《**石灰质材料 中和值测定 滴定法**》**国家标准制定编制说明**

**（送审稿）**

**一、工作简况**

**1 任务来源**

《石灰质材料 中和值测定 滴定法》国家标准制定计划编号为20220213-T-606。由上海化工院检测有限公司、上海化工院环境工程有限公司、国家化肥质量检验检测中心（上海）等单位共同负责制定，本文件由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）归口。本标准为首次制定。

**2 标准制定背景**

农业土壤酸化是我国近年农业种植所面临的一个越来越普遍的问题，当土壤的酸性降低到作物能耐受的阈值以下，会导致作物会生长不良，后期导致减产和作物品质下降。土壤酸化还会导致土壤中的重金属离子被活化，铅、镉、铬等重金属离子的活性提高，能随水溶液自由的在土壤中活动，还能通过植物根系的吸收作用，进入到植物体内，在植物体内富集，最终通过食物链进入到人体内，对人的身体造成严重的影响。另一方面，土壤酸化还会导致土壤离子交换能力下降以及土传病害频发等问题。为解决以上问题，石灰质材料等土壤调理剂是一种较为常用的方法，石灰质材料的施用能够中和土壤中的酸性，提高土壤pH值，起到缓解土壤酸化的作用。

石灰质材料是用于中和土壤的酸性、改良和/或改善土壤物理性质、化学性质或生物活性的矿物质和混合物，石灰质材料通常的存在形式为含有钙和/或镁的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硅酸盐。广义的石灰质材料还包含取自天然经简单煅烧加工后的其他无机材料如氧化镁、木灰等材料。

石灰质材料是人类最早应用的胶凝材料，在土木工程、医药及农业中都有着广泛的应用。在农业领域，由于土壤过酸对土壤肥力和作物生长有非常明显的影响：在pH值低于6时，磷的吸收将受影响，土壤微生物也将无法生存，更会对植物造成毒害作用。呈碱性的石灰质材料因价格低廉易得，具有多种调节效果而被大量作为土壤调理剂使用。石灰与有机质型原料复配，其作用主要有：（1）可以调节土壤酸性，修复土壤，并能有效抑制酸化的反弹；（2）钙等物质施入后能成为土壤间的桥梁，将原本分散、游离的土粒有效连接起来，形成团粒结构，并可促进微生物的繁殖，通过菌丝缠绕、代谢产物胶粘等作用促进团粒结构稳定，增强土壤通透性；（3）补充植物生长所需的中量金属元素；（4）提高植物抗性，减少病害。

石灰质材料在土壤调节剂中最重要的作用，是以其碱性来中和原土壤的酸性，因此准确衡量其碱度对工业生产及调理剂用量设计至关重要。石灰质材料的碱度一般用“中和值（neutralizing value, NV）”来衡量。中和值是指：通过与强酸（如盐酸）反应测得的每100 kg产品中和酸的能力。（ISO 8157：2022）

我国目前尚无石灰质材料中和值测定的国家标准。目前欧洲和美国已颁布石灰质材料中和值的相关测定标准，但是这些方法不同程度存在一些问题：现有滴定方法对于某些常温难溶样品无法准确滴定；指示剂对于某些有颜色的样品无法滴定准确；一些方法单纯以pH值 = 7.0来判断终点，对于含硅酸盐的石灰质材料将由于产生难溶化合物沉淀干扰滴定结果。

为解决上述现有石灰质材料中和值测定方法存在的问题，有效填补石灰质材料中和值测定相关领域我国国家标准与规范的缺失，同时也为建立对石灰质材料中和值的辨识和控制体系，需要建立一套适用性广且精密度高的中和值检测方法。

**3 主要工作过程**

《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国家标准的制定计划下达后，上海化工院检测有限公司筹建标准起草小组，起草小组由上海化工院检测有限公司、上海化工院环境工程有限公司 、国家化肥质量检验检测中心（上海）等单位共同组成。

标准主要起草人包括：黄河清、段路路、王新慧、马欣萍等人。其中，黄河清、段路路作为主要负责人，统筹标准制定全过程及起草工作；黄河清、段路路等参与技术讨论；黄河清、王新慧、马欣萍等参与文本翻译工作；黄河清承担协调工作。

本文件的主要制定过程如下：

2022年5月~6月，标准起草小组开展了市场调研、资料查阅等工作，查阅收集相关国际标准、国家标准、行业标准。

2022年7月~9月，标准起草小组将ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》逐条翻译为中文，并在此基础上，完成了本文件的征求意见稿和编制说明的编写。

2022年9月~11月，在全国标准信息公共服务平台、全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会会刊《肥料与健康》官网（链接为：<http://www.flyjk.cn/c/2022-09-22/494151.shtml>）广泛征求意见，发送“征求意见稿”的单位数为148个，收到回函单位数为130个，其中回函并有意见的单位数为24个，没有回函的单位数为18个。汇总后意见共76条，采纳38条，部分采纳5条，未采纳33条。

2022年12月~2023年3月，起草组汇总征集到的反馈意见，经分析、处理后，修改形成标准送审稿。

**二、标准编制原则、主要内容及其确定依据**

本文件根据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。

本文件等同采用ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国际标准。

本文件指定了两种测定石灰质材料中和值的方法：方法A适用于除硅酸盐石灰质材料的所有石灰质材料；方法B适用于所有石灰质材料。

**三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益**

本文件等同采用ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国际标准。为获得ISO 20978:2020中检测方法的精密度数据，ISO/TC 134 第四工作组于2017年组织了实验室间比对。

来自5个国家的8家实验室参与了比对研究，共测定了12种产品的中和值，每个样品进行4次平行测定。测定结果详见表1。

表 1 实验室间比对测定结果表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行测定次数 | 中和值 (以CaO计), % | | | | | | | |
| 实验室1 | 实验室2 | 实验室3 | 实验室4 | 实验室5 | 实验室6 | 实验室7 | 实验室8 |
| 碳酸钙A | | | | | | | | |
| 1 | 56.100 | 55.960 | 56.150 | 55.150 | 55.950 | 56.550 | 56.500 | 55.355 |
| 2 | 55.550 | 56.275 | 56.050 | 55.050 | 55.950 | 57.000 | 56.000 | 54.600 |
| 3 | 55.800 | 56.370 | 55.950 | 54.900 | 55.950 | 56.550 | / | 55.000 |
| 4 | 55.050 | 56.655 | 55.900 | 55.100 | 56.000 | 56.650 | / | 55.650 |
| 氧化镁B | | | | | | | | |
| 1 | 133.250 | 134.190 | 133.950 | 132.300 | 132.750 | 131.150 | 134.300 | 132.280 |
| 2 | 132.850 | 133.840 | 133.850 | 131.950 | 132.850 | 131.950 | 134.100 | 131.750 |
| 3 | 133.250 | 133.800 | 133.650 | 132.150 | 132.900 | 131.700 | / | 131.650 |
| 4 | 133.250 | 133.860 | 133.300 | 132.150 | 133.050 | 131.400 | / | 133.150 |
| 石灰石C | | | | | | | | |
| 1 | 55.500 | 55.460 | 55.750 | 54.100 | 55.000 | / | 55.200 | 54.550 |
| 2 | 55.150 | 55.425 | 55.850 | 54.300 | 54.900 | / | 55.300 | 54.600 |
| 3 | 54.700 | 55.305 | 55.700 | 54.300 | 55.450 | / | / | 54.350 |
| 4 | 54.650 | 55.570 | 55.550 | 54.350 | 54.850 | / | / | 55.200 |
| 白云石D | | | | | | | | |
| 1 | 58.900 | 59.255 | 58.200 | 58.350 | 58.750 | 58.850 | 59.000 | 58.400 |
| 2 | 59.000 | 59.285 | 59.350 | 58.000 | 58.750 | 59.400 | 58.900 | 57.750 |
| 3 | 58.600 | 59.210 | 59.250 | 58.200 | 58.850 | 59.400 | / | 57.950 |
| 4 | 58.450 | 60.125 | 59.500 | 58.150 | 58.650 | 59.900 | / | 58.750 |
| 煅石灰E | | | | | | | | |
| 1 | 88.400 | 93.460 | 91.900 | 89.450 | 89.450 | 93.550 | 92.400 | 71.650 |
| 2 | 88.950 | 87.940 | 91.700 | 89.850 | 89.700 | 93.350 | 92.100 | 72.100 |
| 3 | 88.650 | 88.930 | 91.450 | 90.000 | 89.550 | 93.400 | / | 79.520 |
| 4 | 89.250 | 90.195 | 91.450 | 89.850 | 89.700 | 93.100 | / | 79.795 |
| 粉笔F | | | | | | | | |
| 1 | 49.450 | 49.810 | 53.700 | 52.900 | 53.600 | 51.150 | 50.100 | 52.950 |
| 2 | 50.050 | 50.260 | 53.550 | 52.850 | 53.700 | 50.850 | 50.500 | 53.000 |
| 3 | 49.650 | 50.275 | 53.800 | 52.700 | 54.000 | 51.370 | / | 52.800 |
| 4 | 49.300 | 50.220 | 53.600 | 52.750 | 53.850 | 50.750 | / | 53.250 |
| 木灰G | | | | | | | | |
| 1 | 48.500 | 51.180 | 51.400 | 46.750 | 46.650 | 49.000 | 47.200 | 45.100 |
| 2 | 47.650 | 50.770 | 51.900 | 46.750 | 47.000 | 49.600 | 47.200 | 42.850 |
| 3 | 47.400 | 50.805 | 51.150 | 48.150 | 46.700 | 49.100 | / | 44.750 |
| 4 | 47.500 |  | 51.200 | 48.000 | 46.600 | 49.200 | / | 44.500 |
| 糖厂石灰H | | | | | | | | |
| 1 | 46.250 | 47.645 | 47.800 | 46.450 | 47.700 | 47.700 | 46.600 | 46.050 |
| 2 | 46.400 | 47.685 | 47.750 | 46.400 | 47.750 | 47.550 | 46.700 | 44.850 |
| 3 | 46.250 | 47.565 | 48.000 | 46.450 | 47.550 | 47.400 | / | 46.700 |
| 4 | 46.650 | 47.530 | 48.150 | 46.500 | 47.900 | 47.250 | / | 46.400 |
| 造纸工业碳酸钙I | | | | | | | | |
| 1 | 49.850 | 44.745 | 52.450 | 54.450 | 55.550 | 45.550 | 45.600 | 54.250 |
| 2 | 49.700 | 45.510 | 51.350 | 54.350 | 55.350 | 45.500 | 46.100 | 54.350 |
| 3 | 48.650 | 45.405 | 51.050 | 54.350 | 55.350 | 45.650 | / | 55.100 |
| 4 | 49.100 | 45.660 | 51.200 | 54.350 | 55.650 | 45.200 | / | 55.000 |
| 转炉炉渣J | | | | | | | | |
| 1 | / | 58.945 | 58.850 | 55.300 | 53.600 | 58.400 | 51.000 | 51.900 |
| 2 | / | 57.010 | 58.400 | 55.250 | 53.850 | 58.100 | 51.000 | 52.625 |
| 3 | / | 58.630 | 58.000 | 56.850 | 53.600 | 58.550 | / | 52.120 |
| 4 | / | 56.760 | 58.450 | 56.700 | 53.650 | 58.400 | / | 52.860 |
| 石膏K | | | | | | | | |
| 1 | 0.350 | 0.925 | 1.600 | 0.100 | 0.950 | 2.400 | 0.900 | 0.750 |
| 2 | 0.250 | 0.800 | 1.300 | 0.000 | 0.950 | 2.500 | 0.800 | 0.600 |
| 3 | 0.400 | 0.785 | 1.750 | 0.100 | 1.150 | 2.100 | / | 1.000 |
| 4 | 0.000 | 0.900 | 1.550 | 0.100 | 0.850 | 2.350 | / | 1.000 |
| 混合产品L | | | | | | | | |
| 1 | 42.900 | 47.810 | 44.900 | / | 44.000 | 42.900 | 41.200 | 43.985 |
| 2 | 43.250 | 47.130 | 45.250 | / | 44.100 | 42.700 | 40.600 | 44.130 |
| 3 | 43.550 | 46.490 | 44.950 | / | 43.750 | 42.750 | / | 44.040 |
| 4 | 43.200 | 46.810 | 46.150 | / | 43.750 | 42.500 | / | 43.680 |

本次实验室间比对研究所得的各种类产品中和值测定的重复性限于再现性限详见表2。

表 2 由实验室间比对求得的重复性限与再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品种类 | CaO  (%) | MgO  (%) | 参加实验室个数 | 中和值平均值(以CaO计) | 相对标准偏差(%) | r (绝对值) | R (绝对值) | r  (%) | R  (%) |
| 碳酸钙A | 55.60 | 0.01 | 8 | 55.9 | 0.445 | 0.799 | 1.768 | 1.430 | 3.165 |
| 氧化镁B | 0.22 | 99.86 | 8 | 132.9 | 0.215 | 0.919 | 2.677 | 0.692 | 2.014 |
| 石灰石C | 54.10 | 0.49 | 7 | 55.0 | 0.404 | 0.714 | 1.522 | 1.298 | 2.765 |
| 白云石D | 31.25 | 20.41 | 8 | 58.8 | 0.553 | 1.046 | 1.654 | 1.778 | 2.811 |
| 煅石灰E | 91.84 | 0.52 | 8 | 88.7 | 1.860 | 5.304 | 16.431 | 5.980 | 18.526 |
| 粉笔F | 48.79 | 0.35 | 8 | 51.9 | 0.366 | 0.610 | 4.810 | 1.176 | 9.269 |
| 木灰G | 42.42 | 3.69 | 8 | 48.1 | 0.984 | 1.530 | 6.766 | 3.181 | 14.069 |
| 糖厂石灰H | 46.43 | 2.32 | 8 | 47.1 | 0.609 | 0.922 | 2.248 | 1.959 | 4.778 |
| 造纸工业碳酸钙I | 41.56 | 1.78 | 8 | 50.5 | 0.689 | 1.119 | 12.156 | 2.214 | 24.050 |
| 转炉炉渣J | 47.88 | 4.82 | 7 | 55.7 | 0.954 | 1.707 | 8.146 | 3.064 | 14.618 |
| 石膏K | 31.98 | 0.04 | 8 | 1.0 | 13.194 | 0.413 | 2.098 | 42.414 | 215.486 |
| 混合产品L | 35.14 | 4.04 | 7 | 44.1 | 0.738 | 1.045 | 5.140 | 2.369 | 11.657 |

ISO 20978:2020国际标准于2020年发布，标准发布实施后，各国标准化部门积极采标应用，已有多国将其转化成为国家标准。将国际标准转化为我国国家标准将提高我国标准的先进性，争取与国际标准协调一致，在很大程度上将提高肥料分析检测的技术水平，带动全球肥料产业的发展，同时将促进我国肥料出口贸易的增长，带动我国肥料产业的国际化，使中国肥料制造业在“一带一路”国家战略中扬帆出海。

**四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况**

我国国内目前尚无石灰质材料中和值测定的国家标准。本文件等同采用ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国际标准。

目前欧盟（EN 12945：2014）、美国（AOAC 944.01）、加拿大（BNQ 0419-070: 2011）已颁布石灰质材料中和值的相关测定标准，也有文献报道了与上述标准方法类似的滴定方法，但是这些方法在不同程度上存在一些问题：滴定方法对于某些常温难溶样品无法准确滴定；指示剂对于某些有颜色的样品无法滴定准确；一些方法单纯以pH值=7.0来判断终点，对于含硅酸盐的石灰质材料将由于产生难溶化合物沉淀干扰滴定结果。

ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国际标准在欧盟原有标准EN 12945：2014的基础之上进行了优化，利用返滴定法的原理，先用过量的0.50 mol/L盐酸溶液在加热条件下使待测石灰质材料溶解，再用0.25 mol/L的氢氧化钠标准溶液滴定至指定的pH值，由所消耗的标准滴定溶液的体积计算获得待测石灰质材料的中和值。并在全球范围内进行了国际实验室间比对研究，验证了该方法具有广泛的适用范围与较高的精密度。ISO 20978:2020发布实施后，已先后被英国、法国等多国转化为其国家标准。

**五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准**

本文件等同采用ISO 20978:2020《石灰质材料-中和值测定-滴定法》国际标准。

**六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系**

我国国内目前尚无石灰质材料中和值测定的国家标准，《石灰质材料-中和值测定-滴定法》将会是我国第一项用于测定石灰质材料中和值的国家标准。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**八、涉及专利的有关说明**

无。

**九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议**

本文件为方法标准，标准属性建议为推荐性标准。

**十、其他应予说明的事项**

无。

标准起草小组

2023年3月