

DOI:10.3969/j.issn.2096-7047.2022.03.017

大量元素水溶肥料中矿物源黄腐酸含量的 检测方法研究*

殷慧敏¹, 刘学涛¹, 杜建光¹, 李鹏龙¹, 肖凤龙², 吴龙飞¹, 王艳春¹

(1.临沂市检验检测中心 山东临沂 276007; 2.施可丰化工股份有限公司 山东临沂 276007)

摘 要:提出了测定大量元素水溶肥料中矿物源黄腐酸含量的方法。用 pH 约为 1 的硫酸溶液提取矿物源黄腐酸,除去不溶物及腐殖酸,用七水硫酸锌和五水硫酸铜作为混合沉淀剂沉淀黄腐酸,离心分离沉淀后,用重铬酸钾-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溶液滴定,根据试样氧化前后氧化剂的消耗量计算有机碳量,再经碳系数换算得到产品中黄腐酸含量。与传统测定方法相比,本法能实现矿物源黄腐酸与生化黄腐酸的区分,并可避免多糖、氨基酸等对测定的干扰,保证了检验结果的准确性。

关键词:大量元素;水溶肥料;矿物源黄腐酸;生化黄腐酸;检测方法

中图分类号:S141

文献标志码:A

文章编号:2096-7047(2022)03-0073-04

Study on the Detection Method of Mineral Fulvic Acid Content in Macroelement Water Soluble Fertilizer

YIN Huimin¹, LIU Xuetao¹, DU Jianguang¹, LI Penglong¹, XIAO Fenglong², WU Longfei¹,
WANG Yanchun¹

(1.Linyi Inspection and Testing Center, Linyi, Shandong 276007, China;

2.Shikefeng Chemical Co., Ltd., Linyi, Shandong 276007, China)

Abstract: A method for determining the content of mineral fulvic acid in macroelement water soluble fertilizer is proposed. Extract mineral fulvic acid with sulfuric acid solution with pH about 1, remove insoluble matter and humic acid, precipitate fulvic acid with zinc sulfate heptahydrate and copper sulfate pentahydrate as mixed precipitant, after centrifugation and precipitation, oxidize the organic carbon in the precipitation with potassium dichromate sulfuric acid solution, titrate the remaining potassium dichromate with ferrous sulfate standard solution, and calculate the amount of organic carbon according to the consumption of oxidant before and after oxidation of the sample. Then, the content of fulvic acid in the product is obtained by carbon coefficient conversion. Compared with the traditional determination method, this method can distinguish mineral fulvic acid from bio-fulvic acid, avoid the interference of polysaccharides and amino acids, and ensure the accuracy of the test results.

Keywords: macroelement; water soluble fertilizer; mineral fulvic acid; bio-fulvic acid; testing method

黄腐酸是腐殖质中一种相对分子质量较小的

无定形有机弱酸混合物,既能溶于稀碱溶液,又能

* 基金项目:临沂市重点研发计划项目(2020WZ011)

作者简介:殷慧敏(1986—),女,高级工程师,从事产品检验检测及标准制修订工作;xjyhm8@126.com

溶于酸和水,具有芳香族、脂肪族及多种官能团结构特征,稀溶液呈黄色或棕黄色^[1]。黄腐酸的结构非常复杂,很多学者对其结构进行了分析研究,结果表明黄腐酸中含有羧基、酚羟基、羰基、醌基、甲氧基、烯醇基、磺酸基和氨基等基团^[2],其中羧基和酚羟基是其主要的官能团,其他官能团含量较少^[3]。由于黄腐酸含有众多功能性官能团,因此被广泛应用于农林牧、医药卫生、环保、石油、化工、建材等领域^[4]。

目前重铬酸钾氧化法是测定原料或肥料中黄腐酸含量最主要的方法。通过对不同企业的黄腐酸产品试验研究,发现现行黄腐酸的检测方法^[5]无法精准检测出含黄腐酸大量元素水溶肥料中矿物源黄腐酸的含量,主要原因有两个方面:一是含黄腐酸大量元素水溶肥料中含有还原性的金属离子,采用直接重铬酸钾氧化的方法,会使检测结果偏高;二是含黄腐酸大量元素水溶肥料中不仅含有还原性金属离子,还含有许多可溶性肥料增效剂,如糖类、氨基酸、小分子蛋白、微量元素螯合剂等,这些有机物氧化后也会导致黄腐酸的检测结果偏高。因此,急需开发一种较为准确检测含黄腐酸大量元素水溶肥料中矿物源黄腐酸含量的方法。国家标准《黄腐酸原料及肥料 术语》(GB/T 38072—2019)将黄腐酸定义为一系列有机弱酸,从化学原理上分析其也具有有机弱酸的特性,即能与二价金属离子发生沉淀反应,事实上黄腐酸具有这种特性。本文针对黄腐酸的这一特性,提出了一种测定含黄腐酸水溶肥料中矿物源黄腐酸含量的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

TGL-16 型离心机,16 000 r/min,配 50 mL 圆底离心管,山东百欧医疗科技有限公司;SHA-CA 型水浴恒温振荡器,温度可达(100±2)℃,常州荣华仪器制造有限公司;AL204/01 型分析天平,精度为万分之一,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司;常规试验玻璃仪器。

1.1.2 试剂

邻菲罗啉指示剂:称取邻菲罗啉 1.490 g 溶于含有 0.700 g 硫酸亚铁的 100 mL 水溶液中,密

闭保存于棕色瓶中。

硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

重铬酸钾标准溶液(A): $c[1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] = 1.000 \text{ mol/L}$ 。称取 120℃烘至恒质量的重铬酸钾 49.031 g 溶于 500 mL 水中(必要时可以加热溶解),冷却,定容至 1 L,摇匀。

重铬酸钾基准溶液(B): $c_1[1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] = 0.2000 \text{ mol/L}$ 。称取 120℃烘至恒质量的重铬酸钾基准试剂 9.807 0 g,用水溶解,定容至 1 L,摇匀。

硫酸亚铁标准滴定溶液:称取硫酸亚铁 56 g 溶于 600~800 mL 蒸馏水中,加入 0.05 mol/L 硫酸溶液 20 mL,用蒸馏水定容至 1 L,贮于棕色瓶中保存。硫酸亚铁溶液在空气中易被氧化,使用时应标定其浓度。

黄腐酸沉淀剂:称取五水硫酸铜 60 g、七水硫酸锌 240 g,溶于 600~800 mL 蒸馏水中,用蒸馏水定容至 1 L,摇匀后干过滤,将滤液贮于无色试剂瓶中。

1.2 试验方法

1.2.1 硫酸亚铁标准滴定溶液的标定

移取 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液,置于 250 mL 三角瓶中,加入硫酸 3 mL 和邻菲罗啉指示剂 3~5 滴,用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定,根据其消耗的体积,按式(1)计算硫酸亚铁标准滴定溶液浓度 c_2 :

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: c_2 ——硫酸亚铁标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——移取重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗的硫酸亚铁标准滴定溶液的体积, mL。

1.2.2 试样的制备

固体试样经多次缩分后,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),混合均匀,置于洁净、干燥的容器中;液体试样经多次摇动后,迅速取出约 100 mL,置于洁净、干燥的容器中。

1.2.3 试样溶液的制备

称取固体试样 2.0~4.0 g 或液体试样 3.0~5.0 g(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 磨口三角瓶中,加入 0.05 mol/L 硫酸溶液 100 mL,塞上玻璃塞后,轻摇混合均匀后置于 80 ℃水浴恒温振荡器中,恒温振荡 60 min,然后冷却至室温,用适量硫酸溶液将玻璃塞上的试样溶液冲洗至三角瓶中,然后将三角瓶中的试样溶液全部转移至 250 mL 容量瓶中,用 0.05 mol/L 硫酸溶液洗涤三角瓶 3 次后定容,混匀后干过滤,弃去最初几毫升滤液,滤液待测。

1.2.4 黄腐酸含量的测定

准确移取试样溶液 10.00 mL,置于 50 mL 离心管中,加入 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液 7.0 mL,轻摇混匀,调节试样溶液 pH 至中性,再加入黄腐酸沉淀剂 10 mL,轻摇混匀,使黄腐酸完全沉淀,放入离心机中以 3 000~4 000 r/min 的转速离心分离 15 min,倾去上层清液;向离心管中加入重铬酸钾溶液 5.0 mL,缓慢加入硫酸 5 mL,轻摇离心管使内容物混合均匀;将离心管放在管架上,盖上玻璃漏斗,置于沸腾的水浴中加热 30 min,取出,冷却,将内容物转移至 250 mL 三角瓶中,控制体积为 60~80 mL;向三角瓶中加入 3~5 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定剩余的重铬酸钾,溶液的显色过程为由橙黄至蓝绿再到棕红,即达终点。如果滴定所消耗的硫酸亚铁标准滴定溶液的体积未到滴定空白所消耗体积的1/3,则应减少试样的称样量,重新测定。

同时做空白试验,除不加试样外,其他步骤同试样溶液的处理。两次空白试验的滴定绝对差值≤0.1 mL 才可取平均值,代入式(2)计算:

$$w = \frac{(V_1 - V_2)cD \times 1.724 \times 0.003 \times 1.33}{m} \times 100$$

(2)

式中: w ——黄腐酸的质量分数,%;

c ——测定试样及空白试验时,硫酸亚铁标准滴定液的浓度,mol/L;

V_1 ——空白试验时,消耗硫酸亚铁标准滴定溶液的体积,mL;

V_2 ——测定试样时,消耗硫酸亚铁标准滴定溶液的体积,mL;

0.003——与 1.00 mL 硫酸亚铁标准滴定溶

液相当的以克表示的碳的质量,g;

D ——测定时试样溶液的稀释倍数;

1.724——有机碳换算为有机质的系数;

1.33——氧化校正系数 1.3 与黄腐酸沉淀系数 1.02 之乘积;

m ——试样的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 方法比对

采用试验方法及行业标准 HG/T 5334—2018 中的方法(传统方法)测定不同原料中黄腐酸的含量,结果见表 1。

表 1 两种方法测定不同原料的结果对比

原料	测定值 $w/\%$		绝对误差/ %
	传统方法	本法	
固体矿物源黄腐酸钾	52.14	55.80	-3.66
固体生化黄腐酸钾	47.59	15.38	32.21
液体矿物源黄腐酸钾	13.30	13.23	0.07
液体生化黄腐酸钾	19.56	8.03	11.53
黄腐酸钾混合液 ¹⁾	15.70	5.88	9.82
氨基酸溶液	14.15	3.05	11.10

注:1) 液体生化黄腐酸钾和液体矿物源黄腐酸钾按体积 1:1 混合

从表 1 可以看出,两种方法测定矿物源黄腐酸钾的结果相差不大。由于矿物源黄腐酸钾与氨基酸、生化黄腐酸钾的价格相差较大,固体矿物源黄腐酸钾约 14 000 元/t,生化黄腐酸钾约 2 000 元/t,氨基酸约 3 000 元/t,因此市场中存在将生化黄腐酸钾或氨基酸掺入矿物源黄腐酸钾的情况。检测纯矿物源黄腐酸钾时,本法 and 传统方法的结果相差不大;而检测生化黄腐酸钾、生化和矿物源黄腐酸钾混合物(1:1)和氨基酸时,本法的检测结果偏低,可有效区分矿物源黄腐酸钾、生化黄腐酸钾和氨基酸,并很好地避免了多糖、氨基酸等市场价值偏低的产品对检测结果的干扰,因此本法更加适用于矿物源黄腐酸钾的检测。

2.2 含黄腐酸大量元素水溶肥样品分析

样品 1~3 中含有的黄腐酸为矿物源和生化黄腐酸的混合物,样品 4~6 中的黄腐酸为纯矿物源黄腐酸。检测结果显示,使用传统方法容易将生化黄腐酸及其他有机小分子的碳氧化,得到的结果偏高。本法采用先将矿物源黄腐酸分离后再进行氧化的方法,能比较准确地检测其中的矿物

表2 两种方法测定含黄腐酸大量元素水溶肥的结果对比

样号	测定值 $w/\%$		绝对误差/ $\%$
	传统方法	本法	
样品1	18.5	1.1	17.4
样品2	17.5	3.2	14.3
样品3	18.2	5.2	13.0
样品4	3.8	2.6	1.2
样品5	5.9	5.2	0.7
样品6	3.2	3.0	0.2

源黄腐酸含量,并且能够很好地避免肥料中生化黄腐酸、糖类、氨基酸、小分子蛋白、微量元素螯合剂等有机物使检测结果偏高的问题,提高了检测结果的准确度。

3 结语

本文利用黄腐酸易与二价金属离子产生沉淀的化学特性,创新性地采用了先分离后氧化的方法,并且在计算公式中引入沉淀系数,用以校正不能完全沉淀的黄腐酸,检测结果更加准确。试验

(上接第56页)

4 结语

GB/T 15063—2020 对高浓度复合肥的技术指标做了规定,水的质量分数 $\leq 2\%$,粒径(1.00~4.75 mm或3.35~5.60 mm)占比 $\geq 90\%$,这些技术指标参数的区间值较为宽泛,有条件的企业可以在此基础上形成更加有效缓解结块的质量指标。本试验结果表明,复合肥结块与产品含水量、包装温度、包装规格、堆码层数呈正相关的关系,而与粒径和颗粒均匀性呈负相关的关系。在复合肥生产和仓储过程中,可以通过优化原料组分、生产控制条件、仓储管理方式来缓解复合肥结块问题,重点需要兼顾到生产效率、物耗、能耗与缓解结块的平衡。建议采取措施控制复合肥中水的质量分数在1.5%以下、粒径范围缩小至2.0~4.5 mm、产品包装温度在35℃以下、包装规格在40 kg/袋以下、产品堆码层数不超过18层,以有效地缓解烟草专用复合肥的结块问题。

参考文献

- [1] 曾锐,王刚,桂坤.烟草养分需求规律及施肥方式探讨[J].现代农业科技,2017(19):49-50.

同时选用七水硫酸锌和五水硫酸铜作为沉淀剂,有以下几个优点:①混合型沉淀剂的沉淀效果优于单一沉淀剂的;②硫酸锌的溶解度大,加入少量沉淀剂即可将大部分黄腐酸沉淀,避免了加水量过多导致溶解平衡右移;③采用硫酸根型沉淀剂不会引入其他易氧化的阴离子,保证了检测结果的准确性。

参考文献

- [1] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会.黄腐酸原料及肥料 术语:GB/T 38072—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [2] 边文骅.腐植酸形成的微生物学机理研究概况[J].腐植酸,2001(2):1-5.
- [3] 周少丽.黄腐酸研究进展[J].广州化工,2015,43(8):41-42.
- [4] 杨晓玲,朱京涛,张建文.生化黄腐酸的提取及其理化性质的研究[J].吉林农业大学学报,2003,25(1):18-20.
- [5] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会腐植酸肥料分技术委员会.黄腐酸钾:HG/T 5334—2018[S].北京:化学工业出版社,2019.

(收到修改稿日期 2022-04-21)

- [2] 徐温新,刘扬,刘海轮,等.六种烟草专用复合肥肥效对比试验[J].干旱地区农业研究,2007,25(6):163-166.
- [3] 梁虎.肥料结块原因与防结块研究[J].农业开发与装备,2020(7):95-96.
- [4] 许涛,李文乐.复混肥防结块技术研究[J].科技情报开发与经济,2003,13(12):152-153.
- [5] 陈明良,梁济,葛建国.复混肥料的结块和防结块[J].化肥工业,2004,31(6):22-25.
- [6] 王世龙,张宝林.颗粒肥料结块快速表征方法研究[J].化工矿物与加工,2006,35(4):17-19.
- [7] 陈秋雪,石元亮,苏壮,等.化肥防结块剂的类型及应用[J].磷肥与复肥,2006,21(6):76-79.
- [8] 张科.复合肥结块原因及对策[J].农业与技术,2003,23(2):45-46.
- [9] 靳玄烨,杨合乐.肥料结块原因与防结块研究进展[J].河北化工,2006,29(10):23-24.
- [10] 金英伟.肥料的防结块方法介绍[J].中氮肥,1992(6):49-50.
- [11] 曾锐,叶坤国,王刚,等.水溶性硝硫基复合肥生产中存在的问题及对策[J].化肥工业,2018,45(4):17-19.
- [12] 王敏.复混肥结块的原因与防止措施[J].河南科技(乡村版),2005(3):29-30.
- [13] 汪敬恒,谷利敏,杨素芬,等.化学肥料防结块研究与应用[J].河南科学,2018,36(8):1200-1204.
- [14] 董旭,董茂忠,董茜,等.复合肥防结块性能快速测试方法探讨[J].山东化工,2020,49(5):65-69.

(收到修改稿日期 2022-05-07)