



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定

Determination of soluble humic acid from mineral source humic fertilizers

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

（送审稿）

（本稿完成日期：2014-3-10）

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口。

本标准起草单位：辽宁省农业科学院、沈阳农业大学、辽宁普天科技有限公司、辽宁省标准化协会。

本标准主要起草人：

本标准为首次发布。

矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定

定碳-容量法

1 范围

本标准规定了矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸的测定方法。

本标准适用于矿物源腐植酸肥料中可溶性腐植酸含量的测定，也适用于矿物源腐植酸盐可溶性腐植酸含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析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。

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。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

腐植酸 humic acid

腐植酸类物质中分子量较大，具有芳香族、脂肪族及多种官能团特征结构的，能溶于稀碱溶液，不能溶于酸和水，呈黑色或棕黑色的无定形有机弱酸混合物。

3.2

矿物源腐植酸 humic acid from mineral source

风化煤、褐煤、泥炭等有机矿物所含的腐植酸。由风化煤和褐煤制取的腐植酸称为煤炭腐植酸，泥炭制取的腐植酸称为泥炭腐植酸。

3.3

矿物源腐植酸肥料 mineral source humic fertilizers

以矿物源腐植酸或腐植酸盐为原料与一定养分标明量的化肥经一定工艺复合、混合而制成的肥料，称为矿物源腐植酸肥料。

3.4

腐植酸盐 humate

用碱性物质处理腐植酸原料，使不溶于水的腐植酸变为可溶于水的盐，这种产品统称为腐植酸盐。

3.5

可溶性腐植酸 soluble humic acid

矿物源腐植酸肥料和腐植酸盐产品中加水后呈溶解态的腐植酸。可溶性腐植酸是衡量腐植酸肥料和腐植酸盐产品应用性能的主要质量指标。

4 检测方法

警告——试剂中的重铬酸钾溶液具有强氧化性，硫酸、硫酸溶液和氢氧化钠溶液具有腐蚀性，相关操作应在通风橱内等相应的安全条件下进行，试验人员应进行适当防护。本标准并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

本标准所用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。所用试剂及溶液的配制，在未注明规格和配制方法时，除非另有说明，均指分析纯试剂。实验中所使用的标准溶液，按 HG/T 2843 规定制备。

4.1 方法提要

用水从样品中提取腐植酸盐和黄腐酸，再用酸沉淀腐植酸，分离除去黄腐酸等酸性条件下可溶的物质，然后用碱液溶解沉淀得到可溶性腐植酸。在强酸条件下，用重铬酸钾氧化提取的可溶性腐植酸，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，根据硫酸亚铁铵的消耗量计算，其结果用可溶性腐植酸碳含量表示。

4.2 试剂

4.2.1 硫酸， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.2.2 硫酸溶液， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.0 \text{ mol/L}$ 。

量取110 mL浓硫酸，并沿烧杯壁缓缓加入水中，并不断搅拌，冷却至室温后定容至1 000 mL。

4.2.3 氢氧化钠溶液， $\{w[\text{NaOH}] = 1\ \%\}$ 。

称取10 g氢氧化钠溶于适量水中，然后转移至1 000 mL的容量瓶中，定容至刻度，摇匀，储存于塑料瓶中。注意密封、避光存放，短时间用完，勿使其生成碳酸钠。

4.2.4 重铬酸钾标准溶液， $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

将基准重铬酸钾于130 °C烘干3 h，在干燥器中冷却至室温，称取4.903 6 g溶于水中，然后转移到1 000 mL容量瓶中，用水定容至刻度。

4.2.5 重铬酸钾溶液， $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.4 \text{ mol/L}$ 。

取重铬酸钾20 g溶于600 mL~800 mL水中（必要时可加热溶解），然后转移到1 000 mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

4.2.6 邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液。

称取1.5 g邻菲罗啉及1.0 g硫酸亚铁铵，溶于100 mL水中，保存于棕色瓶中。

4.2.7 硫酸亚铁铵标准溶液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取40 g六水硫酸亚铁铵溶于适量的水中，加入20 mL浓硫酸（4.2.1），用水定容至1 000 mL，摇匀，装入棕色瓶中，放入两条洁净的铝片或电缆铝线，以保持溶液浓度长期稳定，避免经常标定。溶液的浓度按下述方法标定：

准确吸取25.0 mL重铬酸钾标准溶液（4.2.4）于300 mL锥形瓶中，加入70 mL~80 mL水和10 mL浓硫酸（4.2.1），冷却后加3滴邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液（4.2.6），用待标定的硫酸亚铁铵标准溶液滴定，直至溶液由橙色转为亮绿色，最后变为砖红色即为终点。

硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 $c(\text{Fe}^{2+})$ ，以mol/L表示，按式（1）计算：

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{25}{V} \times 0.1 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V— 滴定硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

0.1—重铬酸钾标准溶液（4.2.4）的浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）。

4.3 仪器

4.3.1 通常实验室仪器。

4.3.2 数显恒温水浴锅：四孔或四孔以上，控温精度 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.3.3 分析天平，感量 0.000 1 g。

4.3.4 pH 计，精度 0.01。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样的制备

4.4.1.1 固体试样制备

取固体原料或肥料经多次缩分，取约 200 g样品，将其粉碎（研磨）至全部过80目标标准筛，置于洁净、干燥样品瓶中，于室温条件下保存。

4.4.1.2 液体试样制备

取液体试样经摇动，充分混匀后，迅速取出约200 mL，置于洁净、干燥样品瓶中，于室温条件下密闭保存。

4.4.2 提取

称取固体试样0.2 g~0.5 g（精确至0.000 1 g）或移取液体试样5 mL，于300 mL锥形瓶中，加蒸馏水70 mL，摇动使样品润湿，并于锥形瓶口加小漏斗，置于沸水浴中加热30 min，期间摇动3~4次。取出锥形瓶，冷却后过滤，用约100 mL水少量多次洗涤，合并滤液于锥形瓶中，备用。

4.4.3 沉淀

向锥形瓶中滤液加适量硫酸（4.2.1）后，再用硫酸溶液（4.2.2）调节滤液pH值为1，混匀后静置30 min，用中速滤纸干过滤（过滤时沉淀物不宜分散，尽量在滤纸底部）。将滤纸上的沉淀物用约100 mL水少量多次洗涤，弃去滤液，最后用100 mL氢氧化钠溶液（4.2.3）溶解沉淀并收集洗脱碱液，再用水定容至250 mL（ V_2 ）。

4.4.4 氧化

准确吸取4.4.3得到的溶液2 mL~5 mL（ V_3 ）于300 mL锥形瓶中，用移液管准确加入重铬酸钾溶液（4.2.5）5 mL，小心加入15 mL硫酸（4.2.1），置于沸水浴中加热30 min，取下冷却至室温，加入约70 mL水，摇匀。

4.4.5 滴定

向4.4.4得到的氧化溶液中加入3滴邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液（4.2.6），用硫酸亚铁铵标准溶液（4.2.7）滴定，溶液由橙色经绿色至砖红色为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积（ V_1 ）。若滴定试样所用硫酸亚铁铵标准溶液体积不足滴定空白所用体积1/3时，应减少称样量，重新测定。

4.4.6 空白试验

取氢氧化钠溶液（4.2.3）100 mL定容到250 mL作为空白液，准确移取与 V_3 等体积的空白液于锥形瓶中，按4.4.4~4.4.5中规定的步骤操作，测定空白值。两次空白试验的滴定绝对差值小于等于0.05 mL时，才可取平均值（ V_0 ），代入计算式（空白和试样在同一批次进行氧化）。

5 结果计算和表述

分析样品中可溶性腐植酸碳的质量分数 $HA_s^{ar}-C$ ，数值以 %表示，按式（2）计算，取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

$$HA_s^{ar}-C = \frac{0.003 \times (V_0 - V_1) \times c(Fe^{2+})}{m} \times \frac{V_2}{V_3} \times 100 \quad (2)$$

式中：

0.003 — 与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳质量的数值，单位为克（g）；

V_0 — 滴定空白所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_1 — 滴定试样溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$c(Fe^{2+})$ — 硫酸亚铁铵标准溶液浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m — 试样的质量，单位为克（g）；

V_2 — 可溶性腐植酸碱溶液的定容总体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_3 — 测定时所取可溶性腐植酸碱溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

6 允许差

平行测定结果的相对相差不大于5.0%，不同实验室测定结果的相对标准偏差不大于10.0%。

同一样品的平行测定应同时进行。
