



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

矿物源游离腐植酸的测定

Determination of free 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：

本标准主要起草人：

本标准首次发布。

矿物源游离腐植酸的测定

定碳-容量法

1 范围

本标准规定了矿物源腐植酸原料中游离腐植酸的测定方法。

本标准适用于风化煤、褐煤和泥炭中游离腐植酸含量的测定。

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

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

游离腐植酸 free humic acid

对矿物源腐植酸原料用1 %氢氧化钠提取，并用酸沉淀后得到的腐植酸，即酸性基团保持游离状态的腐植酸。

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

样品用稀碱溶液提取，得到的提取液用酸沉淀，分离去除黄腐酸等在酸性条件下可溶的物质，再用碱液溶解沉淀，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，根据硫酸亚铁铵的消耗量计算游离腐植酸碳含量。

4.2 试剂

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

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

量取110 mL浓硫酸，将浓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 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干燥3 h，在干燥器中冷却到室温，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， $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.4 \text{ mol/L}$ 。

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。

4.2.6 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浓硫酸（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。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（4.2.4），放入300 mL锥形瓶中，加入70 mL~80 mL蒸馏水，小心加入10 mL浓硫酸（4.2.1）和3滴邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液（4.2.6）。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）。

4.2.7 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。

4.3 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 ± 2 ）℃。

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

将试样经多次缩分，取200 g，将其粉碎研磨至全部通过80目标准筛，置于洁净、干燥样品瓶中。

4.4.2 提取

称取试样0.2 g（精确至0.000 1 g）于300 mL锥形瓶中，加入氢氧化钠提取液（4.2.3）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，冷却后用中速定性滤纸干过滤，用约100mL水少量多次洗涤，合并滤液于锥形瓶中，备用。

4.4.3 沉淀

将4.4.2的滤液用适量硫酸（4.2.1）调节，再加硫酸溶液（4.2.2）调节滤液pH为1，静置30 min后用中速定性滤纸干过滤（过滤时沉淀物不宜分散，尽量在滤纸底部）。沉淀用约100 mL水少量多次洗涤。然后用100 mL氢氧化钠溶液（4.2.3）溶解沉淀并收集洗脱碱液，用水定容至250mL（ V_2 ）。

4.4.4 氧化

准确吸取4.4.3得到的溶液5 mL（ V_3 ）于300 mL锥形瓶中，用移液管准确加入5 mL重铬酸钾溶液（4.2.5），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）滴定至溶液由橙色经绿色变为砖红色为滴定终点。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定容至250 mL作为空白液，准确移取空白液5 mL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

分析样品中游离腐植酸碳的质量分数 $HA_f^{ar} - C$ ，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。

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

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 — 滴定游离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 — 氧化滴定时所取腐植酸溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

6 允许差

平行测定结果的相对差值不大于3.0%，不同实验室测定结果的相对差值不大于6.0%。
同一样品的平行测定应同时进行。