

# 团 体 标 准

T/CNFAGS x—20xx

## 腐植酸增效尿素

Humic acid urea

（征求意见稿）

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国氮肥工业协会 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。

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。

本文件由中国氮肥工业协会提出。

本文件由中国氮肥工业协会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：河南心连心化学工业集团股份有限公司，xxx。

本文件主要起草人：xxx。

# 腐植酸增效尿素

## 1 范围

本文件规定了腐植酸增效尿素的术语和定义，要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本文件适用于在中华人民共和国境内生产和销售的，以适合植物生长所需比例的矿源腐植酸，通过熔融尿素造粒工艺技术制成的腐植酸增效尿素。

## 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 2440 尿素
- GB/T 2441.1 尿素的测定方法 第1部分：总氮含量
- GB/T 2441.3 尿素的测定方法 第3部分：水分 卡尔 费休法
- GB/T 2441.7 尿素的测定方法 第7部分：粒度 筛分法
- GB/T 8569 固体化学肥料包装
- GB/T 6679 固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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 15063 复合肥料
- GB 18382 肥料标识、内容和要求
- GB 38400 肥料中有毒有害物质的限量要求
- NY/T 1978 肥料 汞、砷、镉、铅、铬的测定
- 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

## 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

由风化煤、褐煤等煤源，经过一系列工艺转化，制成的富含羧基、酚羟基、甲氧基等含氧官能团的芳香族无定形高分子化合物的混合物。

### 3.2

**含腐植酸尿素 Urea Containing Humic acid**

将腐植酸添加到尿素生产过程中，通过尿素造粒工艺技术制成的一类含腐植酸尿素产品。

**4 技术要求**

4.1 外观：本产品为棕褐色或黑色颗粒状，无明显机械杂质。

4.2 技术指标：腐植酸增效尿素应符合表 1 的要求。

表 1 腐植酸增效尿素技术指标

项目		I 型	II 型	III 型
总氮（N）的质量分数% ≥		45.0	45.0	45.0
腐植酸的质量分数% ≥		0.12	0.22	0.30
缩二脲的质量分数% ≤		1.5		
水分（H <sub>2</sub> O）/% ≤		1.0		
亚甲基二脲 <sup>b</sup> （以 HCHO 计）的质量分数/%≤		0.6		
粒度 <sup>c</sup> /%	d 0.85mm～2.80mm d 1.18mm～3.35mm d 2.00mm～4.75mm d 4.00mm～8.00mm	90.0		
a 水分以生产企业出厂检验数据为准。				
b 若尿素生产工艺中不加甲醛，可不做亚甲基二脲含量的测定。				
c 指标中粒度项只需符合四档中任一档即可，包装标识应标明。				

**5 试验方法****5.1 外观**

目视法测定。

**5.2 总氮含量**

按GB/T 2441.1的规定执行

**5.3 腐植酸含量**

按索氏提取前处理氧化还原滴定法执行，见附录B。

**5.4 缩二脲含量**

按高效液相色谱法执行，见附录 A。

**5.5 水分**

按GB/T 2441.3的规定执行。

5.6 粒度

按GB/T 2441.7的规定执行。

5.7 有毒有害物质要求

按GB 38400肥料中有毒有害物质的限量要求进行。

6 取样

6.1 合并样品的采取

6.1.1 袋装样品

不超过 512 袋时，按照表 2 确定最少采样袋数；大于 512 袋时，按公式（1）计算结果确定最少采样袋数，如遇小数点则进位为整数。

表2 最少采样袋数的确定

总的包装袋数	选取的最少采样袋数	总的包装袋数	选取的最少采样袋数
1-10	全部	182-216	18
11-49	11	217-254	19
50-64	12	255-296	20
65-81	13	297-343	21
82-101	14	344-394	22
102-125	15	395-450	23
126-151	16	451-512	24
152-181	17		

$$n=3\sqrt[3]{N}.....(1)$$

n---最少采样袋数；

N---每批产品的总袋数。

按表2或公式（1）计算结果，随机抽取采样袋数，用采样器从每袋最长对角线插入取样器至袋3/4处采取不少于100g样品，每批采取样品数量不得少于2kg。

6.1.2 散装样品按照 GB/T 6679 规定进行。

6.2 样品缩分

将采取的合并样品迅速混匀，用缩分器或四分法将样品缩分至约1kg，再缩分成两份，分装于两个洁净、干燥的具有磨口塞的玻璃瓶或塑料瓶中（生产企业质检部门可用洁净干燥的塑料自封袋盛装样品），密封并贴上标签，注明生产企业名称、产品名称、批号或生产日期、取样人姓名，一瓶做产品检验，另一瓶保存两个月，以备查用。

6.3 结果判定

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

6.3.2 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。

6.3.3 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，应重新自 2 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。

6.3.4 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、批号或生产日期、产品净含量、总氮含量、腐植酸含量、本标准编号和 GB/T 2440 以及法规规定应标注的内容。

## **7 检验规则**

按GB/T 15063的规定执行。其中出厂检验项目为外观、腐植酸含量、总氮含量、水分、缩二脲、粒度。

## **8 标识**

8.1 包装上应有牢固、清晰的标志，内容包括生产企业名称、地址、产品名称、产品类型、总氮含量、腐植酸含量、水分含量、净含量、批号或生产日期、本标准编号。

8.2 每袋净含量应标明单一数值，如 50kg。

## **9 包装、运输和贮存**

9.1 产品最小销售包装每袋净含量应不低于 100g；若进行分量包装，应标明其净含量：其余按 GB/T 8569 的规定执行。净含量按《定量包装商品计量监督管理办法》的规定执行。

9.2 在销售包装容器中的物料应混合均匀，不应附加其他成分小包装物料。

9.3 产品的运输和装卸工具应干净、平整、无突出的尖锐物，以免刺穿、刮破包装件。

9.4 本产品应贮存于场地平整、阴凉、通风，干燥的仓库内，包装件应堆放整齐，堆置高度应小于 7m。在运输和贮存过程中应防潮、防晒、防破裂。

附录 A

腐植酸增效尿素中缩二脲含量的测定 高效液相色谱法

A.1 方法原理

采用超滤前处理法分离尿素中腐植酸，滤液采用氨基/氨丙基柱的反相液相色谱法分离，紫外检测器检测，外标法计算缩二脲含量。

A.2 试剂和溶液

本方法中所用水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T6682中的一级水规格。

A.2.1 乙腈：色谱纯。

A.2.2 流动相：水150 mL+乙腈850 mL，使用前用0.22 μm滤膜过滤，并超声脱气。

A.2.3 缩二脲：国家化肥质量监督检验中心（上海）提纯；

A.2.4 缩二脲标准溶液：0.5mg/mL

称取0.5g（准确至0.0002g）缩二脲，溶解于不含二氧化碳的水中，转移至1L容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，该标准溶液使用前配制。

A.3 仪器设备

一般实验室仪器和

A.3.1 超滤杯；

A.3.2 超滤膜：3KDa

A.3.3 超声波清洗器；

A.3.4 高效液相色谱仪，带紫外检测器；

A.4 分析步骤

A.4.1 缩二脲标准系列溶液的配制

按表1所示，分别移取0.00mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、10.00mL缩二脲标准溶液置于6个25mL容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀，超声脱气10min。用0.45um水相微孔滤膜过滤，备用。

表1

缩二脲标准溶液体积/mL	对应的缩二脲浓度mg/mL
0.00	0.00

0.50	0.01
1.00	0.02
2.00	0.04
3.00	0.06
5.00	0.10
10.00	0.20

#### A.4.2 试样溶液的制备

取出经多次缩分后的待测样品约100g，快速用研磨器研磨至全部通过0.50mm孔径筛，混合均匀，置于洁净、干燥瓶中，待用。

称取粉碎过的试样3g~5g（准确至0.0002g，以含缩二脲10mg~35mg为宜）于250mL容量瓶中，加不含二氧化碳的水溶解并稀释至刻度，摇匀，超声脱气10min，取出。倒入已装好3KDa滤膜的超滤杯中，通氮气调节超滤杯压力为0.3MPa，弃去初滤液，滤液待测。

#### A.4.3 高效液相色谱分析条件

推荐高效液相色谱条件见表2，其他能达到同等分离程度的高效液相色谱操作条件均可使用。

表2

色谱柱	氨基或氨丙基柱，填料粒度为5um，柱长250mm，内径4.6mm
流动相	乙腈/水（V/V）=85/15
流速	1.0mL/min
进样量	10uL
柱温	35℃
检测波长	195nm

可根据装置不同，环境条件不同，选择最佳分离条件。

#### A.4.4 标准曲线的绘制

参照仪器操作条件，将高效液相色谱仪调节至最佳工作状态，依次测定缩二脲系列标准溶液。每个标准溶液重复测定三次。以缩二脲系列标准溶液质量浓度（mg/mL）为横坐标，测得相对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线或求得线性回归方程。

#### A.4.5 试样溶液的测定



在高效液相色谱仪最佳工作状态下，测定试样溶液峰面积。用测得试样溶液的峰面积，由标准曲线或线性回归方程得试样溶液中缩二脲质量浓度（mg/mL）。

测定完成后，首先用洗脱液冲洗系统30min，然后用甲醇冲洗系统30min，最后按高效液相色谱仪作业指导书关闭仪器。

#### A.4.6 结果计算

缩二脲的质量分数  $\omega$ ，数值以%表示，按式（1）计算：

$$\omega = \frac{C_1 \times V}{m \times 10^3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C_1$ ——由试样溶液测得峰面积在标准曲线查出或由线性回归方程计算得出试样溶液的浓度，mg/mL；

$V$ ——试样定容体积，mL；

$m$ ——称取试样质量的数值，g。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

#### A.5 允许差

平行测定结果的绝对偏差不大于5%。

## 附录 B

## 腐植酸增效尿素中腐植酸含量的测定

## 索氏提取前处理氧化还原滴定法

## B.1 方法原理

利用索氏提取装置，将含有油脂的含腐植酸尿素样品放入索氏提取器的抽出筒内，去除含腐植酸尿素中的油脂，处理后含腐植酸尿素样品，其腐植酸中的碳在强酸性条件下，被过量重铬酸钾氧化为二氧化碳，剩余的重铬酸钾可用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，同时做空白，并以普通尿素为对照，根据消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液用量可计算出含腐植酸尿素中的腐植酸含量。

## B.2 试剂和溶液

B.2.1 石油醚，分析纯 30-60；

B.2.2 硫酸，分析纯

B.2.3 重铬酸钾溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.8\text{mol/L}$ ：称取 39.23g 重铬酸钾，溶于 800mL 水中，定容稀释至 1L，贮于试剂瓶中备用。

B.2.4 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.25\text{mol/L}$ 。

称取 12.258g 经 105℃干燥至恒重的  $K_2Cr_2O_7$  于 1L 烧杯中，加 300mL 水溶解，定量转入 1000mL 容量瓶中，定容，摇匀，备用。

B.2.5 硫酸亚铁铵标准溶液： $C[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0.1\text{mol/L}$

称取 39.2g 硫酸亚铁铵  $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ ，溶于水中，缓慢加入 20mL 硫酸，待其溶液冷却后用水稀释至 1L，摇匀后贮于棕色瓶中。每次使用时应用  $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.25\text{mol/L}$  的重铬酸钾标准溶液标定。

硫酸亚铁铵的标定方法：准确量取 10.00mL  $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.25\text{mol/L}$  的重铬酸钾标准溶液至三角瓶中，用水稀释至约 100mL，加入 30mL 硫酸，混匀，冷却后加入 3 滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色为终点，记录消耗硫酸亚铁铵溶液的消耗量（mL）。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位 mol/L，按式（1）计算：

$$C_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2} = \frac{10.00 \times 0.250}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V—滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

2.6 邻菲罗啉指示剂：称取 1.485g 邻菲罗啉（ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ）及 0.695g 硫酸亚铁（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）溶于 100 mL 水，贮于棕色瓶中。

### B.3 仪器设备

一般实验室仪器和

B.3.1 电热鼓风干燥箱，可恒温至  $100^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$

B.3.2 索氏提取装置，含 100mL 烧瓶

B.3.3 超临界萃取仪，SFE-650M

### B.4 分析步骤

#### B.4.1 试样制备

实验室样品经多次缩分后取出约 100g，用研磨器研磨至全部通过 0.50mm 试验筛，混合均匀，试样置于洁净、干燥瓶中，研磨操作要迅速，以免在研磨过程中失水或吸湿，并要防止样品过热。

#### B.4.2 试样处理（二选一）

B.4.2.1 称取 15g（精确至 0.0001g）试样包裹于滤纸中，将包裹好的试样装入抽出筒内，把已知重量的烧瓶连接在抽出筒下，加入石油醚约为瓶容量的 2/3 以能将试样浸过为宜，将冷凝管装好接通冷却水源，然后在  $60^{\circ}C$  的水浴中抽取 1h 把油脂全部浸出为宜。加热时所形成的蒸气沿侧面的粗管升至冷凝管内被凝成液体滴入抽出筒内逐渐积聚，同时从纸筒所盛的试样中提出油脂。当溶剂逐渐积聚超过虹吸管的高度时，由于虹吸作用就全部被虹吸管吸至抽出烧瓶内。这样不断连续循环直至把试样中的油脂全部抽出。停止加热。取出抽出筒内的试样，将试样置于  $60^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$  电热恒温鼓风干燥箱内干燥 1h，取出冷却至室温，称量，得试样 A。

B.4.2.2 称取 50g 试样放入超临界萃取仪萃取釜中，根据仪器使用说明操作超临界萃取仪，萃取出试样中极性大、沸点高和分子量大的油脂，得试样 B。

#### B.4.3 氧化

称取 A（或 B）试样 0.2g~5g（含腐植酸不超过 20mg）于 250mL 碘量瓶中，分别加入 5.0mL 水和 0.8mol/L 重铬酸钾溶液 5.00mL，轻微晃动至试样溶解后，再加入 10.00mL

硫酸（使硫酸沿瓶壁缓慢加入，避免溅出），盖上瓶塞，置于  $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  电热鼓风干燥箱中，待温度升至  $100^{\circ}\text{C}$  开始计时，90min 后将碘量瓶取出，冷却至室温。

#### B.4.4 滴定

用水稀释至 100mL 左右，加入 8 滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为砖红色，消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积  $V_1$ ，同时做空白，消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积  $V_0$ ，并以普通尿素为对照，普通尿素的称样量和试样称样量一致，操作步骤与试样相同，消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积  $V_2$ 。

#### B.4.5 结果计算

B.4.5.1 含腐植酸尿素中腐植酸的测定值  $\omega_1$ ，以质量分数计，数值以%表示，分别按式（2）计算：

$$\omega_1 = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 0.003}{m_1} \times 1.724 \times 1.1 \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$V_0$ ——空白试验时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

$V_1$ ——测定含腐植酸尿素试样时时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

$m_1$ ——称取含腐植酸尿素试样质量的数值，g；

0.003——与 1.00mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液  $[\text{C}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 1.000\text{mol/L}$  相当的以克表示的 1/4 碳质量，g；

1.724——有机碳换算为有机质的系数；

1.1——氧化校正系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定值。

B.4.5.2 普通尿素对照试验中腐植酸含量的测定值  $\omega_2$ ，以质量分数计，数值以%表示，按式（3）计算：

$$\omega_2 = \frac{(V_0 - V_2) \times C \times 0.003}{m_2} \times 1.724 \times 1.1 \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$V_0$ ——空白试验时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

$V_2$ ——普通尿素对照试验时，消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

$m_2$ ——称取普通尿素试样质量的数值，g；

0.003——与1.00mL硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $[C(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=1.000mol/L$ 相当的以克表示的1/4碳质量，g；

1.724——有机碳换算为有机质的系数；

1.1——氧化校正系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定值。

B.4.4.3含腐植酸尿素中腐植酸含量 $\omega$ ，数值以%表示，按式（4）计算：

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\omega_1$ ——含腐植酸尿素的测定值，%；

$\omega_2$ ——普通尿素对照试验的测定值，%。

B.5、允许差

平行测定结果的相对偏差不大于5%。