



中华人民共和国国家标准

GB/T 34765—XXXX
代替 GB/T 34765—2017

肥料和土壤调理剂 黄腐酸含量及碳系数的 测定方法

Fertilizers and soil conditioner — Determination of fulvic acid content and carbon coefficient

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2023-03-18)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照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。

本文件代替GB/T 34765—2017《矿物源黄腐酸含量的测定》，与GB/T 34765—2017相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 标准名称修改为：肥料和土壤调理剂 黄腐酸含量及碳系数的测定方法；
- 修改了黄腐酸含量的测定方法（见8.1, 2017版第4章）；
- 增加了黄腐酸碳系数的测定方法（见8.2）；
- 修改黄腐酸含量“以碳含量计”为“以质量分数计”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件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。

本文件起草单位：XXXXX。

本文件主要起草人：XXXXXXXX。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2017年首次发布为GB/T 34765—2017，本次为第一次修订。

肥料和土壤调理剂 黄腐酸含量及碳系数的测定方法

1 范围

本文件规定了矿物源黄腐酸含量及碳系数的测定方法。

本文件适用于肥料和土壤调理剂中矿物源黄腐酸含量及碳系数的测定。

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 6274 肥料和土壤调理剂 术语

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 38072—2019 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

3 术语和定义

GB/T 6274、GB/T 38072—2019界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

黄腐酸 humic substances

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。

[来源：GB/T 38072—2019，2.1.2]

3.2

矿物源黄腐酸 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。

[来源：GB/T 38072—2019，2.1.3]

3.3

黄腐酸碳系数 fulvic acid carbon coefficient

黄腐酸产品中黄腐酸碳含量占黄腐酸质量的比值。

注：黄腐酸碳系数是容量法测定黄腐酸含量的主要参数。

[来源：GB/T 38072—2019，2.3.2.1]

4 原理

4.1 黄腐酸含量：样品经水抽提后，过滤去除不溶物，用硫酸铝沉淀黄腐酸，得到黄腐酸铝不溶物，用水洗涤，干燥称重、灼烧，计算黄腐酸的质量分数。

4.2 黄腐酸碳系数：称取不同矿物源原料类型制取的黄腐酸钾，用水提取试样中的黄腐酸，再用酸沉淀腐植酸，溶于酸溶液中的上部清液即为黄腐酸溶液，然后在强酸条件下，用重铬酸钾将黄腐酸中的碳氧化成二氧化碳，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的消耗量计算黄腐酸碳的含量。同时按照 4.1 测定黄腐酸钾中黄腐酸含量，用黄腐酸碳除以黄腐酸含量即为黄腐酸碳系数。

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 除非另有说明，本文件中所用试剂均为分析纯，所用水应符合 GB/T 6682 中三级水，所用试剂、溶液及标准溶液的配制均按 HG/T 2843 规定制备。

5.2 硫酸： $\rho=1.84$ g/mL。

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

量取110 mL硫酸（5.2），将硫酸沿烧杯壁缓慢加入水中，并不断搅拌，冷却室温后定容至1 000 mL。

5.4 硫酸溶液：pH=1.0。

吸取2.72 mL硫酸（5.2），放入烧杯，缓慢加水稀释，冷却后，倒入1 000 mL容量瓶中，稀释至刻度。

5.5 氢氧化钠溶液： $w(\text{NaOH})=10$ g/L。

称取10 g氢氧化钠溶于适量水中，然后转移至1 000 mL的容量瓶中，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。

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

称取50 g磷酸三钠于烧杯中，加水溶解，然后转移至1 000 mL的容量瓶中，定容至刻度，摇匀，储存于塑料瓶中。

5.7 硫酸铝溶液： $c[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]=1.0$ mol/L。

准确称取 666.43 g $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 于 1 L 的烧杯中，加入 10 mL 的稀硫酸（5.4），再加水溶解使溶液体积达到约 800 mL 之后放电炉加热，以使硫酸铝完全溶解，冷却至室温后转移至 1 L 的容量瓶中，加水定容至 1 L，用定性滤纸过滤后使用。

注：特别注意的是，溶解硫酸铝前要加入稀硫酸，以防止硫酸铝水解。

5.8 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1$ mol/L。

将基准重铬酸钾于130 °C烘干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，用水定容至刻度，摇匀。

5.9 重铬酸钾溶液：c (1/6K₂Cr₂O₇)=0.4 mol/L。

称取重铬酸钾20 g溶于600 mL~800 mL水的烧杯中（必要时可加热），然后转移至1 000 mL的容量瓶中，加水定容至刻度，贮于试剂瓶中备用。

5.10 10 % 氯化钡溶液。

称取10.0 g氯化钡（分析纯）加入到90 mL水，搅拌均匀，放在试剂瓶中备用。

5.11 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。

5.12 硫酸亚铁铵标准溶液：c [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]=0.1 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（5.2），用水定容至1 000 mL，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。

溶液的浓度按下述方法标定：准确吸取25.0 mL重铬酸钾标准溶液（5.8）于250 mL锥形瓶中，加入70 mL~80 mL水并小心加入10 mL浓硫酸（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亮绿色，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：

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

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）。

6 仪器、设备

6.1 通常实验室仪器。

6.2 分析天平：感量 0.000 1 g。

6.3 pH 计：精度 0.01。

6.4 可调电炉：功率适用范围在 0~2 000 W。

6.5 数显恒温水浴（油浴）锅：四孔或四孔以上，控温精度（100±2）℃。

6.6 箱式电阻炉：温度控制范围（室温~1 000 ℃，精度±1 ℃），炉膛设有排气口；

6.7 恒温干燥箱：温度控制范围（室温~200 ℃，精度±2 ℃）；

6.8 离心机：最低转速 4 000 r/min，离心杯容积大于 250 mL。

6.9 马弗炉：控温精度（815±10）℃。

6.10 定量滤纸（快速）：灰分不大于 0.01 %。

6.11 圆柱形瓷坩埚：50 mL。

7 样品

7.1 固体产品按 GB/T 6679 规定采样后（含量低的产品，首批取样量适当增加），将其粉碎（研磨）至全部通过 0.2 mm 试验筛（如样品潮湿或很难粉碎，可研磨至全部通过 0.5 mm 试验筛），试样经多次缩分，取出约 200 g，置于干燥样品瓶中，备用。

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

8 试验步骤

8.1 黄腐酸含量的测定 硫酸铝沉淀重量法

8.1.1 称样、溶解

称取 7.1 或 7.2 中的试样 A（黄腐酸含量大于 5%）0.2 g~0.5 g（m，称准到 0.000 1 g）于 500 mL 锥形瓶中用 150 mL 水溶解，摇动使样品润湿；称取 7.1 或 7.2 中的试样 B（黄腐酸含量小于 5%）10 g（m，称准到 0.000 1 g）用 30 mL 水溶解，摇动使样品润湿。

8.1.2 抽提

在锥形瓶口盖一小漏斗，置于 (100 ± 1) °C 的水浴中（温度达不到时，加适量甘油调节），加热抽提 2 h，每隔 30 min 摇动一次，使样品均匀抽提。

8.1.3 过滤

取出锥形瓶，冷却到室温，用硫酸溶液（5.2）调整 pH 为 1.0，保持 10 分钟，然后用中速定性滤纸过滤抽提液（含量高的样品，必要时也可借助离心机离心之后再用中速定性滤纸过滤）于另一与抽提时同体积锥形瓶中，并用少量水多次冲洗滤纸，直至收集样品 A 滤液体积达到约 300 mL（或样品 B 滤液体积达到 150 mL 左右）。

8.1.4 沉淀

向滤液中加入 15 mL 硫酸铝溶液（5.7），然后在 $(40 \sim 50)$ °C 水浴中水浴 30 min，均每隔 5 min~6 min 摇动一次，冷却至室温，加入 50 mL 水使黄腐酸铝絮凝沉淀，将絮凝沉淀过滤收集到已于恒温干燥箱烘干至恒重的快速定量滤纸（ m_1 ）上，用水洗涤絮凝沉淀物直至滤液中无硫酸根离子（即无游离的铝离子，用 10% BaCl₂ 验证）。

8.1.5 烘干恒重

将絮凝沉淀物连同滤纸放入事先已于 (815 ± 20) °C 恒重过的坩埚内，移入 (105 ± 2) °C 恒温干燥箱进行干燥 4 h，称重，然后继续烘干 1 h 再次称重，直至恒重后，得到坩埚、滤纸和絮凝沉淀物的质量（ m_2 ）。

8.1.6 灼烧灰分

将上述絮凝不溶物连同定量滤纸一起转入已于 (815 ± 20) °C 恒重过的坩埚里，置于箱式电阻炉中。炉门留有 15 mm~20 mm 缝隙。从室温升至 $(250 \sim 300)$ °C 缓慢灰化，灰化后关闭炉门，再升温至 500 °C，炭化 0.5 h，继续升温至 (815 ± 20) °C 下灼烧 1 h。从箱式电阻炉中取出坩埚，在空气中冷却 5 min，再

放入干燥器中冷却至室温（约20 min），称量（ m_3 ）。进行检查性灼烧，直至连续两次称量的差值不大于0.001 0 g，或者质量开始增加时为止，在后一种情况下，用质量增加前的质量为计算依据。

8.2 黄腐酸碳系数的测定

8.2.1 黄腐酸碳含量（FA-C）的测定

8.2.1.1 提取

称取经7.1或7.2制备的不同原料类型的固体黄腐酸钾试料0.2 g~0.5 g（ m ，精确至0.000 1 g），或称取液体黄腐酸钾试料2.0 g~5.0 g（ m ，精确至0.000 1 g），放入250 mL锥形瓶中，加水100 mL。于瓶口插一小玻璃漏斗，置于沸水浴中浸提，每隔10 min摇动一次，0.5 h后取出，冷却至室温，全部转移到250 mL容量瓶中，定容后摇匀（ V_1 ）。取200 mL倒入250 mL离心杯中，进行离心，离心转速控制在4 000 r/min，离心20 min，上清液倾倒入干燥烧杯中待用。

8.2.1.2 待测液的制备

准确移取100.00 mL（ V_2 ）试液并转移到250 mL离心杯中，用硫酸溶液（5.3）调节试液pH至1.0，使腐植酸沉淀，进行离心，离心转速控制在4 000 r/min，离心20 min。上清液倾倒入250 mL容量瓶中，用pH=1.0的硫酸溶液将离心杯中沉淀洗入带有中速定性滤纸的漏斗中，洗涤沉淀3~4次，直至流出液呈无色。用水定容至250 mL（ V_3 ），摇匀，备用。

8.2.1.3 氧化

移取8.2.1.2的待测液10.00 mL（ V_4 ）于250 mL锥形瓶中，分别加入5.0 mL重铬酸钾溶液，缓慢加入15 mL硫酸，于沸水浴中加热氧化30 min。

8.2.1.4 滴定

将氧化后的溶液从水浴中取下，冷却至室温，加入70 mL水，3滴邻菲罗啉-硫酸亚铁铵混合指示剂，用0.1 mol/L硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，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_5 ）。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。

8.2.1.5 空白试验

除不加试料外，准确移取与 V_4 等体积的10.0 mL空白液于锥形瓶中，按照（8.2.1.3~8.2.1.5）步骤进行空白试验。两次空白试验的滴定绝对差值不大于0.05 mL时，取其平均值用于计算（空白和试样在同一批次进行氧化）。

8.2.2 黄腐酸含量的测定

按8.1.1的方法测定，按9.1的公式计算。

8.2.3 黄腐酸碳系数的计算

按9.3的公式计算黄腐酸碳系数。

9 试验数据处理

9.1 试样中黄腐酸含量 (FA)，数值以 % 表示，按公式 (2) 计算。

$$FA = \frac{(m_2 - m_3) - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- m_2 —— 恒重坩埚+滤纸+黄腐酸干燥的质量的数值，单位为克 (g)；
- m_3 —— 恒重坩埚+干燥黄腐酸灼烧残渣的质量的数值，单位为克 (g)；
- m_1 —— 收集絮凝沉淀的恒重快速定量滤纸的质量的数值，单位为克 (g)；
- m —— 试样质量的数值，单位为克 (g)。

计算结果表示到小数点后 2 位。取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

9.2 试样中黄腐酸碳含量 (FA-C)，数值以 % 表示，按公式 (3) 计算。

$$FA - C = \frac{0.003 \times (V_0 - V_5) \times c(Fe^{2+})}{m} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{V_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- 0.003——与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当的碳含量，单位为克 (g)；
- V_0 ——空白试验时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_1 ——8.2.1.1 待测液定容体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_2 ——8.2.1.2 中移取 8.2.1.1 待测液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_3 ——8.2.1.2 中黄腐酸待测液的定容体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_4 ——8.2.1.3 中移取待测液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- V_5 ——8.2.1.4 滴定时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- $c(Fe^{2+})$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；
- m ——8.2.1.1 固体试料或液体试料的质量的数值，单位为克 (g)。

计算结果表示到小数点后 2 位。取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

9.3 黄腐酸碳系数 K，按公式 (4) 计算。

$$K = \frac{FA-C}{FA} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- FA-C —— 试样中黄腐酸酸碳的质量分数，以 % 表示；
- FA_d —— 试样中黄腐酸的质量分数，以 % 表示。

10 精密度

10.1 黄腐酸含量的测定结果应符合表 1 的要求。

表1

| 黄腐酸含量 FA/% | 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/% |
|-------------|---------------|------------------|
| FA < 5 | ≤ 0.5 | ≤ 0.8 |
| 5 ≤ FA < 25 | ≤ 1.0 | ≤ 2.0 |
| FA ≥ 25 | ≤ 2.0 | ≤ 3.0 |

10.2 黄腐酸碳系数平行测定结果的绝对差值不大于 0.05；不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.10。
