

团 体 标 准

T/CHAIA 2—2018

腐植酸有机-无机复合肥料

Humic acid organic-inorganic compound fertilizer

2018-12-02 发布

2018-12-02 实施

中国腐植酸工业协会 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国腐植酸工业协会标准化技术委员会(T/CHAIA)提出。

本标准由中国腐植酸工业协会归口。

本标准起草单位：太原师范学院、中国腐植酸工业协会、晋中学院、山东泉林嘉有现代农业股份有限公司、新疆神东天隆腐植酸科技有限公司、河南心连心化肥有限公司、山东农大肥业科技有限公司、湖北茂盛生物有限公司、广东拉多美化肥有限公司、北京澳佳生态农业股份有限公司、龙蟒大地农业有限公司、北京嘉博文生物科技有限公司、山东佐田氏生物科技有限公司、湛江市农海科技有限公司、广西喷施宝股份有限公司、新疆黑色生态科技股份有限公司、迪斯科化工集团股份有限公司、甘肃绿能农业科技股份有限公司、辽宁金秋肥业有限责任公司、山西广宇通科技股份有限公司、库车物泰炭素有限公司、新疆金昌农农业科技有限公司。

本标准主要起草人：张彩凤、韩立新、袁雯、刘毓芳、郭良进、石晨光、李双、陈高峰、孟庆羽、周义新、杨进昌、冯广祥、马强、于家伊、辛寒晓、林晓山、王祥林、孙好文、陈家辉、令启荣、马微、陈国栋、周霞萍。

腐植酸有机-无机复合肥料

1 范围

本标准规定了腐植酸有机-无机复合肥料的要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本标准适用于以风化煤、褐煤、泥炭或者洁净的有机生物质资源为原料得到的活性腐植酸,添加无机肥料制成的腐植酸有机-无机复合肥料。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8569 固体化学肥料包装

GB/T 8576 复混肥料中游离水含量测定 真空烘箱法

GB/T 15063 复混肥料(复合肥料)

GB 18382 肥料标识 内容和要求

GB/T 18877 有机-无机复混肥料

GB/T 24890 复混肥料中氯离子含量的测定

HG/T 2843 化肥产品 化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

NY 884 生物有机肥

NY/T 1978 肥料 汞、砷、镉、铅、铬含量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

腐植酸 humic acid

腐植酸是动植物残体,主要是植物残体,经过微生物分解和合成,以及地球物理、化学的一系列相互作用过程形成的一类富含羧基、酚羟基、醌基、羰基、甲氧基等多种活性官能团的非均一脂肪-芳香族无定形有机高分子混合物。腐植酸主要从风化煤、褐煤、泥炭中活化、提取和分离,还可以通过特种微生物发酵手段从洁净的生物质资源中经腐殖化作用转化而来。

3.2

总腐植酸 total humic acid

可用焦磷酸钠碱溶液从腐植酸原料或产品中提取,并经 $\text{pH}=1$ 酸沉淀后得到的腐植酸,包括游离腐植酸和钙、镁等金属离子固定的结合态腐植酸。

3.3

水溶性腐植酸 water soluble humic acid

在常温下可溶解于水且能被 $\text{pH}=1$ 的酸沉淀得到的腐植酸。

3.4

肥料 fertilizer

能够直接提供植物营养元素的物料。

3.5

无机(矿物)肥料 inorganic (mineral) fertilizer

标明养分呈无机盐形式的肥料,由提取、物理和(或)化学工业方法制成。

3.6

有机肥料 organic fertilizer

主要来源于植物和(或)动物,施于土壤以培肥地力、提供植物营养和提高作物品质为其主要功能的含碳物料。本标准特指以风化煤、褐煤、泥炭或者洁净的有机生物质资源为原料制得的富含腐植酸的有机肥料。

3.7

复合肥料 compound fertilizer

氮、磷、钾三种养分中,至少有两种养分标明量的由化学方法和(或)物理混合造粒方法制成的肥料。

3.8

有机-无机复合肥料 organic-inorganic compound fertilizer

含有一定量有机肥料的复合肥料。

3.9

腐植酸有机-无机复合肥料 humic acid organic-inorganic compound fertilizer

以腐植酸为有机质主含量,并含有一定量水溶性腐植酸的有机-无机复合肥料。

3.10

总养分 total nutrient

总氮、有效五氧化二磷和总氧化钾之和,以质量分数计。

4 要求

4.1 外观

(含)黑色、黑褐色或褐色颗粒状产品,无机械杂质,颜色均匀。

4.2 质量要求

腐植酸有机-无机复合肥料应符合表 1 要求。

表 1 腐植酸有机-无机复合肥料质量要求

项 目	指 标			
	I 型	Ⅱ 型	Ⅲ 型	
总养分(N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)的质量分数 ^a /％	≥	15.0	25.0	30.0
总腐植酸的质量分数(以干基计)/％	≥	20	15	10
水溶性腐植酸的质量分数(以干基计)/％	≥	10	8	5
水分(H ₂ O)的质量分数 ^b /％	≤	7.0	12.0	18.0
粒度(1.00 mm～4.75 mm 或 3.35 mm～5.60 mm) ^c /％	≥	70		
酸碱度(pH 值)	5.5～8.0			

表 1 (续)

项 目	指 标		
	I 型	II 型	III 型
氯离子的质量分数 ^d / %	≤	1.0	
蛔虫卵死亡率 ^e / %	≥	95	
粪大肠菌群数 ^e / (个/g)	≤	100	
^a 标明的单一养分含量不得低于 3.0%, 且单一养分测定值与标明值负偏差的绝对值不得大于 1.5%。 ^b 水分以出厂检验数据为准。 ^c 指出厂检验结果。当用户对粒度有特殊要求时, 可由供需双方协商解决。 ^d 如产品氯离子含量大于 1.0%, 并在包装容器上标明“含氯”, 该项目可不作要求。 ^e 以风化煤、褐煤、泥炭为生产原料的产品, 该项目不做检测; 工农业有机生物质资源为原料来源的, 检测该项目。			

4.3 重金属限量

腐植酸有机-无机复合肥料中重金属的限量指标应符合 NY 884 的要求。

5 试验方法

5.1 一般规定

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, 均应按 HG/T 2843 规定执行。

5.2 外观

目测法。

5.3 总氮的测定

按 GB/T 18877 规定执行。

5.4 有效五氧化二磷含量的测定

按 GB/T 18877 规定执行。

5.5 总氧化钾含量的测定

按 GB/T 18877 规定执行。

5.6 总腐植酸含量的测定

见附录 A(按附录 C 鉴定腐植酸原料及确定碳系数)。

5.7 水溶性腐植酸含量的测定

见附录 B(按附录 C 鉴定腐植酸原料及确定碳系数)。

5.8 水分测定

按 GB/T 8576 规定执行。

5.9 粒度测定 筛分法

按 GB/T 18877 规定执行。

5.10 酸碱度的测定 pH 酸度计法

按 GB/T 18877 规定执行。

5.11 蛔虫卵死亡率的测定

按 NY 884 规定执行。

5.12 粪大肠菌群数的测定

按 NY 884 规定执行。

5.13 氯离子含量测定

氯离子的含量 $>1.0\%$ 时按 GB/T 24890 规定执行;氯离子的含量 $\leq 1.0\%$ 时按氯离子选择性电极方法测定,见附录 D。

5.14 重金属(砷、镉、铅、铬和汞)含量测定

按 NY/T 1978 规定执行。

6 检验规则

6.1 检验类别及检验项目

按 GB/T 18877 规定执行。

6.2 组批

按 GB/T 18877 规定执行。

6.3 采样方案

按 GB/T 18877 规定执行。

6.4 样品缩分

按 GB/T 18877 规定执行。

6.5 试样制备

按 GB/T 18877 规定执行。

6.6 结果判定

6.6.1 本标准中产品质量指标合格判定,采用 GB/T 8170 中的“修约值比较法”。

6.6.2 检验项目的检验结果全部符合本标准要求时,判该批产品合格。

6.6.3 出厂检验时,如果检验结果中有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装袋中采取样品进行检验,重新检验结果中,即使有一项指标不符合本标准要求,判该批产品不合格。

6.6.4 每批检验合格的出厂产品应附有质量证明书,其内容包括:生产企业名称、地址、产品名称、产品

类别、批号或生产日期、产品净含量、总养分、配合式、总腐植酸含量、水溶性腐植酸含量、氯离子含量、pH 值和本标准编号。

7 标识

7.1 应在产品包装容器正面标明产品类别(如Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型等)、配合式、总腐植酸含量、水溶性腐植酸含量和腐植酸原料来源。

7.2 产品如含有硝态氮,应在包装容器正面标明“含硝态氮”。

7.3 标称硫酸钾(型)、硝酸钾(型)、硫基等容易导致用户误认为不含氯的产品不应同时标明“含氯”。含氯的产品应用汉字在正面明确标注“含氯”,而不是“氯”“含 Cl”或“Cl”等。标明“含氯”的产品的包装容器上不应有忌氯作物的图片。

7.4 产品外包装袋上应有使用说明,内容包括:警示语(如“氯含量较高,使用不当会对作物造成伤害”等)、使用方法、适宜作物及不适宜作物、建议使用量等。

7.5 每袋净含量应标明单一数值,如 50 kg。

7.6 其余应符合 GB 18382。

8 包装、运输和贮存

8.1 产品用塑料编织袋内衬聚乙烯薄膜袋或涂膜聚丙烯编织袋包装,在符合 GB/T 8569 中规定的条件下宜使用经济实用型包装。产品每袋净含量 (50 ± 0.5) kg、 (40 ± 0.4) kg、 (25 ± 0.25) kg、 (10 ± 0.1) kg,平均每袋净含量分别不应低于 50.0 kg、40.0 kg、25.0 kg、10.0 kg。当用户对每袋净含量有特殊要求时,可由供需双方协商解决,以双方合同规定为准。

8.2 在标明的每袋净含量范围内的产品中有添加物时,应与原物料混合均匀,不得以小包装形式放入包装袋中。

8.3 产品应贮存于阴凉干燥处,在运输过程中应防雨、防潮、防晒、防破裂。

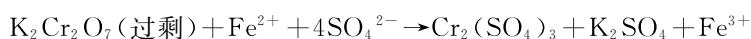
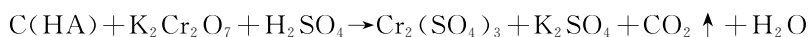
附 录 A (规范性附录)

总腐植酸含量的测定方法 碱溶酸沉淀容量法

A.1 方法原理

用焦磷酸钠碱液从样品中抽提得到含腐植酸溶液,再用酸调溶液 pH 至 1,混合液经离心分离后,得到的酸沉淀物即腐植酸用稀碱溶解,再在强酸性溶液中用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳,根据重铬酸钾消耗量和腐植酸的碳系数,计算肥料中腐植酸的含量。

主要反应为:



A.2 仪器和设备

实验室常用仪器和恒温水浴。

A.3 试剂和溶液

分析时除非另有说明,限用分析纯试剂、蒸馏水或相当纯度的水。

A.3.1 硫酸

98%。

A.3.2 硫酸溶液 $[c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol/L}]$

量取硫酸(A.3.1)60 mL 慢慢注入 1 000 mL 烧杯内的 400 mL 水中,混匀。冷却后转移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

A.3.3 氢氧化钠溶液 $[c(NaOH) = 10 \text{ g/L}]$

称取 10 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 水中,冷却,摇匀,贮存于细口瓶中待用。

A.3.4 焦磷酸钠碱抽提液

称取 15 g 化学纯焦磷酸钠($Na_2P_4O_7 \cdot 10H_2O$)和 7 g 氢氧化钠,溶解到 1 L 蒸馏水中,密闭保存。

A.3.5 重铬酸钾标准溶液 $[c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.1 \text{ mol/L}]$

将重铬酸钾于 130 °C 烘 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,稀释至刻度,摇匀;也可以直接用买来的重铬酸钾基准试剂,按其说明来配制。

A.3.6 重铬酸钾溶液 $[c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.4 \text{ mol/L}]$

称取 20 g 重铬酸钾溶于 1 000 mL 水中,贮存于细口瓶中待用。

A.3.7 邻菲罗啉指示剂

称取 1.5 g 邻菲罗啉和 1 g 硫酸亚铁溶于 100 mL 水中,贮存于棕色瓶中。

A.3.8 硫酸亚铁铵标准溶液 [$c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$]

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,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,装入深色瓶中,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。按下述方法标定溶液的浓度:

准确吸取 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$ 重铬酸钾标准溶液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 70 mL~80 mL 水和 10 mL 浓硫酸,冷却后加 3 滴邻菲罗啉指示剂,用待标定的硫酸亚铁铵溶液滴定,直至溶液颜色变为砖红色即为终点。

硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(c)以 mol/L 表示,按式(A.1)计算:

$$c = \frac{25}{V} \times 0.1 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液体积,单位为毫升(mL)。

A.4 测定步骤

A.4.1 溶解

称取 $0.6 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ (准确至 0.000 2 g) 分析样品于 250 mL 锥形瓶中,加入焦磷酸钠碱液 100 mL,摇动使样品润湿,于瓶口插一小玻璃漏斗,置于 $100 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中,加热抽提 2 h,每隔 0.5 h 摇动 1 次,使样品全部沉下。取出锥形瓶,冷却后将溶液及残渣全部转入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用慢速定量滤纸干过滤,弃去最初的约 10 mL,随后滤出 120 mL 左右溶液,供酸沉淀用。

A.4.2 沉淀

准确吸取干过滤液 100.0 mL 于 400 mL 烧杯中,在电磁搅拌下缓慢加入 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液约 5.0 mL~10.0 mL,调 pH=1,保持 5 min 内 pH 稳定,将沉淀液倒入离心杯中待用。

A.4.3 离心、溶解

沉淀液在 3 000 r/min 离心 30 min,析出上清液,离心残渣再加入 50 mL 水搅匀,在 3 000 r/min 离心 30 min,将水洗清液析出,水洗三次后离心残渣用 100 mL 氢氧化钠溶液(A.3.3)溶解,转移并定容至 200 mL 容量瓶中,混匀待用。

A.4.4 氧化

容量瓶中溶液经中速定性滤纸干过滤,弃去最初 10 mL 滤液,准确吸取干过滤液 5.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.4 \text{ mol/L}$ 重铬酸钾溶液 5 mL,缓慢加入浓硫酸 15 mL,于沸水浴中加热氧化 30 min。

A.4.5 滴定

将氧化后的溶液从水浴中取下,冷却至室温,加入约 70 mL 水,3 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液由橙色经绿色变为砖红色即为终点。

A.4.6 空白测定

按照上述步骤进行空白试验。

A.5 结果计算

样品中分析基和干基总腐植酸含量 ω_1 和 ω_2 以质量分数(%)表示,按式(A.2)和式(A.3)计算:

$$\omega_1 = \frac{0.003(V_0 - V_1)c}{C \times m} \times \frac{a}{b} \times 100\% \quad \text{..... (A.2)}$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 - \frac{M_{\text{ad}}}{100}} \quad \text{..... (A.3)}$$

式中:

ω_1 ——分析基总腐植酸含量,%;

ω_2 ——干基总腐植酸含量,%;

V_0 ——滴定空白所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定样品腐植酸所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.003——与 1.00 mL $c(\text{Fe}^{2+})=1.000$ mol/L 硫酸亚铁铵溶液相当的碳质量,单位为克(g);

a ——试样溶液的总体积,单位为毫升(mL);

b ——测定时所取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品的重量,单位为克(g);

C ——不同样品纯腐植酸碳系数(风化煤腐植酸 0.64,褐煤腐植酸 0.58,泥炭腐植酸 0.51,生物质腐植酸 0.50,见附录 C);

M_{ad} ——分析样品的水分,%表示。

A.6 允许差

测定结果的允许差值应符合表 A.1 规定。

表 A.1 允许差

$\omega_2/\%$	同一实验室测定结果的绝对差值/%	不同实验室测定结果的绝对差值/%
<10	≤ 0.5	≤ 0.8
≥ 10	≤ 0.8	≤ 1.5

A.7 注意事项

A.7.1 若样品中腐植酸含量超过 50%,可考虑使用 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.8$ mol/L 的重铬酸钾溶液氧化。

A.7.2 邻菲罗啉可用 2-羧基代二苯胺(邻苯胺基苯甲酸,OBAC)代替。称取研细的 OBAC 0.23 g,加入 12 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,于沸水浴中加热溶解,用蒸馏水稀释至 250 mL。

附 录 B

(规范性附录)

水溶性腐植酸含量的测定方法 水溶酸沉淀容量法

B.1 方法提要

将试样用水溶解后再用酸调溶液 pH 至 1, 混合液经离心分离后, 得到的酸沉淀物即腐植酸用稀碱溶解, 在强酸性溶液中用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳, 根据重铬酸钾消耗量和腐植酸的碳系数计算腐植酸的含量。

B.2 仪器和设备

实验室常用仪器和恒温水浴。

B.3 试剂

分析时除非另有说明, 限用分析纯试剂、蒸馏水或相当纯度的水。

B.3.1 硫酸

98%。

B.3.2 硫酸溶液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$]

量取硫酸(B.3.1) 60 mL 慢慢注入 1 000 mL 烧杯内的 400 mL 水中, 混匀。冷却后转移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

B.3.3 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 10 \text{ g/L}$]

称取 10 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 水中, 冷却, 摇匀, 贮存于细口瓶中待用。

B.3.4 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$]

将重铬酸钾于 130 °C 烘 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, 稀释至刻度, 摇匀。

B.3.5 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 20 g 重铬酸钾溶于 1 000 mL 水中, 贮存于细口瓶中待用。

B.3.6 邻菲罗啉指示剂

称取 1.5 g 邻菲罗啉和 1 g 硫酸亚铁铵于 100 mL 水中, 保存于棕色瓶中。

B.3.7 硫酸亚铁铵标准溶液 [$c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$]

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, 用水稀释至 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, 避免经常标定。溶液的浓度按

下述方法标定：

准确吸取 25.0 mL $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol/L}$ 重铬酸钾标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 70 mL~80 mL 水和 10 mL 浓硫酸。冷却后加 3 滴邻菲罗啉指示剂，用待标定的硫酸亚铁铵溶液滴定，直至溶液变为砖红色即为终点。

硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(c)以 mol/L 表示，按式(B.1)计算：

$$c = \frac{25}{V} \times 0.1 \quad \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中：

c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液体积，单位为毫升(mL)。

B.4 分析步骤

B.4.1 溶解

称取 $0.6 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ (准确至 0.000 2 g) 试样于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 水，于瓶口插上小玻璃漏斗，置于沸水浴中加热溶解 30 min，并经常搅动。取出锥形瓶，冷却后将溶液及残渣全部转入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用慢速定量滤纸干过滤，弃去最初的约 10 mL，随后滤出 120 mL 左右溶液，供酸沉淀用。

B.4.2 沉淀

准确吸取干过滤液 100.0 mL 于 400 mL 烧杯中，在电磁搅拌下缓慢加入 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液约 5.0 mL~10.0 mL，调 pH=1，保持 5 min 内 pH 稳定，将沉淀液倒入离心杯中待用。

B.4.3 离心、溶解

沉淀液在 3 000 r/min 离心 30 min，析出上清液，离心残渣再加入 50 mL 水搅匀，在 3 000 r/min 离心 30 min，将水洗清液析出，水洗 3 次后离心残渣用 100 mL 氢氧化钠溶液(A.3.3)溶解，转移并定容至 200 mL 容量瓶中，混匀待用。

B.4.4 氧化

准确吸取干过滤液 5.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.4 \text{ mol/L}$ 重铬酸钾溶液 5.0 mL，缓慢加入浓硫酸 15 mL，于沸水浴中加热氧化 30 min。

B.4.5 滴定

将氧化后的溶液从水浴上取下，冷却至室温，加入 70 mL 水，3 滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液由橙色经绿色转变为砖红色为终点。

B.4.6 空白试验

除不加试样外，按照上述步骤进行空白试验。

B.5 分析结果的计算

样品中分析基和干基水溶性腐植酸含量 ω_1 和 ω_2 以质量分数(%)表示，按式(B.2)和式(B.3)计算：

$$\omega_1 = \frac{0.003(V_0 - V_1)c}{C \times m} \times \frac{a}{b} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 - \frac{M_{ad}}{100}} \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

ω_1 ——分析基水溶性腐植酸含量，%；

ω_2 ——干基水溶性腐植酸含量，%；

V_0 ——滴定空白所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——滴定试样所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.003——与 1.00 mL $c(1/6 K_2Cr_2O_7)=0.100 0$ mol/L 相当的碳的质量，单位为克(g)；

a ——试样溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

b ——测定时所取试样溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——样品的重量，单位为克(g)；

C ——不同样品腐植酸碳系数(风化煤腐植酸 0.64，褐煤腐植酸 0.58，泥炭腐植酸 0.51，生物质腐植酸 0.50，见附录 C)；

M_{ad} ——分析样品的水分，%。

B.6 允许差

平行测定结果以及不同实验室测定结果的绝对差值不大于表 B.1 的数值；取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

表 B.1 允许差

$\omega_2 / \%$	平行测定结果的绝对差值/%	不同实验室测定结果的绝对差值/%
<5	≤ 0.3	≤ 0.5
≥ 5	≤ 0.5	≤ 0.8

附 录 C

(规范性附录)

荧光光谱技术快速判定产品中腐植酸原料碳系数的方法

C.1 方法原理

物质的荧光激发光谱和发射光谱与其刚性结构、取代基、大 π 键等因素密切相关。结构中有较大的刚性平面结构、较大的共轭体系、较多的吸电子基,则在长波长方向有较强的荧光发射。腐植酸大分子的芳环和脂环及环上连结的羧基、羟基、羰基、醌基、甲氧基等官能团使腐植酸分子发射荧光,荧光峰的位置与腐植酸的芳构化程度、不饱和键多少和共轭度高低有关,一般情况下风化煤高于褐煤、褐煤高于泥炭,所以由不同原料提取的腐植酸产品的荧光激发峰、发射峰位于不同的波长区间,其激发、发射波长的顺序为风化煤腐植酸>褐煤腐植酸>泥炭腐植酸。

通过腐植酸产品的荧光峰位置,可以简便、快捷地鉴别腐植酸产品的原料性质,快速区分原料的种类,为选定腐植酸容量法的碳系数提供依据。

腐植酸在浓度为 10 mg/L~100 mg/L 的范围内荧光强度达到最大值,超过此浓度时可能有猝灭现象。荧光强度在 pH 2~12 的范围内强度较大;在 pH 6~10 的范围内保持相对稳定。总之,在上述范围内,溶液中腐植酸的浓度和 pH 对最大吸收波长和发射波长影响很小,可视为基本保持不变。

C.2 仪器和设备

荧光分光光度计。基本操作参数如下:闪烁式氙灯;PMT 电压 600 V;扫描速度 600 nm/min;平均时间 0.100 0 s;数据间隔 1.000 0 nm;激发和发射狭缝均为 10 nm。

C.3 分析方法

准确称取腐植酸产品样,用二次蒸馏水制成一定含量的基准溶液,调整 pH 值并测定(见 A.1)。试验时在 10 mL 比色管中稀释至合适浓度,转移至 1 cm 比色皿中,置于荧光仪上扫描其荧光光谱。反复以不同的激发波长扫描其发射光谱,再以最大强度对应的发射波长扫描其激发光谱,确定激发、发射强度最大且匹配的一组为其荧光峰。

C.4 产品中腐植酸原料的判定标准

根据腐植酸产品的最大荧光激发波长和最大荧光发射波长,对照表 C.1 确定对应的腐植酸原料碳系数。

表 C.1 腐植酸原料和波长

腐植酸原料来源	最大激发波长(E_x)/nm	最大发射波长(E_m)/nm
秸秆	295~325	410~450
泥炭	312~325	428~433
褐煤	320~350	450~470
风化煤	420~470	500~530

处于风化煤腐植酸波长范围的原料,碳系数为 0.64;处于褐煤腐植酸波长范围的原料,碳系数为 0.58;处于泥炭腐植酸波长范围的原料,碳系数为 0.51;处于秸秆等生物质腐植酸波长范围的原料,当和泥炭原料的波长范围不易区别时,均采取 0.50 的碳系数。

附 录 D (规范性附录)

腐植酸肥料中氯含量的测定方法 选择性电极法

D.1 方法原理

本方法为 GB/T 18877—2009 和 GB/T 15063—2009 中氯离子测定方法的补充,适宜于有颜色的腐植酸肥料中微量氯离子含量的测定。

以氯离子选择性电极为指示电极,双液接甘汞电极为参比电极,插入试液中组成工作电池。当氯离子浓度在 10^{-5} mol/L~ 10^{-1} mol/L 范围内,在一定的条件下,电池电位与氯离子活度的对数成线性关系,见式(D.1)。

$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln \gamma c_{\text{Cl}^-} = E^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln \gamma \pm c_{\text{Cl}^-} \cdots \cdots \cdots (D.1)$$

在测定中,只要固定离子强度,则 γ 可视为定值。只要测出不同 c_{Cl^-} 值时的电位 E ,做 $E-\ln c_{\text{Cl}^-}$ 图(工作曲线),就可从图中求出待测溶液氯离子的浓度 c_{Cl^-} 。

D.2 试验仪器

pH 211 型高精度实验室酸碱度离子测定仪;磁力加热搅拌器(型号 78-1A);217 型饱和甘汞电极(双液甘汞电极);盐桥;PCl-1 型氯离子选择性电极;全自动电光分析天平。

D.3 试剂与药品

本方法所用水均为高纯水。

尿素,硫酸钾,硝酸钾,磷酸二氢钾,EDTA 二钠盐,氯化钾等试剂均为分析纯。

腐植酸钾水溶性腐植酸含量为 70%,氧化钾含量为 10%。

参比电极的内参比液为饱和氯化钾,盐桥中内参比液为饱和硝酸钾。

D.4 测定步骤

D.4.1 总离子强度调节剂的配制

1%腐植酸钾,4%尿素,1%磷酸二氢钾,1% EDTA 二钠盐,1%硝酸钾,1%硫酸钾。

D.4.2 电极的处理

氯离子选择性电极使用前在 0.001 mol/L 氯化钾的溶液中浸泡活化 1 h;用高纯水反复清洗至空白电位值达 260 mV 以上才可使用。

饱和甘汞电极做参比电极,因为电极内的 Cl^- 通过陶瓷芯等多孔物质向试液中扩散而干扰分析测定,所以在外面连接可卸的非氯化钾盐桥套管,内盛适当的液体(0.1 mol/L 硝酸钾溶液),构成双盐桥饱和甘汞电极。双盐桥甘汞电极在使用前拔去加在氯化钾溶液小孔处的橡皮塞,以保持足够的液压差,并检查氯化钾是否足够。0.1 mol/L 硝酸钾溶液(占据外盐桥管 2/3 体积)作为外盐桥不可长期使用,每次实验后重新加入 0.1 mol/L 的硝酸钾溶液。

D.4.3 酸度计的标定

先选中性 6.86 的缓冲溶液,再根据测定溶液的酸碱性选择正确的缓冲溶液,酸性 4.00,碱性 9.18。打开酸度计先进行温度设置,然后按“标定”按钮,通过上下键调节至缓冲液的 pH 值,再按“确定”按钮,此为一点标定;用高纯水洗干净玻璃电极,滤纸擦干,插入酸性或碱性缓冲溶液,再次重复一点标定过程,形成二次标定。

D.4.4 以高纯水配制的 1%总离子强度调节剂为基准的线性范围

采用逐级稀释法分别配制 1.0 mol/L , $7.5\times 10^{-1}\text{ mol/L}$, $5.0\times 10^{-1}\text{ mol/L}$, $2.5\times 10^{-1}\text{ mol/L}$, $1.0\times 10^{-1}\text{ mol/L}$, $7.5\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $5.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $2.5\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $1.0\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $7.5\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, $5.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, $2.5\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, $1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, $7.5\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $2.5\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $1.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的氯化钾溶液,加入 1 mL 1% 的总离子强度调节剂,用高纯水定容至 100 mL 容量瓶中,进行测量。空白值为不加氯化钾,其他按照上述步骤配制的溶液。

以 $-\lg c$ 为横坐标,以电池电位为纵坐标,确定工作曲线。

D.4.5 样品的测定

称取 0.2 g 样品(准确至 0.000 2 g),用高纯水溶解,加入 1 mL 1% 的总离子强度调节剂,用高纯水定容至 100 mL 容量瓶中,测定其电极电位。根据工作曲线,确定氯离子含量。

中国腐植酸工业协会
团 体 标 准
腐植酸有机-无机复合肥料
T/CHAIA 2—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字
2018 年 12 月第一版 2018 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·2-33996 定价 25.00 元



T/CHAIA 2—2018

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107