



中华人民共和国国家标准

GB/T      —XXXX

矿物源黄腐酸含量的测定

Determination of mineral fulvic acids content

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：2014-11-28）

— 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。

# 矿物源黄腐酸含量的测定

## 1 范围

本标准规定了黄腐酸的测定方法。

本标准适用于含腐殖物质的原料和肥料中黄腐酸含量的测定，其结果以碳含量计。

## 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，仅所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

**腐殖物质 humic substances**

也称为腐植酸类物质。由动植物残体，主要是由植物残体，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，或利用非矿物源生物质原料经人工工艺转化的一类由芳香族、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、黄腐酸和不溶物胡敏素。

### 3.2

**黄腐酸 fulvic acid**

腐殖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，稀溶液呈黄色或棕黄色的无定形有机弱酸混合物。

## 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去除；氯离子影响用空白加入法去除。

#### 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： $\rho(\text{Cl}^-) = 10 \text{ mg/mL}$ 。

准确称取经270 °C~300 °C烘干4 h的基准氯化钠16.487 g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，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：

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

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（油浴）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 试样的制备

##### 4.4.1.1 固体试样制备

称取经多次缩分的固体试样约200 g，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，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98~100℃的沸水浴或油浴中加热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，洗涤沉淀至滤液无色，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<sub>2</sub>），备用。

#### 4.4.4 去除金属离子

取50 mL（V<sub>3</sub>）酸化后的定容滤液（4.4.3）加磷酸三钠溶液7.5 mL，静置30min后用中速滤纸过滤，用少量水洗涤沉淀，合并滤液后将溶液定容至100 mL（V<sub>4</sub>），备用。

#### 4.4.5 氯离子含量测定

从4.4.4得到的定容溶液中准确吸取溶液5 mL于自动电位滴定杯中，加入适量的水，使液面浸没电极，参照NY/T 1117测定氯离子含量，具体方法见附录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)，置于98~100℃的沸水浴或油浴中加热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，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，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的氢氧化钠溶液或水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，再加入与 4.4.5 测定氯离子含量的等量氯化钠溶液，定容至100 mL作为空白液。准确移取与 $V_5$ 等体积的5 mL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应小于等于0.05 mL时，取其平均值用于计算 (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。

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

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

同一实验室平行测定结果的相对相差不大于10.0%；不同实验室测定结果的相对相差不大于15.0%。

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： $\rho(\text{Cl}^-)=1\text{ mg/mL}$ 。

准确称取经270℃~300℃烘干4 h的基准氯化钠1.648 7 g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 的 1 % 氢氧化钠碱液 (4.2.3) 或水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 ( $\text{Cl}^-$ ) 含量  $\rho$  以其质量体积分数 (mg/mL) 表示, 按式 (A.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。

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

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, 单位为毫克每摩尔 (mg/mol)。

#### A.6 允许差

平行测定结果的绝对差值应符合表 A.1、表 A.2 要求。

表 A.1 同一实验室测定结果的绝对差值要求

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

表 A.2 不同实验室测定结果的绝对差值要求

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