



中华人民共和国国家标准

GB/T —XXXX

矿物源总腐植酸的测定

Determination of total humic 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：沈阳农业大学、辽宁普天科技有限公司、国家化肥质量监督检验中心（上海）。

本标准主要起草人：

本标准首次发布。

矿物源总腐植酸的测定

定碳-容量法

1 范围

本标准规定了矿物源总腐植酸的测定方法。

本标准适用于风化煤、褐煤和泥炭矿物源腐植酸原料及含矿物源腐植酸固体肥料中总腐植酸含量的测定。

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 分析实验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，由泥炭制取的腐植酸称为泥炭腐植酸。

3.3

总腐植酸 total humic acid

采用焦磷酸钠碱溶液提取并经酸沉淀后的腐植酸。包括游离腐植酸和被重金属离子固定的结合态腐植酸。

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

采用焦磷酸钠碱液提取原料或肥料得到提取液，在酸性条件下沉淀，分离除去黄腐酸等酸性条件下可溶的物质，用稀碱溶解沉淀，在强酸条件下，用重铬酸钾氧化提取的腐植酸，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，根据硫酸亚铁铵标准溶液消耗量计算，其结果用总腐植酸碳含量表示。

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硫酸，将硫酸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 焦磷酸钠碱液 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

称取15 g焦磷酸钠和7 g氢氧化钠溶于适量水中，将溶液转入1 000 mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

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 ℃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，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溶于水中（必要时可加热），然后转移到1 000 mL的容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

4.2.7 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。

4.2.8 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蒸馏水中，加入20 mL硫酸（4.2.1），用蒸馏水定容至1 000 mL，贮于棕色瓶中。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 mL重铬酸钾标准溶液（4.2.5），放入300 mL锥形瓶中，加入70 mL～80 mL蒸馏水，小心加入10 mL硫酸（4.2.1）和3滴邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液（4.2.7）。冷却后，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至由橙色经绿色变为砖红色为终点。

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

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

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

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 试样制备

试样经多次缩分后，取出200 g，将其粉碎（研磨）全部通过80目标准筛，置于干燥样品瓶中，备用。

4.4.2 提取

称取试样0.2 g～0.5 g（精确至0.000 1 g）于300 mL锥形瓶中，加入70 mL焦磷酸钠碱液（4.2.4），摇动使样品润湿，于锥形瓶口加小漏斗，沸水浴中加热30 min，期间摇动3～4次。取出锥形瓶，冷却后用中速滤纸干过滤，用约100 mL水少量多次洗涤沉淀，合并滤液于锥形瓶，备用。

4.4.3 沉淀

向滤液中加入适量硫酸（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，沉淀物用中速滤纸干过滤（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。用100 mL氢氧化钠溶液（4.2.3）溶解沉淀并收集洗脱碱液，然后再用水定容至250 mL（ V_2 ）。

4.4.4 氧化

准确吸取4.4.3得到溶液5 mL (V_3) 于300 mL锥形瓶中, 加入5 mL重铬酸钾溶液(4.2.6)和15 mL硫酸(4.2.1), 混匀。在锥形瓶口加小漏斗, 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(4.2.7), 用硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.8)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300 mL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不大于0.05 mL时, 才可取平均值(V_0), 代入计算式(空白和样品在同一批次进行氧化)。

5 结果计算和表述

分析样品中总腐植酸碳的质量分数 $HA_t^{ar}-C$, 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。

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

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 —滴定腐植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 —试样的质量, 单位为克 (g);

V_2 —酸化后腐植酸碱溶解溶液定容后的总体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_3 —氧化滴定时所取定容后的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3 %, 实验室间测定结果的相对标准偏差不大于6 %。
同一样品的平行测定应同时进行。