

ICS 65.080
CCS G 20

团 体 标 准

T/XXXX XX—XXXX

矿物源黄腐酸含量的测定方法

Determination method of fulvic acid content from mineral sources

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-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.....	2
5 试剂或材料.....	3
6 仪器设备.....	4
7 试样制备.....	4
8 实验步骤.....	4
9 实验数据处理.....	5
10 精密度.....	6
11 试验报告.....	7

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 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。

矿物源黄腐酸含量的测定方法

1 范围

本标准规定了矿物源黄腐酸含量的测定方法。

本标准适用于含腐殖物质的原料和肥料中矿物源黄腐酸含量的测定,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 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

腐殖物质 humic substances

由动植物残体,主要是植物残体,经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生物化学技术转化的一类芳香族、脂肪族以及多种官能团组成的无定形有机弱酸混合物。

注: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。

3.3

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。

3.3.1

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。

3.3.2

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。

3.3.3

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。

3.3.4

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。

4 原理

用碱性溶剂提取固体试样中的腐殖酸和黄腐酸,用水提取液体试样的腐殖酸盐和黄腐酸。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。

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 本标准中所用的试剂在未注明规格时均指分析纯试剂，本标准中所用的水均应符合 GB/T 6682 中规定的三级水要求。

5.2 固体或散装产品采样按 GB/T 6679 的规定执行。液体产品采样按 GB/T 6680 的规定执行。

5.3 硫酸： $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

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

量取 110mL 硫酸，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。

5.5 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 10\text{g/L}$ 。

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、避光存放，短时间用完，勿使其生成碳酸钠。

5.6 磷酸三钠溶液： $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 50\text{g/L}$ 。

称取 50g 磷酸三钠于烧杯中，加水溶解，然后转移至 1000mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，储存于塑料瓶中。

5.7 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。

5.8 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。

5.9 邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示液。

称取 1.5g 邻菲罗啉及 1.0g 硫酸亚铁铵溶于 100mL 水中，贮存于棕色瓶内。

5.10 硫酸亚铁铵标准溶液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{mol/L}$ 。

配制：称取 40.0g 六水硫酸亚铁铵溶于适量的水中，加入 20mL 硫酸（5.2），用水定容至 1000mL，摇匀，装入棕色瓶中待用。硫酸亚铁铵溶液的浓度每次用前标定。按照 HG/T 2843 的规定配制。

标定：准确吸取 25.0mL 重铬酸钾标准溶液于 250mL 锥形瓶中，加入 70mL~80mL 水，并

缓慢加入 10mL 硫酸 (5.2), 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, 按公式 (1) 计算。

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

式中:

$c(\text{Fe}^{2+})$ —硫酸亚铁铵标准溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V —滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

0.1—重铬酸钾标准溶液的浓度的数值, 单位为摩尔每升 (mol/L)。

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, 控温精度 (100 ± 2) °C。

6.4 箱式电阻炉: 具有保持温度在 (815 ± 20) °C 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) °C。

6.6 分析天平: 感量 0.0001g。

7 试样制备

7.1 固体试样制备

固体产品按 GB/T 6679 的规定采样 (含量低的产品, 首批取样量适当增加) 并迅速混匀。称取经多次缩分的固体试样约 200g, 将其粉碎研磨至全部过 80 目标筛, 置于洁净、干燥样品瓶中, 于室温条件下保存, 备用。

7.2 液体试样制备

液体产品应按 GB/T 6680 的规定采样。称取液体试样经摇动充分混匀后, 迅速取出约 200mL, 置于洁净、干燥样品瓶中, 于室温条件下密闭保存, 备用。

8 实验步骤

8.1 装填样品

平行做两份试验。

固体试样称取 0.2g~0.5g 或液体试样 5.0g (精确至 0.0001g) 于 300mL 锥形瓶中, 固

体试样加入氢氧化钠溶液 70mL；液体试样加水 70mL。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 30min，期间摇动 3 次~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，合并滤液于另一个锥形瓶中。

8.2 酸化分离腐殖酸

向滤液中滴加适量硫酸，再加入硫酸溶液调节 pH 为 1，搅拌均匀，沉淀腐殖酸。静置 30min 后用中速滤纸干过滤，用约 100mL 水不低于 5 次洗涤沉淀，合并滤液，定容至 250mL (V_2)，备用。

8.3 去除金属离子

取 50mL (V_3) 酸化后的定容滤液 (8.2) 加磷酸三钠溶液 7.5mL，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 100mL (V_4)，备用。

8.4 氧化

准确吸取溶液 5mL (V_5) 于 300mL 锥形瓶中，加入重铬酸钾溶液 5mL，随后缓慢加入硫酸 15mL，置于 98℃~100℃的沸水浴或油浴中加热 30min。取下冷却至室温，加入约 70mL 水，摇匀。

8.5 滴定

向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。

8.6 空白试验

除不加试样外，按 8.1-8.6 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 0.05mL 时，取其平均值用于计算（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 固体试样中矿物源黄腐酸含量 FA_S ，以质量分数计，数值以%表示，按公式 (2) 计算，取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。黄腐酸含量的测定按 GB/T 34765 的规定执行。计算结果表示到小数点后两位。

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

(2)

式中:

FA_S —固体试样中矿物源黄腐酸含量, %;

0.003—与 1.00mL 浓度为 1.000mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳质量的数值, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol);

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 —试样质量的数值, 单位为克 (g);

k —矿物源黄腐酸碳系数 ($k=0.50$);

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)。

9.2 液体试样中矿物源黄腐酸含量 FA_L , 以克每升 (g/L) 表示, 按公式 (3) 计算, 取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。黄腐酸含量的测定按 GB/T 34765 的规定执行。计算结果表示到小数点后两位。

$$FA_L = \frac{0.003 \times (V_6 - V_5) \times c(Fe^{2+})}{m \times k} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{V_4} \times 100 \times \rho \times 10$$

(3)

式中:

FA_L —液体试样中矿物源黄腐酸含量, 单位为克每升 (g/L);

0.003—与 1.00mL 浓度为 1.000mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳质量的数值, 单位为克每毫摩尔 (g/mmol);

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 —试样质量的数值, 单位为克 (g);

k —矿物源黄腐酸碳系数 ($k=0.50$);

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）。

ρ —按 NY/T 887 测定的液体试样密度的数值，单位为克每毫升（g/mL）；

10—由百分比浓度转换为质量体积比浓度的系数。

10 精密度

矿物源黄腐酸含量测定结果的精密度应符合表 1 的要求。

表 1 矿物源黄腐酸含量测定结果的精密度要求

黄腐酸含量 FA		同一实验室平行测定结果的 相对偏差/%	不同实验室测定结果的相对 偏差/%
固体/%	液体/（g/L）		
$FA \leq 5$	$FA \leq 50$	≤ 20	≤ 30
$5 < FA \leq 25$	$50 < FA \leq 250$	≤ 10	≤ 20
$FA > 25$	$FA > 250$	≤ 20	≤ 30

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。