

ICS 65.080

CCS G 20

# 团 体 标 准

T/XXXX XX—XXXX

## 大量元素水溶肥中矿物源黄腐酸 含量的检测技术规程

Technical specification for the detection of mineral source humic  
acid content in macro-element water-soluble fertilizer

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XX-XX-XX 实施

XXX 发布

# 目次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	3
5 试剂或材料.....	3
6 仪器设备.....	4
7 样品.....	4
8 实验步骤.....	4
9 实验数据处理.....	5
10 允许差.....	6
11 试验报告.....	6

# 前言

本标准按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由宁夏计量质量检验检测研究院提出。

本标准由 XXX 归口。

**本标准起草单位：**宁夏计量质量检验检测研究院、宁夏标准化院、宁夏新方向生物科技有限公司

**本标准主要起草人：**葛妍、塔娜、章伟、康珍珍、沈永华。

# 大量元素水溶肥中矿物源黄腐酸含量的检测技术规程

## 1 范围

本标准规定了大量元素水溶肥中矿物源黄腐酸含量的检测技术规程。

本标准适用于含矿物源黄腐酸的原料及大量元素水溶肥制品中矿物源黄腐酸含量的检测。可广泛用于企业内部生产过程中对原料及原料制品中矿物源黄腐酸含量的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用文件而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

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

GB/T 34765 肥料和土壤调理剂 黄腐酸含量及碳系数的测定方法

GB/T 38072 黄腐酸原料及肥料 术语

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 887 液体肥料 密度的测定

NY/T 1107 大量元素水溶肥料

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**黄腐酸** fulvic acid

腐殖物质中一组相对分子质量较小的，既能溶于稀碱溶液，又能溶于酸和水，具有芳香族、脂肪族及多种官能团结构特征的，稀溶液呈黄色或棕黄色的无定形有机弱酸混合物。

### 3.2

**矿物源黄腐酸** mineral fulvic acid

从风化煤、褐煤、泥炭和油母页岩等有机矿物中提取的黄腐酸。

### 3.2.1

#### 风化煤 weathered coal

接近或暴露于地表的煤在长期的自然条件下,发生微生物降解和自然氧化而形成的一类水分和含氧量较高、燃烧值低的变质煤。

### 3.2.2

#### 褐煤 brown coal; lignite

#### 柴煤

成煤过程的第二阶段(成岩作用)的前期产物,其外观呈浅褐色到深褐色,有一定的层理状构造的热值较低的煤。

### 3.2.3

#### 泥炭 peat

在过湿的嫌气环境中,由死亡后尚未完全分解的植物残体积累形成的有机质含量达 30% 以上的自然堆积物。

### 3.2.4

#### 油母页岩 oil shale

#### 油页岩

在内陆湖海或滨海潟湖深水还原条件下,由水生植物藻类等低等生物和矿物质腐化成的泥浆积淀而形成的一种腐泥物质,主要是有机质、矿物质和水分。原始有机物质主要来源于水藻等低等浮游生物,其中以蓝藻、绿藻、黄藻最为重要。

注:根据沉积环境,油母页岩可以分成陆相、湖相和海相等三种基本成因类型。

### 3.3

#### 矿物源黄腐酸大量元素肥料 mineral-source fulvic acid macronutrient fertilizer

矿物源黄腐酸与 N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O 大量元素化合物中两种或两种以上反应,制成含一定黄腐酸和养分标明量的肥料。单一大量元素含量不低于 4.0%或 40g/L。各单一大量元素测定值与标明值负偏差的绝对值应不大于 1.5%或 15g/L。

### 3.4

#### 水溶肥料 water-soluble fertilizers

经水溶解或稀释,用于灌溉施肥、叶面施肥、无土栽培、浸种蘸根等用途的液体或固体肥料。

## 4 原理

用稀硫酸提取试样中的黄腐酸，在硫酸溶液中，用重铬酸钾将黄腐酸中的碳氧化成二氧化碳，以邻菲罗啉为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液反滴定，同时做空白试验，根据重铬酸钾消耗量和黄腐酸的碳系数计算黄腐酸的含量。

## 5 试剂或材料

警示—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。本文件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。

5.1 水：GB/T 6682，三级水。

5.2 硫酸： $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

5.3 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol/L}]$ ：量取 110mL 硫酸（5.2），将硫酸沿烧杯壁缓慢加入水中，并不断搅拌，冷却至室温后，转移至 1000mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

5.4 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 20g，溶于装有 600mL–800mL 水的烧杯中（必要时可加热），然后转移至 1000mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，贮于试剂瓶中备用。

5.5 氢氧化钠溶液（ $\rho = 10\text{g/L}$ ）：称取 10g 氢氧化钠溶于适量水中，然后转移至 1000mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，储存于塑料瓶中。注意密封，短时间用完，防止生成碳酸钠。

5.6 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 3h，在干燥器中冷却至室温，称取 4.9036g 于烧杯中，加水溶解，然后转移至 1000mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

5.7 邻菲罗啉指示剂：称取 1，10-菲罗啉 1.6g 溶于 100mL 水中，贮存于棕色瓶内。

5.8 硫酸亚铁标准溶液

5.8.1 应用试剂

硫酸亚铁 GB664–65 分析纯或工业品、硫酸 GB625–65 分析纯、碳酸氢钠 GB640–65 分析纯

5.8.2 配制

每配制 1 升 1N 硫酸亚铁溶液，称取 280g 硫酸亚铁，溶于 800mL 水内，用脱脂棉（或玻

璃丝)过滤,然后加入已冷却的稀硫酸(56mL比重1.84的硫酸滴入144mL水内)200mL,混合均匀后加入棕色细口瓶内,再加入10g~20g碳酸氢钠,存放暗处,以备标定。

## 6 仪器设备

- 6.1 pH计:精度0.01。
- 6.2 可调电炉:功率0W~2000W。
- 6.3 数显恒温水浴锅:四孔或四孔以上,温度控制范围为室温~100℃。
- 6.4 箱式电阻炉:具有保持温度在(815±20)℃的性能,炉膛设有排气口。
- 6.5 恒温干燥箱:温度可控制在(105±2)℃。
- 6.6 离心机:最低转速3000r/min,离心杯容积大于200mL。
- 6.7 水浴恒温振荡器:温度控制范围为室温~100℃。

## 7 样品

大量元素水溶肥料按GB/T 6680的规定采样。试样经摇动充分混匀后,迅速取出约200mL,均匀分成两份,分装于两个洁净、干燥的具有磨口塞的玻璃瓶或塑料瓶中,密封并贴上标签,注明生产企业名称、产品名称、批号或生产日期、取样日期和取样人姓名。一瓶进行产品成分分析,另一瓶保存两个月,以备查用。

## 8 实验步骤

### 8.1 硫酸亚铁标准滴定溶液的标定

移取20.00mL重铬酸钾标准溶液,置于250mL三角瓶中,加入硫酸3mL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,计算硫酸亚铁标准滴定溶液浓度。

### 8.2 试样制备

称取液体试样3.0g~5.0g(精确至0.0001g)置于250mL磨口三角瓶中,加入0.05mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液100mL,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60min,然后冷却至室温,用适量H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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250mL容量瓶中,用0.05mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。

### 8.3 黄腐酸含量的测定

准确移取试样溶液10.00mL,置于50mL离心管中,加入0.2mol/L氢氧化钠溶液7.0mL,轻摇混匀,调节试样溶液pH至中性,再加入黄腐酸沉淀剂10mL,轻摇混匀,使黄腐酸完全

沉淀，放入离心机中以 3000r/min-4000r/min 的转速离心分离 15min，倾去上层清液；向离心管中加入重铬酸钾溶液 5.0mL，缓慢加入硫酸 5.0mL，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 30min，取出，冷却，将内容物转移至 250mL 三角瓶中，控制体积为 60mL~80mL；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，则应减少试样称样量，重新测定。按照 HG/T 2843 的规定执行标定。

#### 8.4 空白试验

除不加试样外，按 8.1-8.3 步骤同步进行空白试验。两次空白试验的滴定绝对差值不大于 0.1mL 时，取平均值用于计算（空白和试样在同一批次进行氧化）。试验和计算数值按 GB/T 8170 的规定执行。

### 9 实验数据处理

9.1 硫酸亚铁标准滴定溶液浓度  $c_2$ ，以摩尔数计，数值以 mol/L 表示，按公式（1）计算。

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

式中：

$c_2$ —硫酸亚铁标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$c_1$ —重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$ —移取重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_2$ —滴定时消耗的硫酸亚铁标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

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 2 位。

9.2 黄腐酸（FA）含量  $\omega$ ，以质量分数计，数值以%表示，按公式（2）计算。黄腐酸含量的测定按 GB/T 34765 的规定执行。

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2) c_2 \times D \times 1.724 \times 0.003 \times 1.33}{m} \times 100$$

(2)

式中：

$\omega$ —黄腐酸的质量分数，%；

$c_2$ —测定试样及空白试验时，硫酸亚铁标准滴定液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$ —空白试验时，消耗硫酸亚铁标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_2$ —测定试样时，消耗硫酸亚铁标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

0.003—与 1.00mL 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—试样的质量的数值，单位为克（g）。

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 2 位。

### (1) 方法对比

采用试验方法及行业标准 HG/T 5334-2018 中的方法（传统方法）测定肥料中黄腐酸的含量进行对比。采用绝对误差、样本 t、 $R^2$  检验等讨论试验方法的准确性。

### (2) 线性判别分析（LDA）

采用线性判别分析（LDA），使用正交偏最小二乘法-线性判别分析（OPLS-DA）来挑选检测方法中的重要变量（SIMCA14.0）比如试样制备、酸碱中和、沉淀剂种类选择等，然后使用 SPSS 26.0 将重要变量作为独立变量进行 LDA 分析。准确性通过对训练集、测试集和所有样本进行 LOOCV 和质心聚类验证（SPSS 26.0），以此来探索重要变量对检测结果影响的灵敏度，保证后续使用的准确性。



## 10 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%。

## 11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- a) 实验对象；
  - b) 本文本编号；
  - c) 试验的相关数据；
  - d) 检测结果；
  - e) 试验日期；
  - f) 本文件中未规定或视为可选的所有操作细节，以及测试时发生的可能影响测试结果的任何事件。
-