



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

矿物源黄腐酸的测定

Determination of fulvic acid from mineral source

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(送审稿)

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：辽宁普天科技有限公司、沈阳农业大学、山东创新腐植酸科技股份有限公司。

本标准主要起草人：

本标准为首次发布。

矿物源黄腐酸的测定

定碳-容量法

1 范围

本标准规定了矿物源黄腐酸的测定方法。

本标准适用于含矿物源腐植酸类物质的原料和肥料中黄腐酸含量的测定。

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

NY/T 1117 水溶肥料钙、镁、硫、氯含量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

矿物源腐植酸类物质 humic substances in mineral source

由动植物残体，主要是植物残体，经过微生物的分解和转化，以及地球物理和化学的一系列作用累积起来的一类由芳香族、脂肪族、多糖及多种官能团组成的无定形有机弱酸混合物。其主要成分为腐植酸、黄腐酸和不溶物。

3.2

矿物源黄腐酸 fulvic acid from mineral source

矿物源腐植酸类物质中一组分子量较小，既能溶于稀碱溶液，又能溶于酸和水的物质，稀溶液呈黄色或棕黄色。

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

用碱性溶剂提取固体试样中的腐植酸和黄腐酸；用水提取液体试样中的腐植酸盐和黄腐酸。将提取液酸化后弃去沉淀，滤液在强酸条件下，用重铬酸钾氧化提取的黄腐酸，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，其结果用黄腐酸碳含量表示。

阳离子影响因素用磷酸三钠除去；氯离子影响用空白加入法除去。

4.2 试剂

4.2.1 硫酸：分析纯 $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.2.2 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。

量取110 mL硫酸，将硫酸沿烧杯壁缓慢加入水中，并不断搅拌，冷却室温后定容至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 磷酸三钠溶液： $w(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 5 \%$

称取50 g磷酸三钠于烧杯中，加水溶解，然后转移至1 000 mL的容量瓶中，定容至刻度，摇匀，储存于试剂瓶中。

4.2.5 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于烧杯中，加水溶解，然后转移至1 000 mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

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

称取重铬酸钾20 g溶于600 mL~800 mL水的烧杯中（必要时可加热），然后转移至1 000 mL的容量瓶中，加水定容至刻度，贮于试剂瓶中备用。

4.2.7 氯离子溶液： $\rho(\text{Cl}^-) = 10 \text{ mg/mL}$

准确称取16.487 g经270 °C~300 °C烘干4 h的氯化钠于100 mL烧杯中，用水溶解后转移至1 000 mL容量瓶中，定容，混匀，贮存于塑料瓶中。

4.2.8 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，贮存于棕色瓶中。

4.2.9 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。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（4.2.5）于300 mL锥形瓶中，加入70 mL~80 mL水并小心加入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（4.2.8），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（4.2.5）的浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）。

4.3 仪器、设备

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

将固体原料或肥料样品经多次缩分，称取约200 g，将其粉碎研磨至全部过80目标准筛，置于洁净、干燥样品瓶中，于室温条件下保存，备用。

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，备用。

4.4.2 提取

固体试样称取0.2 g~0.5 g或液体试样5.0 g（精确至0.000 1 g）于300 mL锥形瓶中，固体试样加入氢氧化钠溶液（4.2.3）70 mL；液体试样加水70 mL。摇动锥形瓶使试样润湿，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，冷却至室温后，用中速滤纸干过滤，并用适量水洗涤锥形瓶3次后一并过滤，合并滤液。

4.4.3 酸化分离腐植酸

向滤液中滴加适量硫酸（4.2.1），再加入硫酸溶液（4.2.2）调节pH为1，搅拌均匀，沉淀腐植酸。静置30 min后用中速滤纸干过滤，用约100 mL水少量多次洗涤沉淀，合并滤液，定容至250 mL（ V_2 ），备用。

4.4.4 去除金属离子

取50 mL（ V_3 ）酸化后的定容滤液（4.4.3）加磷酸三钠溶液（4.2.4）7.5 mL，静置30min后用中速滤纸过滤，用少量水洗涤沉淀，合并滤液将溶液定容至100 mL（ V_4 ），备用。

4.4.5 氯离子含量测定

从（4.4.4）中准确吸取溶液5 mL于自动电位滴定杯中，加入适量的水，使液面浸没电极，测定氯离子含量。（NY/T 1117 - 2010见附录A）。

4.4.6 氧化

从（4.4.4）中准确吸取溶液5 mL（ V_5 ）于300 mL锥形瓶中，加入重铬酸钾溶液5 mL（4.2.6），随后缓慢加入浓硫酸15 mL（4.2.1），于沸水浴中加热30 min。取下冷却至室温，加入约70 mL水，摇匀。

4.4.7 滴定

向（4.4.6）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（4.2.8），用硫酸亚铁铵标准溶液（4.2.9）滴定。滴定至溶液由橙色经绿色转变为砖红色为终点，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。

4.4.8 空白试验

向70 mL的1 %氢氧化钠碱液（4.2.3）中加入适量硫酸溶液（4.2.2）调节pH值为1，并定容到250 mL，取50 mL该溶液加入7.5 mL磷酸三钠溶液（4.2.4），再加入与（4.2.5）测定等量的氯离子含量的氯化钠溶液（4.2.7），定容至100 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照（4.4.6～4.4.7）步骤进行空白试验。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，代入计算式（空白和试样在同一批次进行氧化）。

5 分析结果的表述

分析样品中黄腐酸的碳质量分数 $FA^{ar}-C$ ，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。计算结果表示到小数点后两位。

$$FA^{ar}-C = \frac{0.003 \times (V_0 - V_1) \times c(Fe^{2+})}{m} \times \frac{V_2}{V_3} \times \frac{V_4}{V_5} \times 100 \quad (2)$$

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 —滴定黄腐酸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 —称取试样的质量，单位为克（g）；

- V_2 — 提取液酸化后滤液定容的总体积的数值，单位为毫升（mL）；
 V_3 — 吸取定容液用作除金属离子的体积的数值，单位为毫升（mL）；
 V_4 — 除金属离子后滤液定容的总体积的数值，单位为毫升（mL）；
 V_5 — 吸取除金属离子后的用于检测碳含量滤液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

6 允许差

平行测定结果的相对差值不大于10.0%；不同实验室测定结果的相对差值不大于15.0%。
同一样品的平行测定应在相同时间内完成。

附录A
(规范性附录)
氯离子含量的测定
自动电位滴定法

A.1 方法提要

以银电极为指示电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定氯离子，借助自动电位滴定仪的电位突变确定反应终点，由消耗的硝酸银标准滴定溶液体积计算氯离子含量。

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 的规定。

A.2.1 硝酸银溶液： $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取1.7 g硝酸银溶于水中，定容至1 000mL，贮存于棕色瓶中。

A.2.2 氯离子标准溶液： $\rho(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

准确称取 1.648 7g经 270 °C~300 °C烘干 4 h的基准氯化钠于 100 mL烧杯中，用水溶解后转移至 1 000 mL容量瓶中，定容，混匀，贮存于塑料瓶中。

A.3 仪器

A.3.1 通常实验室仪器。

A.3.2 自动电位滴定仪，配有银电极。

A.4 分析步骤

A.4.1 试样的制备

以(4.4.4)的备用液为测定试样。

A.4.2 硝酸银溶液的标定

准确吸取 3.0 mL氯离子标准溶液(A.2.2)于滴定杯中，加水至液面没过电极后标定。两次标定值的相对相差应不大于 0.5 %。

A.4.3 测定

称取试样5 mL(V_2)于自动电位滴定仪的滴定杯中，加水至液面没过电极，用已标定的硝酸银溶液(A.2.1)进行滴定。若氯离子含量过高，可稀释一定倍数后测定。

A.4.4 空白试验

向 70 mL 1%的氢氧化钠碱液(4.2.3)中加入适量硫酸溶液(4.2.2)调节pH值为 1 并定容到 250 mL；取 50 mL该溶液加入 7.5 mL磷酸三钠溶液(4.2.4)定容至 100 mL作为空白液。取与试样测定相等的体积进行空白测定。

A.5 分析结果的表述

氯离子(Cl^-)含量 ρ 以其质量体积分数(mg/mL)表示,按式(1)计算,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后两位。

$$\rho = \frac{35.45 \times (V_1 - V_0) \times c(\text{Ag}^+)}{V_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_0 — 测定空白时,消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 — 测定试样时,消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 — 试样的体积,单位为毫升(mL)。

$c(\text{Ag}^+)$ — 硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

35.45— 与1.00 mL硝酸银标准滴定溶液[$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的氯离子的质量,单位为克每毫摩尔(mg/mol)。

A.6 允许差

平行测定结果的绝对差值应符合表1、表2要求。

表1 同一实验室测定结果的绝对差值要求

氯离子(Cl^-)质量体积分数, mg/mL	$\rho < 50$	$50 \leq \rho \leq 250$	$\rho > 250$
绝对差值	≤ 2.0	≤ 3.0	≤ 4.0

表2 不同实验室测定结果的绝对差值要求

氯离子(Cl^-)质量体积分数, mg/mL	$\rho < 50$	$50 \leq \rho \leq 250$	$\rho > 250$
绝对差值	≤ 3.0	≤ 4.0	≤ 6.0