

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5602~5604—2019

### 矿物源腐植酸有机肥料、 餐厨废弃物生产肥料中生物腐植酸 含量测定方法和硝基腐植酸 (2019)

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布



## 目 录

|                |                             |       |
|----------------|-----------------------------|-------|
| HG/T 5602—2019 | 矿物源腐植酸有机肥料 .....            | ( 1 ) |
| HG/T 5603—2019 | 餐厨废弃物生产肥料中生物腐植酸含量测定方法 ..... | (11)  |
| HG/T 5604—2019 | 硝基腐植酸 .....                 | (23)  |

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5603—2019

### 餐厨废弃物生产肥料中 生物腐植酸含量测定方法

Determination of bio-humic acid in fertilizers produced by food waste

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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腐植酸肥料分技术委员会（SAC/TC105/SC7）归口。

本标准起草单位：北京嘉博文生物科技有限公司、北京博文合众生物科技有限公司、上海文鑫生物科技有限公司、衢州市清泰环境工程有限公司、北京工商大学、辽宁普天科技有限公司、辽宁省标准化研究院、上海化工院检测有限公司。

本标准主要起草人：任忠秀、阚凤玲、于家伊、邹德乙、任连海、曹洪宇、詹仙争、杨元晖、张文、马玉敬、李松松、王安、李晓宇。

# 餐厨废弃物生产肥料中生物腐植酸含量测定方法

## 1 范围

本标准规定了以餐厨废弃物为原料通过微生物发酵工艺生产的肥料中生物腐植酸含量的测定方法。

本标准适用于以餐厨废弃物为原料通过微生物发酵工艺生产的肥料中生物腐植酸含量的测定，也适用于以餐厨废弃物为原料通过微生物发酵工艺生产的土壤调理剂及其他产品中生物腐植酸含量的测定。

## 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。

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 303—1995 有机肥料粗灰分的测定

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

**生物腐植酸** **bio-humic acid**

工农业生产的非矿物源生物质副产物经采用生物或化学工艺技术制得的腐植酸，也称为生物质腐植酸（BHA）。

## 4 试验方法

### 4.1 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。

### 4.2 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，均按 HG/T 2843 的规定执行。

所有测试，均需做两份试料的平行测定。

### 4.3 生物腐植酸含量的测定（重量法）——仲裁法

#### 4.3.1 方法提要

在一定温度下用氢氧化钠溶液提取样品中的生物腐植酸，然后用一定量的酸将抽提液酸化到一定 pH 值后，用中速定量滤纸过滤，再用稀酸溶液多次洗涤沉淀至滤液无色，将沉淀在电热恒温干燥箱中干燥至恒重，称重后减掉灰分计算生物腐植酸含量。

#### 4.3.2 试剂

##### 4.3.2.1 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=7\text{ g/L}$ 。

称取 7 g 氢氧化钠，溶于适量水中，冷却后，转移至 1 000 mL 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。

##### 4.3.2.2 硫酸： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

##### 4.3.2.3 硫酸溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=4.0\text{ mol/L}$ 。

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。

##### 4.3.2.4 盐酸溶液： $\text{pH}=1.0$ 。

取 1 L 烧杯，加入 600 mL 蒸馏水。量取 8.4 mL 浓盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ），用玻璃棒引导，在搅拌情况下把浓盐酸缓慢注入烧杯中。然后将此溶液注入 1 L 容量瓶中，再用少量蒸馏水洗涤烧杯和玻璃棒，把洗涤液也注入容量瓶中，如此重复操作 2 次。用蒸馏水定容，摇匀，备用。

#### 4.3.3 仪器、设备

##### 4.3.3.1 电热恒温干燥箱：温度可控制在 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

##### 4.3.3.2 分析天平：精度 0.000 1 g。

##### 4.3.3.3 pH 计：精度 0.01。

##### 4.3.3.4 可调电炉：功率适用范围在 0 W~2 000 W。

##### 4.3.3.5 箱式电阻炉：额定温度 1 200 $^\circ\text{C}$ 。

#### 4.3.4 分析步骤

##### 4.3.4.1 试样制备

取固体样品，经多次缩分，取约 100 g 样品，将其研磨（粉碎）至全部过 0.2 mm 标准筛，置于洁净、干燥的样品瓶中，于室温条件下保存。

##### 4.3.4.2 提取

称取固体试样 1.0 g ( $m$ ，精确至 0.000 1 g) 于 300 mL 锥形瓶中，加入 200 mL 氢氧化钠溶液（4.3.2.1），摇动使样品润湿。于锥形瓶口加小漏斗，置于 98  $^\circ\text{C}$ ~100  $^\circ\text{C}$  沸水浴（或油浴）中，加热 120 min，每隔 30 min 摇动一次。取出锥形瓶，冷却后，用已烘至恒重的中速定量滤纸过滤，用水多次洗涤，洗至滤液无色，合并滤液于另一个锥形瓶中，备用。

#### 4.3.4.3 酸化沉淀

向锥形瓶中滤液加适量硫酸 (4.3.2.2), 再用硫酸溶液 (4.3.2.3) 调节滤液 pH 值稳定至 1.0, 静置 30 min。用恒重过的中速定量滤纸干过滤 (过滤时沉淀物不宜分散, 尽量在滤纸底部), 将滤纸上的沉淀物用约 100 mL pH 值为 1.0 的盐酸溶液 (4.3.2.4) 不低于 5 次进行洗涤, 直至洗涤液无色, 弃去滤液, 保留沉淀物。

#### 4.3.4.4 烘干

将恒重过的滤纸 ( $m_2$ ) 和沉淀物一起移入烘干箱中, 在  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 直至恒重, 称量生物腐植酸沉淀物连同滤纸的质量 ( $m_3$ )。

#### 4.3.4.5 灼烧残渣

按照 NY/T 303—1995 中的规定执行。计算生物腐植酸沉淀物连同滤纸的灰分的质量 ( $m_4$ ) 和滤纸的灰分的质量 ( $m_5$ )。

#### 4.3.4.6 水分的测定

于预先干燥并恒重过的称量瓶中称取固体试样约 2 g ( $m$ , 精确至 0.000 2 g), 在  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 直至恒重, 称量试样的质量 ( $m_1$ )。

试样水分的质量分数 ( $M_d$ ), 数值以 % 表示, 按公式 (1) 计算:

$$M_d = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m$ ——试样的质量的数值, 单位为克 (g);

$m_1$ ——试样干基的质量的数值, 单位为克 (g)。

#### 4.3.5 分析结果的表述

生物腐植酸含量的质量分数  $\text{BHA}_d$  (以干基计), 数值以 % 表示, 按公式 (2) 计算:

$$\text{BHA}_d = \frac{(m_3 - m_2) - (m_4 - m_5)}{m(1 - M_d)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$m_3$ ——干燥后生物腐植酸沉淀物连同滤纸的质量的数值, 单位为克 (g);

$m_2$ ——恒重后的滤纸的质量的数值, 单位为克 (g);

$m_4$ ——生物腐植酸沉淀物连同滤纸的灰分的质量的数值, 单位为克 (g);

$m_5$ ——滤纸的灰分质量的数值, 单位为克 (g);

$m$ ——试样 (4.3.4.2) 的质量的数值, 单位为克 (g);

$M_d$ ——试样水分的质量分数。

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 1 位。

#### 4.3.6 允许差

平行测定结果和不同实验室测定结果的绝对差值应符合表 1 的规定。

表 1 生物腐植酸含量分析结果允许差

| 生物腐植酸含量/% | 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/% |
|-----------|---------------|------------------|
| <10       | ≤0.5          | ≤0.8             |
| 10~20     | ≤0.8          | ≤1.0             |
| >20       | ≤1.0          | ≤1.5             |

#### 4.4 生物腐植酸含量的测定（容量法）

##### 4.4.1 方法提要

采用氢氧化钠溶液提取生物腐植酸肥料（或土壤调理剂）中的生物腐植酸，从而得到浸提液，在酸性条件下沉淀，分离除去黄腐酸等酸性条件下可溶的物质，再用稀碱溶解沉淀物，在强酸条件下用重铬酸钾氧化，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，根据硫酸亚铁铵标准溶液消耗量计算样品中的生物腐植酸含量。

##### 4.4.2 试剂和材料

4.4.2.1 硫酸： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

4.4.2.2 硫酸溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=4\text{ mol/L}$ 。

量取 110 mL 浓硫酸，将浓硫酸沿烧杯壁缓慢加入水中，并不断搅拌，冷却至室温后，定容至 1 000 mL。

4.4.2.3 硫酸溶液： $\text{pH}=1.0$ 。

取 1 L 烧杯，加入 600 mL 蒸馏水。量取 2.2 mL 浓硫酸（ $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ），用玻璃棒引导，在搅拌情况下把浓硫酸缓慢注入烧杯中。然后将此溶液注入 1 000 mL 容量瓶中，再用少量蒸馏水洗涤烧杯和玻璃棒，把洗涤液也注入容量瓶中，如此重复操作 2 次。用蒸馏水定容，摇匀，备用。

4.4.2.4 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=7\text{ g/L}$ 。

称取 7 g 氢氧化钠，溶于适量水中，冷却后，再转移至 1 000 mL 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。

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

称取 10 g 氢氧化钠，溶于适量水中，冷却后，再转移至 1 000 mL 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。

4.4.2.6 重铬酸钾基准溶液： $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.100\text{ 0 mol/L}$ 。

按 HG/T 2843 的规定执行。

4.4.2.7 重铬酸钾溶液： $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.4\text{ mol/L}$ 。

称取 20 g 重铬酸钾，溶于水中（必要时可加热），然后转移到 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

#### 4.4.2.8 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。

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

按 HG/T 2843 的规定执行。

#### 4.4.3 仪器、设备

##### 4.4.3.1 电热恒温干燥箱：温度可控制在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

##### 4.4.3.2 分析天平：感量 0.000 1 g。

##### 4.4.3.3 恒温水浴锅：控温精度 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

##### 4.4.3.4 pH 计：精度 0.01。

#### 4.4.4 分析步骤

##### 4.4.4.1 试样制备

称取约 100 g 经多次缩分的固体试样，将其粉碎研磨至全部过 0.2 mm 孔径试验筛，置于洁净、干燥的样品瓶中，于室温条件下保存，备用。

##### 4.4.4.2 提取

称取固体试样约 0.4 g ( $m$ ，精确至 0.000 1 g) 于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 7 g/L 氢氧化钠溶液 (4.4.2.4)，摇动使样品润湿。在三角瓶口加小漏斗，置于  $98^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  沸水浴中，加热 120 min，每隔 30 min 摇动一次。取出锥形瓶，冷却后，用中速滤纸过滤，用水多次洗涤，洗至滤液无色，合并滤液于另一个锥形瓶中，备用。

##### 4.4.4.3 沉淀

向滤液中加入适量硫酸 (4.4.2.1)，再用硫酸溶液 (4.4.2.2) 调节滤液 pH 值为 1.0，混匀，静置 30 min。沉淀物用中速滤纸干过滤 (过滤时沉淀物不宜分散，尽量在滤纸底部)，将滤纸上的沉淀物用约 100 mL pH 值为 1.0 的硫酸溶液 (4.4.2.3) 不低于 5 次进行洗涤，弃去滤液。用 100 mL 10 g/L 氢氧化钠溶液 (4.4.2.5) 溶解沉淀，收集洗脱碱液，用水定容至 250 mL ( $V_1$ )。

##### 4.4.4.4 氧化

准确吸取 4.4.4.3 得到的溶液 5 mL ( $V_2$ ) 于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 重铬酸钾溶液 (4.4.2.7) 和 15 mL 硫酸 (4.4.2.1)，混匀。在锥形瓶口加小漏斗，置于  $98^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  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。

##### 4.4.4.5 滴定

向 4.4.4.4 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 (4.4.2.8)，用硫酸亚铁铵标准溶液 (4.4.2.9) 滴定，溶液由橙色经绿色至砖红色为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积 ( $V_3$ )。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的 1/3，应减少称样量，重新测定。

##### 4.4.4.6 空白试验

取 100 mL 10 g/L 氢氧化钠溶液 (4.4.2.5)，定容到 250 mL 容量瓶中，作为空白液。准确移取

5 mL 空白液于 250 mL 锥形瓶中,按 4.4.4.4~4.4.4.5 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不大于 0.05 mL 时,才可取平均值 ( $V_0$ ),代入计算公式(空白和试样在同一批次进行氧化)。

#### 4.4.4.7 水分的测定

按照 4.3.4.6 的规定执行。

#### 4.4.5 分析结果的表述

生物腐植酸含量的质量分数  $BHA_d$  (以干基计),数值以%表示,按公式(3)计算:

$$BHA_d = \frac{0.003 \times (V_0 - V_3) c(Fe^{2+})}{R_C m (1 - M_d)} \times \frac{V_1}{V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

0.003——与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳含量的数值,单位为克(g);

$V_0$ ——滴定空白消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

$V_3$ ——滴定生物腐植酸试液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的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

$R_C$ ——餐厨废弃物生产肥料中生物腐植酸平均碳系数(由附录 A 的方法得出)( $R_C=0.50$ );

$m$ ——试样的质量的数值,单位为克(g);

$M_d$ ——试样水分的质量分数;

$V_1$ ——酸化后生物腐植酸碱溶解溶液定容后的总体积的数值,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——氧化滴定时所取定容后的生物腐植酸碱溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

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 1 位。

#### 4.4.6 允许差

按照 4.3.6 的规定执行。

附 录 A  
(资料性附录)

餐厨废弃物生产肥料中生物腐植酸碳系数测定方法

A.1 提取

根据餐厨废弃物生产肥料（或土壤调理剂等其他产品）中生物腐植酸含量，称取 30 g 左右的试样（试样中生物腐植酸的产率为 3 g~4 g）到 3 个或 4 个锥形瓶中。移取适量 7 g/L 氢氧化钠溶液（4.4.2.4）到每一个锥形瓶中（相当于每克试样 40 mL），混合摇动至样品充分润湿。在瓶口放一个小漏斗，置沸水浴上，加热 2 h。间断摇动锥形瓶，使不溶物充分沉下。

A.2 沉淀

取下锥形瓶，冷却到室温。将锥形瓶内的物料转移至离心管中，在离心机上以 3 500 r/min 转速离心 5 min。收集溶液到烧杯内，加硫酸溶液（4.4.2.2）至生物腐植酸完全沉淀（溶液 pH=1.0）。放置 30 min，备用。

A.3 洗涤

离心（A.2）悬浊液，倾斜倒掉溶液。将沉淀转移到滤纸上过滤，用约 100 mL 水不低于 5 次进行洗涤，弃去滤液。

A.4 干燥

将沉淀转移到清洁的烧杯或其他器皿中，在（105±2）℃烘箱中干燥 2 h，直至恒重。干燥的残渣即为试样生物腐植酸。

A.5 灰分的测定

称取 A.4 得到的试样生物腐植酸 1 g（精确至 0.000 1 g），按照 NY/T 303—1995 的规定测定试样生物腐植酸中灰分含量（ $A_d$ ）。

A.6 生物腐植酸含量

试样生物腐植酸含量的质量分数（ $BHA_d$ ），数值以 % 表示，按公式（A.1）计算：

$$BHA_d = 100 - A_d \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

$A_d$ ——试样生物腐植酸中灰分含量，以 % 表示。

## A.7 生物腐植酸碳含量

可采用碳氢分析仪测定生物腐植酸碳含量 (BHA-C)。

或采用下述氧化滴定方法：

称取 A.4 制取的腐植酸试样 0.1 g ( $m_1$ ，精确至 0.000 1 g) 于锥形瓶中，加入 150 mL 7 g/L 氢氧化钠溶液 (4.4.2.4)，摇动锥形瓶使样品完全溶解。然后转移到 250 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度 250 mL ( $V_1$ )，摇匀。用中速定性滤纸干过滤 (弃去最初的滤液) 到锥形瓶内。准确移取 5 mL ( $V_2$ ) 滤液至 250 mL 锥形瓶中，按 4.4.4.4 和 4.4.4.5 所述方法测定试样的生物腐植酸碳含量。记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积 ( $V_3$ )。

氧化滴定法测定试样生物腐植酸碳含量的质量分数 (BHA-C)，数值以 % 表示，按公式 (A.2) 计算：

$$\text{BHA-C} = \frac{0.003 \times (V_0 - V_3) c(\text{Fe}^{2+})}{m_1} \times \frac{V_1}{V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

0.003——与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液相当的碳含量的数值，单位为克 (g)；

$V_0$ ——滴定空白消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V_3$ ——滴定生物腐植酸试液消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

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

$m_1$ ——称取的生物腐植酸试样干基的质量的数值，单位为克 (g)；

$V_1$ ——抽提液的总体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V_2$ ——测定时所取抽提液的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

## A.8 生物腐植酸碳系数的计算

生物腐植酸碳系数 ( $R_C$ )，按公式 (A.3) 计算：

$$R_C = \frac{\text{BHA-C}}{\text{BHA}_d} \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

BHA-C——试样中生物腐植酸碳含量，以 % 表示；

$\text{BHA}_d$ ——试样中生物腐植酸含量，以 % 表示。