

ICS 65.080
G 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 17419—1998

含氨基酸叶面肥料

Foliar fertilizer with amino acid

1998-06-30 发布

1999-01-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准是根据我国含氨基酸叶面肥料生产应用的情况而制定的,从而为我国含氨基酸叶面肥料提供了统一的技术依据。

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会归口。

本标准由华中农业大学、中国农业科学院土壤肥料研究所和农业部全国农业技术推广服务中心负责起草。

本标准主要起草人:吴礼树、赵竹青、王敏、邢文英、钱侯音、王运华。

本标准是首次发布。

1 范围

本标准规定了含氨基酸叶面肥料的要求、试验方法、检验规则及包装、标志、贮存、运输。
本标准适用于含有氨基酸和微量元素的叶面肥料。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB 437—93 硫酸铜
- GB/T 601—88 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB/T 602—88 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603—88 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 3049—86 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法
- GB 3796—83 农药包装通则
- GB/T 6678—86 化工产品采样总则
- GB/T 6680—86 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)
- GB 8569—1997 固体化学肥料包装
- GB/T 9738—88 化学试剂 水不溶物测定通用方法
- GB/T 14539.1—93 复混肥料中砷、镉、铅的测定 试样溶液制备
- GB/T 14539.2—93 复混肥料中砷的测定方法
- GB/T 14539.3—93 复混肥料中镉的测定方法
- GB/T 14539.4—93 复混肥料中铅的测定方法
- GB/T 14540.1—93 复混肥料中钼的测定方法 硫氰酸钠分光光度法
- GB/T 14540.2—93 复混肥料中硼的测定方法 甲亚胺-H 酸分光光度法
- GB/T 14540.3—93 复混肥料中锰的测定方法
- GB/T 14540.4—93 复混肥料中锌的测定方法
- GB/T 14965—94 食物中氨基酸的测定方法

3 要求

含氨基酸叶面肥料技术要求应符合表 1。

表1 含氨基酸叶面肥料的技术要求

项 目		指 标	
		发酵	化学水解
氨基酸含量, %	≥	8.0	10.0
微量元素(Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B)总量(以元素计), %	≥	2.0	
水不溶物, %	≤	5.0	
pH 值		3.5~8.0	
有 害 元 素	砷(As)(以元素计), %	≤	0.002
	镉(Cd)(以元素计), %	≤	0.002
	铅(Pb)(以元素计), %	≤	0.01
注			
1 氨基酸分为微生物发酵及化学水解两种,产品的类型按生产工艺流程划分。			
2 微量元素钼、硼、锰、锌、铜、铁六种元素中的两种或两种以上元素之和,含量小于0.2%的不计。			

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水;所述溶液如未指明溶剂,均系水溶液;所有滴定分析用标准溶液按 GB/T 601 配制和标定;所有杂质测定用标准溶液按 GB/T 602 配制;所有试验方法中所用试剂和制品按 GB/T 603 配制。

4.1 氨基酸含量的测定 氨基酸自动分析仪法

本方法采用 GB/T 14965 的规定。

4.1.1 原理

试样用碘基水杨酸沉淀蛋白质后,用 EDTA 络合金属元素释放氨基酸,各种氨基酸经分离后分别与茚三酮显色,在 pH2.2 条件下用氨基酸自动分析仪测定各种氨基酸含量,各种氨基酸的总和,即为氨基酸叶面肥料氨基酸的含量。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 混合氨基酸标准液(仪器制造公司出售),0.00250 mol/L。

4.1.2.2 乙二胺四乙酸二钠溶液(EDTA)溶液:1%溶液,称 1g EDTA 溶于 100 mL 水中。

4.1.2.3 碘基水杨酸溶液:称取 5 g 碘基水杨酸溶于 100 mL 水中。

4.1.2.4 盐酸。

4.1.2.5 盐酸溶液:0.06 mol/L。

4.1.2.6 氢氧化钠溶液:称取 50 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

4.1.2.7 pH 2.2 的柠檬酸钠缓冲液:称取 19.6 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 16.5 mL 盐酸(4.1.2.4)加水稀释到 1000 mL,用盐酸(4.1.2.4)和氢氧化钠溶液(4.1.2.6)调节 pH 至 2.2。

4.1.2.8 pH 3.3 的柠檬酸钠缓冲液:称取 19.6 g 柠檬酸钠和 9 mL 盐酸(4.1.2.4)加水稀释至 1000 mL,用盐酸(4.1.2.4)和氢氧化钠溶液(4.1.2.6)调节 pH 至 3.3。

4.1.2.9 pH 4.0 的柠檬酸钠缓冲液:称取 19.6 g 柠檬酸钠和 9 mL 盐酸(4.1.2.4)加水稀释至 1000 mL,用盐酸(4.1.2.4)和氢氧化钠溶液(4.1.2.6)调节 pH 至 4.0。

4.1.2.10 pH 6.4 的柠檬酸钠缓冲液:称取 19.6 g 柠檬酸钠和 46.8 g 氯化钠(优级纯)加水稀释到 1000 mL,用盐酸(4.1.2.4)和氢氧化钠溶液(4.1.2.6)调节 pH 至 6.4。

4.1.2.11 茚三酮溶液:

a) pH 5.2 的乙酸锂溶液:称取氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)168 g,加入冰乙酸(优级纯)279 mL,加水稀

释到 1000 mL,用盐酸(4.1.2.4)和氢氧化钠溶液(4.1.2.6)调节 pH 到 5.2;

b) 茛三酮溶液:称 150 mL 二甲基亚砷(C_2H_6OS)和乙酸锂溶液 a)50 mL 加 4 g 水合茛三酮($C_9H_4O_3 \cdot H_2O$)和 0.12 g 还原茛三酮($C_{18}H_{10}O_6 \cdot 2H_2O$)搅拌至完全溶解。

4.1.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 氨基酸自动分析仪;

b 离心机:3500~4000 r/min。

4.1.4 分析步骤

4.1.4.1 试样溶液的制备

称取试样 1~5 g,精确到 0.001 g,置于 250 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,用移液管取上层清液 2 mL 于 10 mL 离心管中,加入 5%磺基水杨酸溶液(4.1.2.3)2 mL,混匀,放置 1 h,使蛋白质沉淀。再加入 EDTA 溶液(4.1.2.2)1 mL 和盐酸溶液(4.1.2.5)1 mL,用离心机离心 15 min,用移液管取上清液 1 mL 于 5 mL 的容量瓶中,蒸干,用 1 mL 的 pH2.2 的缓冲液(4.1.2.7)溶解,供仪器测定用。

4.1.4.2 试样空白溶液的制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.1.4.1 规定的步骤进行。

4.1.4.3 测定

准确吸取 0.200 mL 混合氨基酸标准液(4.1.2.1),用 pH2.2 的柠檬酸钠缓冲液(4.1.2.7)稀释至 5 mL,此标准稀释液浓度为 5.00 nmol/50 μ L,作为上机测定用的氨基酸标准,用氨基酸自动分析仪以外标法测定试样溶液氨基酸含量。

4.1.4.4 分析结果的表述

氨基酸的含量 X ,以质量百分数(%)表示,按式(1)计算:

$$X = \sum_{i=1}^n \frac{c_i \times 1/50 \times F \times V \times M_i}{m \times 10^9} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X ——样品氨基酸含量,g/100 g;

c_i ——试样中第 i 种氨基酸含量,nmol/50 μ L;

F ——样品稀释倍数;

V ——水解后样品定容体积,mL;

M_i ——第 i 种氨基酸分子量;

m ——样品质量,g;

n ——氨基酸数量;

1/50——折算成每毫升样品测定液的氨基酸含量,nmol/mL;

10^9 ——将样品含量由 ng 折算成 g 的系数。

4.1.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值不大于 1.0%。

4.2 钼的测定 硫氰酸钠分光光度法

本方法采用 GB/T 14540.1 的规定。

4.2.1 原理

试样经水提取后,在酸性介质中,用氯化亚锡将试样中的六价钼还原成五价钼,五价钼与硫氰酸根离子反应生成橙红色配合物,在波长 460 nm 处测定其吸光度。

4.2.2 试剂和溶液

4.2.2.1 盐酸。

4.2.2.2 盐酸:1+1 溶液。

4.2.2.3 盐酸:1+5 溶液。

4.2.2.4 硫酸:1+1 溶液。

4.2.2.5 高氯酸。

4.2.2.6 氢氧化钠。

4.2.2.7 硫酸铁溶液:50 g/L。称取 5 g 硫酸铁[Fe₂(SO₄)₃·9H₂O],溶于适量水和约 10 mL 硫酸(4.2.2.4)中,加热溶解后,用水稀释至 100 mL,摇匀。

4.2.2.8 氯化亚锡溶液:100 g/L。称取 100 g 氯化亚锡(SnCl₂·H₂O)于盛有 400 mL 盐酸溶液(4.2.2.2)的烧杯中,加热溶解后,转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度再加少量锡粒,置于棕色瓶中保存。

4.2.2.9 硫氰酸钠:100 g/L 溶液。

4.2.2.10 钼标准储备溶液:1 mL 溶液含有 1 mg 钼。称取 0.1500 g 三氧化钼(MoO₃ 高纯试剂,使用前至少在硫酸干燥器中干燥 24 h 以上),精确至 0.0001 g,用少量水润湿后,加入 0.5 g 氢氧化钠(4.2.2.6)使其溶解,然后转移到 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,置于棕色瓶中保存。

4.2.2.11 钼标准溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg 钼。用移液管取 10 mL 钼标准储备溶液(4.2.2.10)于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。使用时配制。

4.2.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 分光光度计:带有 1 cm 吸收池;

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果水平往复式振荡器。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 试样溶液的制备

称取试样 1~5 g(预计试样中含钼 0.1~0.75 mg),精确到 0.001 g,置于 250 mL 容量瓶中,加水约 200 mL,在振荡器上振荡 0.5 h,使之溶解,加水至刻度,摇匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液。此溶液为测定钼的试样溶液。

4.2.4.2 空白试验溶液的制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.2.4.1 规定的步骤进行。

4.2.4.3 标准溶液系列制备及标准曲线绘制

用移液管依次移取钼标准溶液(4.2.2.11)0.0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,10.0 mL 分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加入 5 mL 硫酸(4.2.2.4),5 mL 高氯酸(4.2.1.5)及 2 mL 硫酸铁(4.2.2.7),摇匀,然后边摇边缓慢地加入 16 mL 硫氰酸钠(4.2.2.9)溶液,10 mL 氯化亚锡(4.2.2.8)溶液,用水稀释至刻度,摇匀,静置 1 h,用 1 cm 吸收池,于波长 460 nm 处,以零标准溶液为参比溶液,在分光光度计上,依次测量标准溶液的吸光度。

以 100 mL 标准溶液中钼质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.2.4.4 试样溶液的测定

用移液管吸取试样溶液(4.2.4.1)10.0 mL,置于 100 mL 容量瓶中,接着按 4.2.4.3 中“用水稀释至约 50 mL,……”以下操作进行。

按照上述步骤,同时进行空白试验。

注:如溶液浑浊(浑浊由硫氰酸亚铜引起),可放置 1 h,用离心机离心使之澄清,取上层清液测量吸光度。

4.2.5 分析结果的表述

钼(Mo)的含量 X_1 ,以质量百分数(%)表示,按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{mV_1/V} \times 100 = \frac{(m_1 - m_2)V \times 10^{-4}}{mV_1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——根据试样溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的钼质量,μg;

m_2 ——根据空白溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的钼质量,μg;

- m ——称取试样质量, g;
 V ——试验溶液的总体积, mL;
 V_1 ——测定时所取试验溶液的体积, mL。

4.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定的绝对差值应符合表 2 的要求。

表 2

铝含量, %	0.200~0.600	>0.06
绝对差值, %	≤ 0.04	0.08

4.3 硼含量测定 甲亚胺-H 酸分光光度法

本方法采用 GB/T 14540.2 的规定。

4.3.1 原理

试样经沸水提取,用 EDTA 掩蔽铁、铝、铜等干扰离子,当 pH 为 5 时,样品溶液中的硼离子与甲亚胺-H 酸生成黄色配合物,在波长 415 nm 处测量吸光度。

4.3.2 试剂和溶液

4.3.2.1 氢氧化钠:100 g/L 溶液。

4.3.2.2 氢氧化钠:20 g/L 溶液。

4.3.2.3 水杨醛。

4.3.2.4 无水乙醇。

4.3.2.5 硼酸:优级纯试剂。

4.3.2.6 盐酸:1+1 溶液。

4.3.2.7 盐酸:1+10 溶液。

4.3.2.8 硫酸:1+1 溶液。

4.3.2.9 乙酸铵缓冲溶液:pH=5.2。称取 250 g 乙酸铵,用水溶解,并稀释至 500 mL,在酸度计上用硫酸溶液(4.3.2.8),调节 pH 到 5.2。

4.3.2.10 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液:37.3 g/L。

4.3.2.11 抗坏血酸。

4.3.2.12 甲亚胺-H 酸:称取 18 g 甲亚胺-H 酸钠盐(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠盐)溶于 100 mL 水中,稍加热,使其完全溶解,必要时可过滤分离不溶物,在酸度计上,边搅拌边用氢氧化钠溶液(4.3.2.1)调节 pH 到 7.0,然后滴加盐酸溶液(4.3.2.6),调节 pH 至 1.5,加热到 60°C,边激烈搅拌边徐徐加入水杨醛(4.3.2.3)20 mL,继续保温搅拌 1 h,取出置于冷暗处,静置至少 24 h 以上,用大号布氏漏斗抽滤,收集橙红色沉淀,用无水乙醇(4.3.2.4)洗涤沉淀 5~6 次,然后将沉淀置于 100°C 干燥箱内,干燥 3 h,取出冷却后用玛瑙研钵研细,放在塑料器皿中,置于干燥箱内保存。

4.3.2.13 显色剂溶液:称取甲亚胺-H 酸(4.3.2.12)0.6 g 和抗坏血酸(4.3.2.11)2 g 于 100 mL 聚乙烯烧杯中,加水 30 mL,加热到 35~40°C 使其溶解,冷却后转移到 100 mL 石英容量瓶中,加水至刻度,混匀,用时现配。

4.3.2.14 硼标准储备溶液:1 mL 溶液含有 1 mg 硼。称取预先在浓硫酸干燥器内至少干燥 24 h 的硼酸(4.3.2.5)5.720 g,精确至 0.001 g,置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加水使之溶解,定量转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于聚乙烯瓶中。

4.3.2.15 硼标准溶液:1 mL 溶液含有 20 μg 硼。准确吸取硼标准储备溶液(4.3.2.14)2 mL 于 100 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,贮于聚乙烯瓶中,用时现配。

4.3.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

- a) 酸度计:带有玻璃电极和甘汞电极;
- b) 分光光度计:带有 1 cm 吸收池;
- c) 布氏漏斗;
- d) 石英容量瓶:100 mL。

4.3.4 分析步骤

4.3.4.1 试样溶液制备

称取 1~5 g 试样(预计试样中含硼量在 5~50 mg),精确到 0.001 g,置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加水 150 mL,盖上表面皿,煮沸 15 min,取下,冷却至室温,转移到 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤。弃去最初几毫升滤液后保留滤液,作为测定硼的试样溶液。

4.3.4.2 空白溶液制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.3.4.1 规定的步骤进行。

4.3.4.3 标准溶液系列制备及标准曲线绘制

用移液管依次吸取硼标准溶液(4.3.2.15)0.0,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 mL,分别置于 7 个 100 mL 聚乙烯烧杯中,加入 25 mL EDTA 溶液(4.3.2.10),在酸度计上,用氢氧化钠溶液(4.3.2.2)或盐酸溶液(4.3.2.7),调节 pH 至 5.0,加入 10 mL 乙酸铵缓冲溶液(4.3.2.9)和 10.0 mL 显色剂溶液(4.3.2.13),转移入 100 mL 石英容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,于室温下避光放置 3 h,接着用 1 cm 吸收池,于波长 415 nm 处,以标准系列的零溶液为参比溶液,在分光光度计上依次测量标准溶液系列的吸光度(显色溶液在暗处放置 3 h 后,还可稳定 2 h,测定应在此期间完成)。

以硼标准溶液中硼质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.3.4.4 试样溶液测定

吸取试样溶液(4.3.4.1)1.00~10.00 mL(预计试样溶液中含硼 20~200 μg),置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,接着按 4.3.4.3 中“加入 25 mL EDTA 溶液……”以下操作进行。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.3.5 分析结果的表述

硼(B)的含量 X_2 ,以质量百分数(%)表示,按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{mV/250} \times 100 = \frac{0.025(m_1 - m_2)}{mV} \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_1 ——根据试验溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的硼质量, μg ;

m_2 ——根据空白试验溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的硼质量, μg ;

m ——称取试样质量,g;

V ——测定时所取试样溶液的体积,mL。

4.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定的绝对差值应符合表 3 要求。

表 3

硼含量,%	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值,% \leq	0.025	0.050	0.100	0.20	0.30

4.4 锌的测定

本方法采用 GB/T 14540.4 的规定。

4.4.1 原子吸收光谱法(仲裁法)

4.4.1.1 原理

试样溶液中的锌在微酸性介质中,在空气-乙炔火焰中原子化,所产生的原子蒸气吸收从锌空心阴极灯射出的特征波长 213.9 nm 的光,吸光度大小与火焰中锌的基态原子浓度成正比。

4.4.1.2 试剂和溶液

4.4.1.2.1 盐酸。

4.4.1.2.2 盐酸:1+1 溶液。

4.4.1.2.3 硫酸。

4.4.1.2.4 释放剂溶液:称取 60.9 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶解于 300 mL 水和 420 mL 盐酸中,用水稀释到 1000 mL。

4.4.1.2.5 锌标准溶液:0.1 mg Zn/mL。称取 0.1250 g 氧化锌(ZnO ,基准试剂),精确至 0.0001 g,溶于 100 mL 水及 1 mL 硫酸中,转移至 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,贮于聚乙烯瓶中,此溶液 1 mL 含 0.1 mg 锌。

4.4.1.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 原子吸收分光光度计:附有空气-乙炔燃烧器,及锌空心阴极灯。

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.4.1.4 分析步骤

4.4.1.4.1 试样溶液制备

称取试样 1~5 g(预计试样中锌含量均不大于 200 mg),精确至 0.001 g,于 500 mL 容量瓶中,加水约 350 mL,在振荡器上充分振荡 30 min,加水至刻度,摇匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液,用作锌的测定。

4.4.1.4.2 空白溶液制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.4.1.4.1 规定的步骤进行。

4.4.1.4.3 标准溶液系列配制及标准曲线绘制

准确吸取锌标准溶液(4.4.1.2.5)0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL,分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,每个容量瓶中的锌的质量分别为 0,100,200,400,600,800,1000 μg ,分别加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)和 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4),用水稀释至刻度,混匀。在进行测定前,根据待测元素性质,对测定所用空心阴极灯类别、光谱带宽、灯电流、燃烧器高度、空气-乙炔流量比进行最佳条件选择,然后以零标准溶液为参比,在原子吸收分光光度计上,于波长 213.9 nm 处测量标准系列溶液锌的吸光度。以标准溶液中锌的质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.4.1.4.4 试样溶液的测定

吸取试样溶液(4.4.1.4.1)1.00~10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.2),用水定容,在原子吸收分光光度计上以零标准溶液为参比,于波长 213.9 nm 处测定试样溶液中锌的吸光度。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.4.1.5 分析结果的表述

锌(Zn)的含量 X_3 ,以质量百分数(%)表示,按式(4)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{mV/500} \times 10^{-6} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{mV} \times 0.05 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: m_1 ——从锌标准曲线上查到的试样溶液锌的质量, μg ;

m_0 ——从锌标准曲线上查到的空白溶液锌的质量, μg ;

m ——称取样品的质量,g;

V ——测定时所取试样溶液体积,mL。

4.4.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值应符合表 4 要求。

表 4

锌含量, %	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值, % ≤	0.030	0.060	0.120	0.200	0.300

4.4.2 双硫脲分光光度法

4.4.2.1 原理

试样经水提取后,在微酸性溶液中,锌与双硫脲反应生成酮式配合物,用四氯化碳萃取,所得溶液呈紫红色,在波长 530 nm 处,测量其吸光度。

4.4.2.2 试剂和溶液

4.4.2.2.1 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.4.2.2.2 盐酸:1+10 溶液。

4.4.2.2.3 氨水:1+800 溶液。

4.4.2.2.4 四氯化碳。

4.4.2.2.5 双硫脲 $[\text{CS}(\text{NH})_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 。

4.4.2.2.6 三水乙酸钠 $(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 。

4.4.2.2.7 冰乙酸。

4.4.2.2.8 氧化锌:基准试剂。

4.4.2.2.9 硫代硫酸钠溶液:250 g/L。

4.4.2.2.10 双硫脲四氯化碳溶液:称取 50 mg 双硫脲(4.4.2.2.5)于 125 mL 分液漏斗中,加入四氯化碳(4.4.2.2.4)约 100 mL,充分混匀,干过滤,滤液收集于 500 mL 分液漏斗中,加入氨水(4.4.2.2.3)约 400 mL,激烈摇动片刻后,静置,弃去四氯化碳相,再加入约 20 mL 四氯化碳(4.4.2.2.4)激烈摇动片刻后,静置分层,弃去四氯化碳相。重复此操作两次后,往水相中加入 100 mL 四氯化碳(4.4.2.2.4)和 9 mL 盐酸溶液(4.4.2.2.1),激烈摇动数分钟后,静置分层,弃去水相溶液,再用 400 mL 四氯化碳(4.4.2.2.4)稀释四氯化碳相。所得溶液置于棕色瓶中,贮藏于冷暗处。

4.4.2.2.11 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: $\text{pH}=4.7$ 。称取 136 g 三水乙酸钠(4.4.2.2.6),溶于 300 mL 水中,加入 57 mL 冰乙酸(4.4.2.2.7),用水稀释至 1000 mL。用少量双硫脲四氯化碳溶液(4.4.2.2.10)萃取除去杂质后,干过滤,保留滤液备用。

4.4.2.2.12 锌标准储备溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg 锌。配制方法同 4.4.1.2.5。

4.4.2.2.13 锌标准溶液:1 mL 溶液含有 1 μg 锌。准确吸取锌标准储备溶液(4.4.2.2.12)10 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时现配。

4.4.2.3 仪器和设备

常用实验仪器、设备和

a) 分光光度计:带有 1 cm 吸收池;

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.4.2.4 分析步骤

4.4.2.4.1 试样溶液制备

准确称取 1~5 g 试样(预计试样中含锌量在 30~50 mg),精确至 0.001 g,置于 500 mL 容量瓶中,加入约 350 mL 的水,在振荡器上充分振荡 0.5 h,加水至刻度,摇匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后保留滤液,作为测定锌的试液。

注

1 如试验溶液中含有乙二胺四乙酸钠盐对测定有影响时,则要预先准确地取一定量滤液,用少量的硫酸和硝酸分解,然后用氢氧化钠中和,供测定用。

2 如试验溶液中含有亚硝酸盐时,预先准确地取一定量滤液,在硝酸酸性溶液中煮沸后,再供测定用。

4.4.2.4.2 空白试验溶液的制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.4.2.4.1 规定的步骤进行。

4.4.2.4.3 标准溶液系列制备和标准曲线绘制

准确移取锌标准溶液(4.4.2.2.13)0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL,分别置于 7 个已预先加入 4 mL 盐酸(4.4.2.2.1)的 125 mL 分液漏斗中,并加水至 20 mL,再加 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.4.2.2.11)和 5 mL 硫代硫酸钠溶液(4.4.2.2.9),混匀后准确加入 10.0 mL 双硫脲四氯化碳溶液(4.4.2.2.4),然后剧烈摇动 3~4 min,静置后分离四氯化碳相,准确吸取此溶液 5.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,再加四氯化碳稀释至刻度,摇匀后静置 2 h,用 1 cm 吸收池,在波长 530 nm 处,以零标准溶液为参比溶液,在分光光度计上依次测量标准溶液系列的吸光度。以标准溶液中锌质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.4.2.4.4 试样溶液测定

准确移取 10.00 mL 试样溶液(4.4.2.4.1),于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,取稀释溶液 1~10.0 mL(预计试样溶液中锌含量在 1.00~10.00 μg 之间),以下操作按 4.4.2.4.3 中“置于已预先加入 4 mL 盐酸(4.4.2.2.1)……”进行。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.4.2.5 分析结果的表述

锌(Zn)的含量 X_4 ,以质量百分数(%)表示,按式(5)计算:

$$X_4 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m \times 10/500 \times V/100} \times 100 = \frac{0.5(m_1 - m_2)}{mV} \dots\dots\dots(5)$$

式中: m_1 ——根据试样溶液所测吸光度,从标准曲线上查得锌质量, μg ;

m_2 ——根据空白试验溶液所测吸光度,从标准曲线上查得锌质量, μg ;

m ——称取试样质量,g;

V ——比色时所分取试验溶液的体积,mL。

4.4.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值应符合表 5 要求。

表 5

锌含量,%	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00
绝对差值,% ≤	0.030	0.060	0.100	0.200

4.5 锰含量的测定

本方法采用 GB/T 14540.3 的规定。

4.5.1 原子吸收分光光度法(仲裁方法)

4.5.1.1 原理

试样溶液中的锰在微酸性介质中,在空气-乙炔火焰中原子化,所产生的原子蒸气吸收从锰空心阴极灯射出的特征波长 279.5 nm 的光,吸光度的大小与火焰中锰基态原子浓度成正比。

4.5.1.2 试剂和溶液

锰标准溶液:100 $\mu\text{g Mn/mL}$ 。称取 0.3080 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,高纯试剂),精确至 0.0001 g,用少量水溶解后,转移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液 1 mL 含 100 μg 锰。

4.5.1.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 原子吸收分光光度计:附有空气-乙炔燃烧器,及锰空心阴极灯;

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.5.1.4 分析步骤

4.5.1.4.1 试样溶液制备

称取试样 1~5 g(预计试样中锰含量均不大于 200 mg),精确至 0.001 g,于 500 mL 容量瓶中,加水约 350 mL,在振荡器上充分振荡 30 min,加水至刻度,摇匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液,用作锰的测定。

4.5.1.4.2 空白溶液制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.5.1.4.1 规定的步骤进行。

4.5.1.4.3 标准溶液系列配制及标准曲线绘制。

准确吸取锰标准溶液(4.5.1.2)0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL,分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,每个容量瓶中的锰的质量分别为 0,100,200,400,600,800,1000 μg ,分别加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4),用水稀释至刻度,混匀。在进行测定前,根据待测元素性质,对测定所用空心阴极灯类别、光谱带宽、灯电流、燃烧器高度、空气-乙炔流量比进行最佳条件选择,然后以零标准溶液为参比,在原子吸收分光光度计上,于波长 279.5 nm,处测量标准系列溶液锰的吸光度。以标准溶液中锰的质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.5.1.4.4 试样溶液的测定

吸取试样溶液(4.5.1.4.1)1.00~10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸溶液(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4),用水定容,在原子吸收分光光度计上以零标准溶液为参比,于波长 279.5 nm 处测定试样溶液中锰的吸光度。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.5.1.5 分析结果的表述

锰(Mn)的含量 X_5 ,以质量百分数(%)表示,按式(6)计算:

$$X_5 = \frac{m_1 - m_0}{mV/500} \times 10^{-6} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{mV} \times 0.05 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: m_1 ——从锰标准曲线上查到的试样溶液锰的质量, μg ;

m_0 ——从锰标准曲线上查到的空白溶液锰的质量, μg ;

m ——称取样品的质量,g;

V ——测定时所取试样溶液体积,mL。

4.5.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值应符合表 6 要求。

表 6

锰含量,%	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值,% \leq	0.030	0.060	0.120	0.200	0.300

4.5.2 高碘酸盐分光光度法

4.5.2.1 原理

试样经水提取后,在硫酸-磷酸介质中,用高碘酸盐将试样溶液中的二价锰氧化成紫红色的高锰酸根离子,在波长 526 nm 处测量其吸光度。

4.5.2.2 试剂和溶液

4.5.2.2.1 高碘酸钾。

4.5.2.2.2 盐酸。

4.5.2.2.3 硝酸。

4.5.2.2.4 硫酸:1+1 溶液。

4.5.2.2.5 高氯酸。

4.5.2.2.6 磷酸。

4.5.2.2.7 三酸混合液:在 500 mL 硝酸(4.5.2.2.3)中,依次加入 200 mL 高氯酸(4.5.2.2.5)和 100 mL 硫酸(4.5.2.2.4),混匀。

4.5.2.2.8 硫酸-磷酸混合溶液:在约 500 mL 水中依次加 100 mL 磷酸(4.5.2.2.6)和 250 mL 硫酸(4.5.2.2.4),冷却后稀释到 1000 mL。

4.5.2.3 仪器和设备

常用实验仪器、设备和

a) 分光光度计:带有 2 cm 吸收池;

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.5.2.4 分析步骤

4.5.2.4.1 试样溶液制备

按 4.5.1.4.1 条进行后,准确吸取 10.0 mL 试样溶液(预计试样溶液中锰含量约在 4 mg)于 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(4.5.2.2.3),置于电热板上加热,使烧杯中溶液蒸发到约 25 mL,冷却后加入三酸混合溶液(4.5.2.2.7)15 mL,加热到产生高氯酸白烟时,盖上表面皿,再加热约 10 min。放置冷却后,加水至溶液体积约 50 mL,加热煮沸 5 min,冷却后转移溶液到 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,干过滤。弃去最初几毫升滤液后保留滤液用作锰含量的测定。

4.5.2.4.2 空白溶液制备

除不加试样外,按 4.5.2.4.1 规定制备空白试验溶液。

4.5.2.4.3 标准溶液系列制备及标准曲线制作

依次移取锰标准溶液(4.5.1.2)0.00,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL,分别置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸-磷酸混合溶液(4.5.2.2.8),用水稀释至 80 mL,盖上表面皿,置于电热板上加热,接近沸点时,从电热板上取下,加入 0.3 g 高碘酸钾,在水浴中加热 0.5 h。放置冷却后,转移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,用 2 cm 吸收池,于波长 526 nm 处,以零标准溶液为参比溶液,在分光光度计上依次测量标准溶液的吸光度。

以标准溶液中锰质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.5.2.4.4 测定

用移液管移取 V mL 锰试验溶液(使锰含量在 100~800 μg)(4.5.1.4.1)于 250 mL 烧杯中,按 4.5.2.4.3 的“加入 20 mL 硫酸-磷酸混合溶液……”步骤操作,测定试样吸光度。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.5.2.5 分析结果的表述

锰(Mn)的含量 X_6 ,以质量百分数(%)表示,按式(7)计算:

$$X_6 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{mV/5000} \times 100 = \frac{0.5(m_1 - m_2)}{mV} \dots\dots\dots(7)$$

式中: m_1 ——根据比色测定时所取试样溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的锰质量,μg;

m_2 ——根据比色测定时所取空白溶液所测吸光度,从标准曲线上查得的锰质量,μg;

m ——称取试样的质量,g;

V ——比色测定时所取试样溶液的体积,mL。

4.5.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值应符合表 7 要求。

表 7

锰含量,%	0.200~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值,% ≤	0.05	0.200	0.300	0.400

4.6 铁的测定

4.6.1 原子吸收分光光度法(仲裁法)

4.6.1.1 原理

试样溶液中的铁在微酸性介质中,在空气-乙炔火焰中原子化,所产生的原子蒸气吸收从铁空心阴极灯射出的特征波长 248.3 nm 的光,吸光度的大小与火焰中铁基态原子浓度成正比。

4.6.1.2 试剂和溶液

铁标准溶液:100 μg/mL。准确称取 0.863 g 硫酸铁铵,精确至 0.0001 g,溶于 20 mL 水中,加入 10 mL 硫酸,定量转移到 1000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。

4.6.1.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 原子吸收分光光度计:附有空气-乙炔燃烧器,及铁空心阴极灯;

b) 振荡器:35~40 r/min 上下旋转式振荡器,或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.6.1.4 分析步骤

4.6.1.4.1 试样溶液制备

称取试样 1~5 g(预计试样中铁含量均不大于 200 mg),精确至 0.001 g,于 500 mL 容量瓶中,加水约 350 mL,在振荡器上充分振荡 30 min,加水至刻度,摇匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液,用作铁的测定。

4.6.1.4.2 空白溶液制备

空白试验溶液除不加试样外,用相同试剂溶液,按 4.6.1.4.1 进行。

4.6.1.4.3 标准溶液系列配制及标准曲线绘制

准确吸取铁标准溶液(4.6.1.2)0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,每个容量瓶中的铁的质量分别为 0,100,200,400,600,800,1000 μg,分别加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)和 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4),用水稀释至刻度,混匀。在进行测定前,根据待测元素性质,对测定所用空心阴极灯类别、光谱带宽、灯电流、燃烧器高度、空气-乙炔流量比进行最佳条件选择,然后以零标准溶液为参比,在原子吸收分光光度计上,于波长 248.3 nm 处测量标准系列溶液铁的吸光度。以标准溶液中铁的质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.6.1.4.4 试样溶液的测定

吸取试样溶液(4.6.1.4.1)1.00~10.00 mL(其铁含量在标准曲线的铁含量范围内)于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4),用水定容,在原子吸收分光光度计上以零标准溶液为参比,于波长 248.3 nm 处测定试样溶液中铁的吸光度。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.6.1.5 分析结果的表述

铁(Fe)的含量 X_7 ,以质量百分数(%)表示,按式(8)计算:

$$X_7 = \frac{m_1 - m_0}{mV/500} \times 10^{-6} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{mV} \times 0.05 \dots\dots\dots(8)$$

式中: m_1 ——从铁标准曲线上查到的试样溶液铁的质量,μg;

m_0 ——从铁标准曲线上查到的空白溶液铁的质量,μg;

m ——称取样品的质量,g;

V ——测定时所取试样溶液体积,mL。

4.6.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对值差应符合表 8 要求。

表 8

铁含量, %	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值, % ≤	0.030	0.060	0.120	0.200	0.300

4.6.2 邻菲罗啉分光光度法

本方法采用 GB/T 3049 的规定。

4.6.2.1 原理

试样经水提取后,用抗坏血酸将三价铁还原成二价铁,在 pH 值 2~9 范围内,二价铁与邻菲罗啉反应生成橙红色的配合物,在 510 nm 波长处,测定溶液的吸光度。

4.6.2.2 试剂和溶液

4.6.2.2.1 盐酸:1+1 溶液。

4.6.2.2.2 氨水:1+9 溶液。

4.6.2.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH 值为 4.5。

4.6.2.2.4 硫酸。

4.6.2.2.5 抗坏血酸:2%溶液,使用时配制。

4.6.2.2.6 邻菲罗啉显色剂:0.2%溶液。该溶液应避光保存,仅能使用无色溶液。

4.6.2.2.7 铁标准储备液:0.100 mg/mL。准确称取 0.863 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,精确至 0.001 g,加水 100 mL,加入 10 mL 硫酸(4.6.2.2.4),加热溶解,定量转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 0.100 mg 铁。

4.6.2.2.8 铁标准溶液:0.010 mg/mL。准确吸取 10 mL 铁标准储备液(4.6.2.2.7)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。使用时配制。

4.6.2.3 仪器设备

常用实验室仪器、设备和

a) 分光光度计:带有 3 cm 光路长度的吸收池;

b) pH 试纸或 pH 计。

4.6.2.4 分析步骤

4.6.2.4.1 标准溶液系列配制及标准曲线绘制

分别吸取 0.010 mg/mL 铁标准溶液(4.6.2.2.8)0.0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 mL 于 6 个 100 mL 烧杯中,加水至约 60 mL 中。用盐酸(4.6.2.2.1)或氨水(4.6.2.2.2)调节溶液 pH 约为 2(用精密 pH 试纸或 pH 计检验),加 2.5 mL 抗坏血酸溶液(4.6.2.2.5),10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.6.2.2.3),5 mL 邻菲罗啉显色剂(4.6.2.2.6),混匀,用水定容,半小时后在分光光度计上,用 1 cm 吸收池于波长 510 nm 处,以零标准溶液为参比溶液,依次测定标准溶液系列的吸光度,以标准溶液中铁的质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.6.2.4.2 试样溶液测定

移取试样溶液(4.6.1.4.1)2.0~10.0 mL(预计试样中铁的含量在 10~100 μg 之间),置于 100 mL 烧杯中,接着按 4.6.2.4.1 中“加水至约 60 mL……”开始到“以零标准溶液为参比”为止,测定试样溶液的吸光度。

同时按 4.6.2.4.2 规定的步骤进行空白试验。

4.6.2.5 分析结果的表述

铁(Fe)的含量 X_8 ,以质量百分数(%)表示,按式(9)计算:

$$X_8 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{mV/500} \times 100 = \frac{0.05 \times (m_1 - m_0)}{mV} \dots\dots\dots(9)$$

注:选择零标准溶液定量加入盐酸(4.6.2.2.1)使 pH 值至 3~5 之间,记录盐酸用量,在标准溶液系列加入等量盐酸(4.6.2.2.1)。

式中： m_1 ——从标准曲线查得试样溶液铁质量， μg ；

m_0 ——从标准曲线查得空白溶液铁质量， μg ；

m ——称取试样质量， g ；

V ——比色时所取试样体积， mL 。

4.6.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值应符合表 9 要求。

表 9

铁含量，%	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00
绝对差值，% ≤	0.050	0.100	0.200	0.300

4.7 铜的测定

4.7.1 原子吸收光谱法(仲裁方法)

4.7.1.1 原理

试样溶液中的铜在微酸性介质中，在空气-乙炔火焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从铜空心阴极灯射出的特征波长 324.7 nm 的光，吸光度的大小与火焰铜基态原子浓度成正比。

4.7.1.2 试剂和溶液

4.7.1.2.1 硫酸溶液：0.5 mol/L。

4.7.1.2.2 铜标准储备溶液：1 mg/mL。准确称取 3.928 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，二级)，精确至 0.0001 g，溶于硫酸溶液(4.7.1.2.1)中，将溶液移入 1 L 容量瓶中，用硫酸溶液(4.7.1.2.1)稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中，此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。

4.7.1.2.3 铜标准溶液：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确吸取铜标准储备液(4.7.1.2.2)10 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

4.7.1.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

a) 原子吸收分光光度计：附有空气-乙炔燃烧器，及铜空心阴极灯；

b) 振荡器：35~40 r/min 上下旋转式振荡器，或其他相同效果的水平往复式振荡器。

4.7.1.4 分析步骤

4.7.1.4.1 试样溶液制备

称取试样 1~5 g(预计试样中的铜含量均不大于 200 mg)，精确至 0.001 g，于 500 mL 容量瓶中，加水约 350 mL，在振荡器上充分振荡 30 min，加水至刻度，摇匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液后，保留滤液，用作铜的测定。

4.7.1.4.2 空白试验溶液制备

空白试验溶液除不加试样外，用相同试剂溶液，按 4.7.1.4.1 规定的步骤进行。

4.7.1.4.3 标准溶液系列配制及标准曲线绘制

准确吸取铜标准溶液(4.7.1.2.3)0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中，每个容量瓶中的铜的质量分别为 0, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 μg ，分别加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4)，用水稀释至刻度，混匀。在进行测定前，根据待测元素性质，对测定所用空心阴极灯类别、光谱带宽、灯电流、燃烧器高度、空气-乙炔流量比进行最佳条件选择，然后以零标准溶液为参比，在原子吸收分光光度计上，于波长 324.7 nm 处测量标准系列溶液铜的吸光度。以标准溶液中铜的质量(μg)为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

4.7.1.4.4 试样溶液的测定

吸取试样溶液(4.7.1.4.1)1.00~10.00 mL(使铜含量在铜标准曲线的含量范围内)于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 盐酸(4.4.1.2.2)及 10 mL 释放剂溶液(4.4.1.2.4)，用水定容，在原子吸收分光光

度计上以零标准溶液为参比,于波长 324.7 nm 处测定试样溶液中铜的吸光度。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.7.1.5 分析结果的表述

铜(Cu)的含量 X_9 ,以质量百分数(%)表示,按式(10)计算:

$$X_9 = \frac{m_1 - m_0}{mV/500} \times 10^{-6} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{mV} \times 0.05 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: m_1 ——从铜标准曲线上查到的试样溶液铜的质量,μg;

m_0 ——从铜标准曲线上查到的空白溶液铜的质量,μg;

m ——称取样品的质量,g;

V ——测定时所取试样溶液体积,mL。

4.7.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值应符合表 10 要求。

表 10

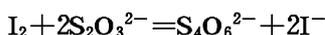
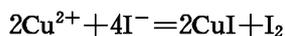
铜含量,%	0.200~0.500	>0.500~1.00	>1.00~3.00	>3.00~5.00	>5.00
绝对差值,% ≤	0.030	0.060	0.120	0.200	0.300

4.7.2 容量滴定法

本方法采用 GB 437 的规定。

4.7.2.1 原理

试样用水溶解,在微酸性条件下,加入适量的碘化钾与二价铜作用,析出等当量碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,从消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,计算试样中铜含量,其离子反应方程式如下:



4.7.2.2 试剂和溶液

4.7.2.2.1 碘化钾。

4.7.2.2.2 硝酸。

4.7.2.2.3 氟化钠:饱和溶液。

4.7.2.2.4 冰乙酸。

4.7.2.2.5 冰乙酸-乙酸溶液:36%(V/V)。

4.7.2.2.6 碳酸钠溶液:饱和溶液。

4.7.2.2.7 淀粉溶液:5 g/L 溶液。

4.7.2.2.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05 \text{ mol/L}$,应根据铜含量的大小来配制该标准溶液的相应浓度。

4.7.2.3 分析步骤

称取试样约 2 g(精确至 0.0001 g)于 250 mL 碘量瓶中,加 100 mL 水溶解,加 3 滴硝酸(4.7.2.2.2),煮沸,冷却,逐滴加入碳酸钠溶液(4.7.2.2.6),直至有微量沉淀出现为止,然后加入 4 mL 冰乙酸(4.7.2.2.4),使溶液呈微酸性,加 10 mL 氟化钠溶液(4.7.2.2.3),5 g 碘化钾(4.7.2.2.1),用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.7.2.2.8)滴定,直至溶液呈淡黄色,加 3 mL 淀粉溶液(4.7.2.2.7),继续滴定至蓝色消失即为终点。

按照上述步骤同时进行空白试验。

4.7.2.4 分析结果的表述

铜(Cu)的含量 X_{10} ,以质量百分数(%)表示,按式(11)计算:

$$X_{10} = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.063\ 54}{m} \times 10^{-6} \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

式中：*c*——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度 mol/L；
*V*₁——滴定试样时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 mL；
*V*₀——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 mL；
m——试样的质量，g；

0.063 54——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [*c*(Na₂S₂O₃)=1.000 mol/L] 相当的以克表示的铜质量。

4.7.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值应符合表 11 要求。

表 11

铜含量，%	0.200~0.500	>0.05~1.00	>1.00~3.00	>3.00
绝对差值，% ≤	0.050	0.100	0.200	0.300

4.8 水不溶物含量测定 重量法

本方法采用 GB/T 9738 的规定。

4.8.1 原理

试样用滤坩过滤，干燥，称重，计算水不溶物含量。

4.8.2 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

- a) 玻璃滤坩：4 号玻璃滤坩，孔径为 5~15 μm；
- b) 减压吸滤装置；
- c) 干燥箱：温度可保持在 105~110℃。

4.8.3 分析步骤

称取试样 5.00 g，精确到 0.001 g，用已在 105~110℃ 下恒重的玻璃滤坩抽滤，将玻璃滤坩与水不溶物置于 105~110℃ 干燥箱内干燥至恒重。

4.8.4 分析结果的表述

水不溶物的含量 *X*₁₁，以质量百分数(%)表示，按式(12)计算：

$$X_{11} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots(12)$$

式中：*m*₂——玻璃滤坩加水不溶物质量，g；
*m*₁——玻璃滤坩质量，g；
m——所取样品的质量，g。

4.9 pH 值的测定 电位测定法

4.9.1 原理

使用带有玻璃电极与甘汞电极的酸度计，直接测定氨基酸叶面肥料的 pH 值。

4.9.2 试剂和溶液

4.9.2.1 苯二甲酸氢钾缓冲溶液：*c*(C₈H₅O₄K)=0.05 mol/L。称取 10.21 g 于 110℃ 下干燥 1 h 的苯二甲酸氢钾，溶于水并转移到 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液贮存在密闭容器内，在 25℃ 下 pH 值为 4.01。

4.9.2.2 硼砂缓冲溶液：称取 3.80 g 硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)溶于无二氧化碳的冷水中，定容至 1 L。此溶液在 25℃ 下 pH 值为 9.18。此溶液的 pH 易于变化，应注意保存。

4.9.3 仪器和设备

常用实验室仪器、设备和

酸度计:带有玻璃电极和甘汞电极,灵敏度为 0.1 pH 单位。

4.9.4 分析步骤

4.9.4.1 酸度计的校正

用缓冲溶液 4.9.2.1 和 4.9.2.2,按酸度计使用说明书校正酸度计。

4.9.4.2 试样溶液 pH 值的测定

将酸度计的两支电极直接插入试样中,在与校正时相同的条件下进行测量。

4.9.5 分析结果的表述

试样溶液的 pH 值,以 pH 表示。

4.10 有害元素的测定

4.10.1 试样溶液的制备

本方法采用 GB/T 14539.1 的规定。

4.10.2 砷的测定

本方法采用 GB/T 14539.2 的规定。

4.10.3 镉的测定

本方法采用 GB/T 14539.3 的规定。

4.10.4 铅的测定

本方法采用 GB/T 14539.4 的规定。

5 检验规则

5.1 含氨基酸叶面肥料应由生产厂的质量监督检验部门进行检验,生产厂应保证所有出厂的产品符合本标准的要求。每批出厂的产品应附有质量证明书,其内容包括:生产厂名称、产品名称、批号、产品净重、产品质量、生产日期及本标准号。

5.2 使用单位有权按本标准规定的检验规则和检验方法对所收到的含氨基酸叶面肥料进行检验,检验其指标是否符合本标准要求。

5.3 含氨基酸叶面肥料按批检验,以一次化学水解或发酵,同一包装规格或同一时间发往同一用户相同质量的产品为一批。

5.4 按 GB/T 6678—86 中 6.6 规定确定采样单元数。液体采样按 GB/T 6680—86 中 2.1.1 规定进行。

5.5 将抽取的样品平放,从最长对角线随机抽取若干箱,再从每箱中按上中下随机抽三瓶或袋,将样品混匀(样品总量大于 200 g),取 200 g 样品分装于两个洁净、干燥的具有磨口塞的广口瓶或聚乙烯瓶中,粘贴标签,注明生产厂名称、产品名称、批号、取样日期、取样人姓名。一瓶作产品检验用,一瓶密封保存 2 个月备查。

5.6 如果检验结果有一项指标不符合本标准时,应重新从两倍量袋或瓶中采取含氨基酸叶面肥料样品进行复验。重新检验的结果有一项不符合本标准要求时,则整批含氨基酸叶面肥料判为不合格品。

5.7 如供需双方对产品质量发生异议,需要仲裁时,按“中华人民共和国产品质量法”执行。

6 包装、标志、贮存、运输

6.1 含氨基酸叶面肥料采用瓶装或袋装。分 100 g、250 g 和 500 g 三种包装,每瓶(袋)质量相对误差不超过±1%,整批单包装的质量不少于 100 g、250 g 或 500 g。

6.2 含氨基酸叶面肥料包装上应印有下列标志:产品名称、商标、氨基酸含量、微量元素名称及含量、每袋或瓶净重、本标准号、登记号、批号、生产厂名称、厂址,每瓶(袋)包装上应附使用说明。

6.3 外包装要求按 GB 8569 执行或参照 GB 3796 的规定。

6.4 含氨基酸叶面肥料贮存于阴凉干燥处。在运输过程中应防压、防晒、防渗、防破裂。