



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)

(送审稿)

(本草案完成时间：2023-12-18)

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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；
- 扩大了适用范围，由适用于“矿物源黄腐酸含量”扩大到“黄腐酸含量”的测定；
- 修改了黄腐酸含量的测定方法（见第8章，2017年版第4章）；
- 增加了黄腐酸碳系数的测定方法（见附录A）；
- 修改了计算公式“以黄腐酸的碳质量分数”为“以黄腐酸质量分数计”（见第8章，2017年版第5章）；
- 删除了氯离子含量的测定（见2017年版附录A）。

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：XXXXXXXXX。

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 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

HG/T 5938-2021 腐植酸肥料中氯离子含量的测定 自动电位滴定法

3 术语和定义

GB/T 6274、GB/T 38072界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

用碱性溶剂提取黄腐酸原料，用水提取矿物源黄腐酸含量大于5 %的肥料或生物质黄腐酸肥料；用透析膜透析矿物源黄腐酸含量小于5 %的肥料，制备提取液。将制备提取液酸化分离腐植酸，滤液在强酸条件下，用重铬酸钾氧化黄腐酸，过量的重铬酸钾用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，根据硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量和黄腐酸碳系数计算黄腐酸含量。

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 一般规定：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： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。

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： $\text{pH}=1.0$ 。

吸取2.72 mL硫酸溶液（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： $w(\text{NaOH}) = 10 \text{ g/L}$ 。

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

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 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 °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。

5.8 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。

5.9 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。

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

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（5.7）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）。

5.11 透析膜/透析袋：规格 MD44，截留分子量 MD1000。

6 仪器、设备

- 6.1 通常实验室仪器。
- 6.2 pH计：精度0.01。
- 6.3 可调电炉：功率适用范围在0~2 000 W。
- 6.4 数显恒温水浴（油浴）锅：四孔或四孔以上，控温精度 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 箱式电阻炉：温度控制范围（室温~1 000 $^\circ\text{C}$ ，精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ），炉膛设有排气口；
- 6.6 恒温干燥箱：温度控制范围（室温~200 $^\circ\text{C}$ ，精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ ）；
- 6.7 离心机：最低转速4 000 r/min，离心杯容积大于250 mL。
- 6.8 马弗炉：控温精度 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。
- 6.9 定量滤纸（快速）：灰分不大于0.01 %。
- 6.10 圆柱形瓷坩埚：50mL。

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 矿物源黄腐酸含量（>5%）或生物质黄腐酸含量的测定

8.1.1 提取

固体试样称取0.2 g~0.5 g或液体试样5.0 g（m，精确至0.000 1 g）于250 mL锥形瓶中，固体试样加入氢氧化钠溶液70 mL；液体试样加水70 mL。摇动锥形瓶使试样润湿，并于锥形瓶口加小漏斗，置于98 $^\circ\text{C}$ ~100 $^\circ\text{C}$ 的沸水浴（或油浴）中加热浸提30 min（期间摇动3~4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。

8.1.2 酸化分离腐植酸

向滤液中滴加适量硫酸，再加入硫酸溶液调节pH（矿物源黄腐酸调pH至1.0，生物质黄腐酸调pH至1.5），搅拌均匀，沉淀腐植酸。静置30 min后用中速滤纸干过滤，用约100 mL pH为1.0的硫酸溶液洗涤沉淀，洗涤次数不低于5次，合并滤液，定容至250 mL（ V_1 ），备用。

8.1.3 去除金属离子

取50 mL (V_2) 酸化后的定容滤液 (8.1.3) 加磷酸三钠溶液7.5 mL, 静置30 min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100 mL (V_3), 备用。

8.1.4 氯离子含量测定

从8.1.3得到的定容溶液中准确吸取溶液5 mL于自动电位滴定杯中, 加入适量的水, 使液面浸没电极, 按HG/T 5938的规定进行氯离子的测定。

8.1.5 氧化

从8.1.3得到的定容溶液中准确吸取溶液5 mL (V_4) 于300 mL锥形瓶中, 加入重铬酸钾溶液 (5.8) 5 mL, 随后缓慢加入浓硫酸15 mL, 置于98 °C~100 °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。

8.1.6 滴定

向8.1.5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_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。

8.1.7 空白试验

准确移取与 V_4 等体积的5 mL空白液于锥形瓶中按照 (8.1.5~8.1.6) 步骤进行空白试验, 记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积 (V_0)。两次空白试验的滴定绝对差值应小于等于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)。

8.1.8 结果计算

分析样品中黄腐酸含量 FA, 以质量分数计, 数值以 %表示, 按公式 (2) 计算。

$$FA = \frac{0.003 \times (V_0 - V_5) \times c(Fe^{2+})}{m \times k} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{V_4} \times 100 - \frac{w_1}{12 \times k} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

0.003—与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/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_5 — 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 —称取试样的质量, 单位为克 (g);

k —黄腐酸碳系数 (矿物源黄腐酸为 0.50, 生物质黄腐酸为 0.45, 测定方法参见附录 A)。

V_1 —提取液酸化后滤液定容的总体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_2 —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_3 —除金属离子后滤液定容的总体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_4 —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);

W_1 —按 8.1.4 测定的样品中氯离子含量，单位（%）；

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。计算结果表示到小数点后两位。

8.2 矿物源黄腐酸含量（≤5%）的测定

8.2.1 装填样品

准确称取 7.1 制取的样品 10 g（m，精确至 0.000 2g）。截取约 15 cm 的透析膜，用夹子封住一端，湿润后，将另一端打开，放入肥料，然后加约 30 mL 蒸馏水湿润肥料，尽量排出透析袋上部气体，用夹子封死另一端。注意夹口处应保持透析袋平整，防止液体从两端溢出。透析膜不要装填太满，否则容易因渗透压过大破裂。

8.2.2 透析分离

将封口后的透析袋置于 50℃~60℃ 的蒸馏水中进行透析，保证至少有 1 000 mL 的外部溶液，同时可用重物压住透析袋以确保透析袋全部浸泡在水中，防止其干燥后破裂。透析约 4 h 以后可以更换外部蒸馏水，一般需要更换 2~3 次。外部蒸馏水透析平衡后的 EC 值降低至 50 μs/cm 以下为透析完成。

8.2.3 酸化分离腐植酸

将透析袋内溶液，小心转移至烧杯中，用 10 g/L 的氢氧化钠溶液冲洗透析膜，合并洗液。全部过滤，加水洗涤，移入 250 mL 容量瓶中定容至刻度。吸取 100.00 mL，滴加适量浓硫酸，并用硫酸调节 pH 为 1，搅拌均匀，沉淀腐植酸。静置 30 min 后用中速滤纸过滤，用约 100 mL 0.05% 硫酸溶液不低于 5 次洗沉淀，合并过滤液，用水定容至 250 mL，备用。

8.2.4 氧化滴定

准确吸取上述定容液 5.00 mL，加入重铬酸钾溶液 (5.8) 5.00 mL，随后缓慢加入浓硫酸 15 mL，置于 98℃~100℃ 的沸水浴或油浴中加热 30 min。取下冷却至室温，摇匀。向得到的氧化溶液中加入 3 滴邻菲罗啉混合指示液，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_6 。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。

8.2.5 空白试验

准确移取 5.00 mL 空白液于锥形瓶中，按照 (8.2.4) 步骤进行空白氧化滴定试验。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 (V_7) 用于计算（空白和试样在同一批次进行氧化）。

8.2.6 结果计算

分析样品中黄腐酸含量 FA，以质量分数计，数值以 % 表示，按公式 (3) 计算。

$$FA = \frac{0.003 \times (V_7 - V_6) \times c(\text{Fe}^{2+})}{k \times m} \times \frac{250}{100} \times \frac{250}{5} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

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

V_7 —滴定空白所消耗的硫酸亚铁标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_6 —滴定黄腐酸溶液所消耗的硫酸亚铁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浓度的数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m —试料质量的数值，单位为克(g)；

k —黄腐酸的碳系数(矿物源黄腐酸按 0.5 计)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。计算结果表示到小数点后两位。

9 精密度

黄腐酸含量测定结果应符合表1的要求。

表1

黄腐酸含量 FA/%	同一实验室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/%
$FA \leq 5$	≤ 0.2	≤ 0.3
$5 < FA \leq 25$	≤ 1.0	≤ 2.0
$FA > 25$	≤ 2.0	≤ 3.0

附 录 A
(资料性)
黄腐酸碳系数的测定

A.1 原理

称取不同类型的原料，经碱溶酸析分离腐植酸后，得到黄腐酸溶液，然后烘干、灼烧测定黄腐酸，氧化还原滴定法测定黄腐酸碳，计算黄腐酸碳质量分数与其黄腐酸质量分数的比值即为黄腐酸碳系数。

A.2 试剂或材料

见第5章。

A.3 仪器、设备

见第6章。

A.4 样品

将样品粉碎（研磨）至全部通过0.2 mm试验筛，多次缩分后取约500 g，置于干燥样品瓶中，备用。

A.5 试验步骤

A.5.1 黄腐酸样品制备

A.5.1.1 称取 10 g 左右原料样品（风化煤、褐煤、泥炭、生物质原料），分开放入锥形瓶中，其称样量取决于黄腐酸的质量分数（可产生 3 g~5 g 黄腐酸样品）。移取适量的 10 g/L 的氢氧化钠溶液于每个锥形瓶中，其液量相当于每克分析试样 150 mL，混匀，直至试样完全润湿为止。在瓶口放一个小漏斗，放在 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴上加热 2 h，期间不断摇动，使不溶物完全沉淀。

A.5.1.2 将瓶子从水浴上取下，冷却至室温，将瓶中物料离心 5 min。收集溶液于烧杯中。往溶液中添加盐酸溶液，调 $\text{pH}=1.0$ ，使腐植酸被完全沉淀。

A.5.1.3 将悬浮液离心后，将上清液移入锥形瓶中，用中速滤液过滤，用水洗涤残渣后收集滤液，将滤液放置水浴锅上蒸干，然后将蒸干样置于 105°C 烘箱烘干（或用实验室用小型喷雾干燥器喷雾干燥），干燥后产物就是黄腐酸样品。

A.5.2 黄腐酸质量分数的测定

称取黄腐酸样品 1 g (m ，精确至 0.000 2 g) 放入经 $(815 \pm 20)^\circ\text{C}$ 恒重过的坩埚 (m_1) 里，置于箱式电阻炉中。炉门留有 15 mm~20 mm 缝隙。先从室温升至 $(250 \sim 300)^\circ\text{C}$ 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 $(815 \pm 20)^\circ\text{C}$ 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），称重 (m_2)。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。

A.5.3 黄腐酸碳质量分数的测定

A.5.3.1 称取 0.1 g (m_3 ，精确至 0.000 2 g) 黄腐酸样品放入锥形瓶中，加入 150 mL 水，摇动使其能够充分溶解，将烧瓶内容物转移到 200 mL (V_1) 容量瓶中，并稀释至刻度。

A.5.3.2 精确移液管 5 mL (V_2) 的过滤后的溶液加入到 300 mL 的锥形烧瓶中, 移取 5 mL 重铬酸钾氧化液于该瓶中, 随后缓慢加入浓硫酸 15 mL, 将瓶子放在 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴上加热 30 min, 冷却至室温, 加入 70 mL 水, 摇匀, 稀释至 100 mL 左右。

A.5.3.3 向 A.5.3.2 的氧化溶液中滴加 3 滴邻菲罗啉指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由橙色经绿色转为砖红色为终点, 记录硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积 (V_3)。若滴定试验所用硫酸亚铁铵标准溶液不足滴定空白所有体积的 1/3 时, 应减少称样量, 重新测定。

A.5.3.4 同时做空白试验, 记录硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积 (V_0)。

A.6 试验数据处理

A.6.1 样品中黄腐酸质量分数 FA , 以 % 表示, 按公式 (A.1) 计算。

$$FA = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m — 称取黄腐酸样品质量的数值, 单位为克 (g);

m_1 — 坩埚质量的数值, 单位为克 (g);

m_2 — 灼烧后坩埚和灰分质量的数值, 单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。计算结果表示到小数点后2位。

A.6.2 样品中黄腐酸的碳质量分数 FA_c , 数值以 % 表示, 按公式 (A.2) 计算。

$$FA_c = \frac{0.003 \times (V_0 - V_3) \times c(Fe^{2+})}{m_3} \times \frac{V_1}{V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

0.003 — 与 1.00 mL 浓度为 1.000 mol/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_3 — 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_3 — 称取试样的质量的数值, 单位为克 (g);

V_1 — 提取液酸化后滤液定容的总体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_2 — 吸取定容液用作试验溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。计算结果表示到小数点后2位。

A.6.3 黄腐酸碳系数 k , 按公式 (A.3) 进行计算。

$$k = \frac{FA_c}{FA} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

FA_c —— 试样中黄腐酸酸碳的质量分数, 以 % 表示;

FA —— 试样中黄腐酸的质量分数，以 % 表示。
