碱性活化剂提取风化煤腐植酸,可以提升提取物的活性官能团数量,增加其与尿素的结合能力;添加剂与尿素在熔融状态下反应,可以促进价键的重组、更多双键的形成和腐植酸碳链缩短,形成更加稳定的产物,但不同类型增效剂与尿素反应,产品结构变化趋势存在差异,需要在后续应用和作物田间验证中进一步鉴别和分析。

参考文献:

- [1] 许俊香,邹国元,孙钦平,等.腐植酸尿素对土壤氨挥发和玉米生长的影响[J].土壤通报,2013,44(4):934-938.
XU Jun-xiang, ZOU Guo-yuan, SUN Qin-ping, et al. Effects of mixing humic acid and urea on ammonia volatilization and maize growth[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(4): 934-938. (in Chinese)
- [2] 赵秉强,张福锁,廖宗文,等.我国新型肥料发展战略研究[J].植物营养与肥料学报,2004,10(5):536-545.
ZHAO Bing-qiang, ZHANG Fu-suo, LIAO Zong-wen, et al. Research on development strategies of fertilizer in China[J]. *Plant Nutr Fert Sci*, 2004, 10(5): 536-545. (in Chinese)
- [3] 武丽萍.腐植酸肥料与绿色农业[J].腐植酸,2003(4):6-10.
WU Li-ping. Humic acid fertilizer and green agriculture[J]. *Humic Acid*, 2003(4): 6-10. (in Chinese)
- [4] Orlov D S, Tikhomirov F A, Ammosova Ya M. Modern methods of investigation and description of soil humus[J]. *Moscow University Soil Science Bulletin*, 1985, 40(1): 1-11.
- [5] Jonas P S, Alexandre G S Prado. Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314: 484-489.
- [6] 梁宗存,成绍鑫,武丽萍.煤中腐植酸与尿素相互作用机理的研究[J].燃料化学学报,1999,27(2):176-181.
LIANG Zong-cun, CHENG Shao-xin, WU Li-ping. Study on mechanism of interaction between coal humic acid and urea[J]. *J Fuel Chem Tech*, 1999, 27(2): 176-181. (in Chinese)
- [7] 孙凯宁,袁亮,李絮花,等.增值尿素对氨挥发和土壤脲酶活性的影响[J].山东农业科学,2010(6):60-62,71.
SUN Kai-ning, YUAN Liang, LI Xu-hua, et al. Effect of value-added urea on ammonia volatilization and soil urease activity[J]. *Shandong Agriculture Science*, 2010(6): 60-62, 71. (in Chinese)
- [8] 刘增兵,赵秉强,林志安.熔融造粒腐植酸尿素的缓释性能研究[J].植物营养与肥料学报,2009,15(6):1444-1449.
LIU Zeng-bing, ZHAO Bing-qiang, LIN Zhi-an. Study on slow release property of melting granulating humic acid urea[J]. *Plant Nutr Fert Sci*, 2009, 15(6): 1444-1449. (in Chinese)
- [9] 程亮,张保林,王杰,等.腐植酸肥料的研究进展[J].中国土壤与肥料,2011(5):1-6.
CHENG Liang, ZHANG Bao-lin, WANG Jie, et al. Research progress of humic-acid containing fertilizer[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011(5): 1-6. (in Chinese)
- [10] 赵秉强,许秀成,林治安,等.新型肥料[M].北京:科学出版社,2013.
ZHAO Bing-qiang, XU Xiu-cheng, LIN Zhi-an, et al. New type of fertilizer[M]. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)
- [11] 张德和,陈步时,李允阁,等.腐植酸的氨化机理的研究[J].化学学报,1978,36(3):171-182.
ZHANG De-he, CHEN Bu-shi, LI Yun-ge, et al. A study of the mechanism of ammoniation of humic acid[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1978, 36(3): 171-182. (in Chinese)
- [12] 陈允魁.红外吸收光谱法及应用[M].上海:上海交通大学出版社,1993.
CHEN Yun-kui. Infrared absorption spectrometry and its application[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1993. (in Chinese)
- [13] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等.近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005.
YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al. The foundation and application of near infra-red (NIR) spectroscopy[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [14] 高凤玲,郭顺堂,苏德纯.腐植酸类肥料中腐植酸含量测定方法的评价[D].中国农业大学硕士学位论文,2004:4-5.
GAO Feng-ling, GUO Shun-tang, SU De-chun. Evaluation on the test method of humic acid in humic fertilizer[D]. Beijing: China Agricultural University, 2004: 4-5. (in Chinese)