

《磷石膏中有机质含量测定方法》 编制说明

《磷石膏中有机质含量测定方法》编制组

2023 年 9 月

《磷石膏中有机质含量测定方法》 编制说明

1 工作简况

1.1 立项背景

磷酸是生产高浓度磷复肥的主要原料之一，制取 1 吨磷酸（以 100% P_2O_5 计）约产生 5 吨左右磷石膏。磷石膏主要成分为二水硫酸钙和少量的磷、氟、有机质、硅等。磷石膏中的有机质主要来源于磷矿石中腐殖质和伴生的胡敏素类、胡敏酸类、富里酸类等，以及磷矿浮选工序加入的有机类浮选药剂和湿法磷酸工艺流程中添加的消泡剂、絮凝剂、有机催化剂等。有机类杂质在生产磷酸过程中以物理吸附形式分布在磷石膏晶体颗粒表面，会降低磷石膏白度，削弱石膏晶体间的结合力，使磷建筑石膏的凝结时间延长，硬化体结构疏松，强度降低。有机质的存在也是造成磷石膏制品泛黄、长霉的主要因素之一，严重影响磷石膏在建材方面的应用。

目前我国磷石膏堆存量已超过 8 亿吨，每年还新增堆存量约 4000 万吨，近年来磷石膏综合利用虽有较大进展，2022 年利用率达到 50.4%，但与形势发展要求相比仍有较大差距。国家多次发文对加快推进大宗固体废弃物综合利用提出要求，云、贵、川、鄂等磷石膏产生大省也相继发文加强磷石膏污染综合治理，促进磷石膏资源化利用。目前，一些磷肥企业正大力开展磷石膏无害化净化处理线的建设工作，以浮选+水洗工艺为主，以期有效去除磷石膏中的有机质及水溶性磷、氟等有害杂质。由于国内外均无磷石膏中的有机质含量的测定方法，导致无法准确评价净化处理的效果，也难以准确判定有机质含量对磷石膏制品质量的影响程度。因此亟需建立一种有机质定量分析方法，以指导优化磷石膏净化工艺，有效除去磷石膏中有机质，不断提高磷石膏品质。该标准的制定对促进磷石膏的应用和相关产品的质量控制具有十分重要的意义。

1.2 任务来源

根据中国建筑材料联合会 2023 年 1 月下达的“中建材联标发【2023】 6 号

文”《关于下达 2023 年第一批协会标准制定计划的通知》，由武汉理工大学、江苏一夫科技股份有限公司和建筑材料工业技术情报研究所作为标准负责起草单位组织 2023-37-xbjh《磷石膏中有机质含量测定方法》团体标准的编制工作，计划工作时间 2023 年 1 月 1 日~2023 年 12 月 31 日。

1.3 编制单位及分工

本标准起草编制单位有武汉理工大学、一夫科技股份有限公司、湖北宜化磷石膏科技开发公司、贵州磷化绿色环保产业有限公司、北新集团建材股份有限公司、建筑材料工业技术情报研究所等单位。

武汉理工大学主要负责标准调研、样品制备与采集、分析方法研究实验、标准讨论稿、征求意见稿、送审稿、报批稿等相关文件的起草工作，以及标准中涉及到的方法验证及样品试验工作。一夫科技股份有限公司主要负责样品验证试验及部分分析方法研究试验工作。其它参与编制单位参与标准文本的讨论工作。

1.4 主要工作过程

1.4.1 工作过程

为了制订好《磷石膏中有机质含量测定方法》团体标准，在任务下达后，标准编制组对国内外相关标准、文献及企业目前所用的方法进行了检索、收集与汇总，经分析对比确定了磷石膏中有机质含量的测定方法。

2023 年 2 月~5 月，武汉理工大学编制小组在综合分析国内外检测方法及相关文献的基础上，利用土壤标准样品对检测方法中的标准溶液浓度、加热方式、加热时间与温度等因素进行了研究比对。通过方法验证结果分析，结合我国磷石膏生产与应用企业实验室的实际情况，本着检测方法操作简单，试样转移次数少、时间与温度易控等要求，起草了《磷石膏中有机质含量测定方法》讨论稿，并于 2023 年 6 月在南京召开了标准启动及第一次工作会议，来自全国科研设计、生产、应用等参编单位的 15 位代表参加了会议。会议对武汉理工大学提出的《磷石膏中有机质含量测定方法》（讨论稿）进行了充分的分析讨论，确定了标准制定原则、制定方案与框架、工作程序和工作计划，明确了标准制定的工作分工，初步确定了试验方法，并提出了诸多建设性意见与建议。

2023 年 6~9 月，武汉理工大学和一夫科技股份有限公司对收集到的 16 个企业

的 34 组样品进行了验证试验。武汉理工大学对验证试验数据进行了统计汇总，通过分析验证数据，完成了《磷石膏中有机质含量测定方法》征求意见稿和编制说明。

1.4.2 调研与国内外标准情况

为了掌握和了解国内外对固体材料中有机质含量测定方法的现状，标准编制组对国内外相关标准、文献及企业目前所用的方法进行了检索、收集与汇总。

调研结果表明，目前国内外均无磷石膏中有机质的分析方法的国家和行业标准。通过文献检索发现，国内外固体材料有机质检测主要以采用和借鉴土壤中有机质的检测方法为主。土壤有机质的检测方法有多种。例如：铬酸钾容量法、干烧法、灼烧法、微波消解法、水合热比色法等。几类方法中又以重铬酸钾容量法为主要检测方法，是国家与行业相关标准的主要方法，同时也是世界各国在土壤有机质研究领域中用得比较普遍的方法之一。相关标准如法国 NF P 94-055-1993《土壤有机物含量的测定—化学法》、GB 9834-88《土壤有机质测定法》、GB/T 50123-2019《土工试验方法标准》、JTG 3430—2020《公路土工试验规程》、NY/T85-1988《土壤有机质测定方法》、NY481-2002《有机-无机复混肥料》、NY-T525-2021《有机肥料》等标准均采用重铬酸钾容量法进行检测，VGB 电力技术协会烟气脱硫石膏分析说明书中有一章节涉及脱硫石膏的有机物测试方法也采用重铬酸钾容量法，但各标准中重铬酸钾的浓度、消解温度与时间、硫酸用量、 FeSO_4 浓度等各不相同。

重铬酸钾容量法检测有机质的原理为：用定量的重铬酸钾—硫酸溶液，在加热条件下，使固体物质中的碳氧化成二氧化碳，而重铬酸钾离子被还原成三价铬离子，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁（或硫酸亚铁铵）标准溶液滴定，同时以二氧化硅为添加物作空白试验。根据有机碳被氧化前后重铬酸钾离子数量的变化，得到有机碳的含量，若乘以固体中有机碳与有机质的经验换算系数，即可计算出固体物质中有机质含量。我国土壤标准中经验换算系数取 1.724，法国标准中取 1.7，VGB 电力技术协会直接以有机碳含量表示。

重铬酸钾容量法又因其加热的方式不同分为油浴法、电沙浴法、水浴法等。水浴法的消解温度为沸水温度，消解温度过低会导致氧化不完全，测量结果偏低；电

砂浴法的缺点中砂浴锅内砂子受热不均，砂浴温度受环境温度影响较大，消煮过程中稳定性较差，易造成测定结果偏差较大。

油浴法是沿用多年的经典方法，其缺点主要有：

（1）在高温条件下（170-180℃），油会气化，其表面有机物挥发严重，形成实验室浓烈的刺激味，如缺少环保措施，会对实验人员的安全造成危害。

（2）时间的控制对测定的准确度有很大影响。此方法是从试管内液体表面沸腾或者有大量气泡发生时开始计算时间，由于试管多，且插在铁丝笼中浸在油液面以下，对观测造成很大影响，同时由于温度不均匀，导致了各个试管内液体的沸腾时间各不相同，所以，时间的控制难度较大。

（3）消煮完成后，消煮液需要转移至三角瓶中，在转移过程较易引入误差。

（4）消化管外表面附着的油垢难以清洗，如果在清洗过程中，不小心将管外油污带入管内，将造成测定结果偏高。

（5）油浴操作过程繁琐，玻璃试管中如有试样液体溅入油浴锅中，则易造成实验人员烫伤等事故。

鉴于上述原因，近年来不少学者对改进油浴加热进行了诸多尝试，如微波消解法、消化炉加热法和烘箱加热法。这些方法大大降低了操作难度，提高了试验的安全性，均取了满意的结果。如刘云等人用 COD 节能炉代替油浴加热；杨冬雪等人用 COD 溶解装置直接加热取代油浴加热；张力等人用 COD 恒温加热器代替油浴加热；季天委用恒温水浴加热法代替油浴加热；杨乐苏用烘箱和消化炉代替油浴加热；张景东等人用微波加热代替油浴加热；和振云等人研究烘箱加热法的改进方法；王育灿等人用 COD 消化器代替油浴加热；夏莺对烘箱加热法加热条件对比进行了研究等。以上研究采用油浴加热的替代方法测定土壤有机质含量时都得到了较为准确的结果，由此说明油浴不是唯一的加热方法，完全可以用更合理的方法予以取代。研究方法中采用烘箱加热法测定土壤有机质的测定值与油浴法无明显差异，更适合批量检测，重现性更好，精密度更高。烘箱加热法基本能够准确地反映土壤中有机质含量，而且也避免了油浴法中石蜡烟对人体的危害，样品管后期清洗方便，是一种切实可行的简易方法。烘箱外加热方法相关研究数据对比如下：

表 1 消煮时间取 15min 时不同消煮温度下的测定值（文献资料）

标准物质 编号	标准 值 %	不同消煮温度下的测定平均值（%）										
		100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃
GBW07401	3.10	2.08	2.15	2.26	2.41	2.55	2.67	2.78	2.84	2.89	2.91	2.93
GBW07424	2.33	1.50	1.63	1.75	1.87	1.97	2.05	2.12	2.16	2.19	2.24	2.27
GBW07425	1.84	1.14	1.26	1.38	1.49	1.56	1.62	1.66	1.70	1.74	1.77	1.80

表 2 消煮温度取 180℃时不同消煮时间下的测定值（文献资料）

标准物质编 号	标准 值 %	不同消煮温度下的测定平均值（%）							
		5min	10min	15min	20min	25min	30min	35min	40min
GBW07401	3.10	2.79	2.87	2.94	2.99	3.04	3.09	3.07	3.09
GBW07424	2.33	2.08	2.16	2.22	2.26	2.29	2.33	2.31	2.32
GBW07425	1.84	1.65	1.71	1.75	1.78	1.81	1.83	1.82	1.83

表 3 不同消煮方法结果对比（文献资料）

标准物质编号	标准值 %	项目	烘箱法 180℃*30min	国标 GB9834-88（电砂浴）	甘油浴 （180℃*5min	沸水浴 40min
GBW07402	0.84	测定值（%）	0.83	0.82	0.78	0.64
		氧化率（%）	98.81	97.62	92.86	76.19
		氧化系数	1.01	1.02	1.08	1.31
GBW07424	2.33	测定值（%）	2.32	2.33	2.09	1.73
		氧化率（%）	99.57	100.00	89.70	74.25
		氧化系数	1.00	1.00	1.11	1.35
GRD40-17	1.24	测定值（%）	1.25	1.22	1.12	0.95
		氧化率（%）	100.81	98.39	90.32	76.61
		氧化系数	0.99	1.02	1.11	1.31
氧化系数平均值			1.00	1.01	1.10	1.32

2 标准编制的原则和主要内容

2.1 标准编制的原则

本标准按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

标准制订遵循以下原则：贯彻执行国家的政策、法规，与现行国家标准协调一致；检测方法操作简便、设备配置要求适中，快速准确、安全、环保。

2.2 标准的主要内容

2.2.1 范围

本标准规定了磷石膏中有机质含量的检测方法, 本标准适用于测定磷石膏、煅烧后的磷石膏及其磷石膏制品中有机质含量。从验证实验来看，原生态磷石膏中的有机质含量一般在 1%以下，高温煅烧后的磷石膏中有机质含量会更低，仅磷石膏经过浮选后的有机浮选渣中有机质含量大约在 5%左右。磷石膏利用制品中即使考虑到有机外加剂的掺入量，一般也不会超过 3%。因此，本标准完全适用于磷石膏、煅烧后的磷石膏及其磷石膏制品中有机质含量的测定。

其他工业副产石膏中有机质含量检测可参照执行本标准。

2.2.2 规范性引用文件

本标准在制定过程中主要引用和参考了以下标准：

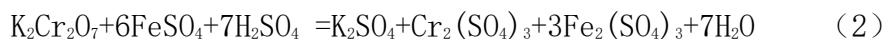
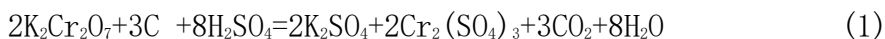
GB/T6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

2.2.3 原理

用定量的重铬酸钾—硫酸溶液，在加热条件下，使磷石膏中的碳氧化成二氧化碳，而重铬酸钾离子被还原成三价铬离子，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定，同时以二氧化硅为添加物作空白试验。根据有机碳被氧化前后重铬酸钾离子数量的变化，就可计算出有机碳的含量。

反应式如下：



磷石膏中的有机质，一部分来源于磷矿石中腐殖质和伴生的胡敏素类、胡敏酸类、富里酸类等，这与土壤中的有机质来源相似；另一部分则来源于磷矿浮选工序加入的有机类浮选药剂和湿法磷酸生产工艺流程中添加的消泡剂、絮凝剂、有机催化剂等，由于我国磷矿种类较多，选矿工艺差别较大；同时各个湿法磷酸生产企业的工艺流程与技术手段也不尽相同，因此添加的助剂品种与添加量差异较大。虽然 GB 9834-88《土壤有机质测定法》对土壤中有机质测定方法是根据有机碳被氧化前后重铬酸钾离子数量的变化，再乘以换算系数 1.724，计算出固体物质中有机质含量。而由于磷石膏中有机质来源与土壤中有机质来源不同，且差异较大，在对磷石膏中有机质测定中，如果采用土壤中经验换算系数 1.724 将有机碳折算成有机质可能会存在一定的误差，且不严谨。因此本标准规定用直接计算出来的有机碳含量来表征磷石膏中有机质含量的存在量。

2.2.4. 试剂、材料和注意事项

分析过程中用水应为蒸馏水或超纯水，水质符合 GB/T 6682 标准中三级或三级以上水的要求；所用试剂皆为分析纯试剂。

实验中所用的粉末状二氧化硅用于空白试验；硫酸银粉用于去除氯离子干扰。
0.4mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液配制时应分次加入硫酸溶液，避免溶液急剧升温。有些标准中采用 0.8mol/L 重铬酸钾溶液 5ml 与浓硫酸 5ml 分别加入样品中。通过验证实验发现，由于两种溶液粘度均较大，分开两次移液时，由于液体在移液管的流速慢，移液残留等因素导致实验结果波动大。因此本标准选用重铬酸钾-硫酸溶液一次移液 10ml，以减少移液带来的误差。硫酸亚铁溶液在空气中易被氧化，使用前应摇匀，当配制完放置 3 天以上时应重新标定其浓度。

2.2.5 试样的制备

按 GB/T 6679 方法取样，送往实验室样品应是具有代表性的均匀样品。采用四分法缩分至约 50g，40±2℃烘干研磨后使其全部通过 0.080mm 方孔筛。将样品充分混匀后，装入带有磨口塞的瓶中密封备用。

2.2.6. 测定步骤

2.2.6.1 取制备好的试样 0.05~0.5g，精确到 0.0001g。置入 150mL 三角瓶中，加粉末状的硫酸银 0.1g，摇动三角瓶使物料在瓶底分散开。

为了保证磷石膏中的有机质全部被重铬酸钾氧化,需按照有机质含量(预计值)的高低来选择磷石膏试样的称样量,用所耗硫酸亚铁标准溶液毫升量来判定称样量是否适合。如果试样滴定所用的硫酸亚铁溶液的毫升数达不到空白标定所耗硫酸亚铁标准溶液毫升数的 1/3 时,则应减少试样称样量。称样量具体见表 4。

表 1 不同有机质含量的称样量

有机质含量%	试样称样质量 g	备注
≤2	0.5	如果试样滴定所用的硫酸亚铁溶液的毫升数达不到空白标定所耗硫酸亚铁标准溶液毫升数的 1/3 时,则应减少试样称样量,
2~7	0.3	
7~10	0.1	
>10	0.05	

2.2.6.2 用移液管准确加入 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液 10 mL 时,由于重铬酸钾-硫酸溶液的粘度大,流速慢,为保证每次移液量尽可能准确一致,移液后需悬停移液管 1min 左右,同时轻轻摇动三角瓶,使物料充分润湿均匀,在三角瓶上放上短颈小漏斗以减少液体蒸发。

2.2.6.3 将烘箱预先升温 200℃~230℃(根据烘箱大小及放入的三角瓶数量确定温度,以保障放入三角瓶后温度能快速达到 180℃),当温度达到 180±2℃时,将烘箱快速设置到 180℃,并在达到 180℃时开始计时,保温消煮 30 min。

2.2.6.4 消煮完毕后,将三角瓶从烘箱中取出,冷却片刻,用蒸馏水冲洗漏斗内外壁及三角瓶瓶口与内壁,冲洗液全部进入三角瓶内,瓶内溶液的总体积应控制在 (60~80)mL 为宜,加 3~5 滴邻啡罗啉指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴定剩余的重铬酸钾。溶液的变色过程先由橙黄变为蓝绿,再变为棕红,即达到终点。记下硫酸亚铁标准溶液的用量,准确到 0.01ml。

2.2.6.5 每批试样测定必须同时做 3 个空白标定,取 0.5g 粉末二氧化硅,代替试样,其他步骤与试样测定相同,取其平均值。

2.2.6.6 如果试样滴定所用的硫酸亚铁溶液的毫升数达不到空白标定所耗硫酸亚铁标准溶液毫升数的 1/3 时,则应减少试样称样量,重新测定。

2.2.7 结果计算

石膏中有机质含量用有机碳含量来表示，按式（2） 计算

$$X = \frac{(V_0 - V_1)C_F \times 3}{m \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X——石膏有机质含量，%；

V₀——空白滴定时消耗硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

V——测定试样时消耗硫酸亚铁标准溶液的体积，mL；

C_F——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

3——1/4 碳原子的摩尔质量数，g/mol；

m——试样的质量，g。

试验结果取三次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。当三个数值中有一个数值超出平均值±10%时，应剔除这个数值后取剩下两个数值的平均值作为测量结果，若剩下两个值中有超出其平均值±10%时，则此组数据作废，应重新取样检测；当三个数值中有两个数值超出平均值±10%时，则此组数据作废，应重新取样检测。

2.2.8 允许差

在重复性条件下获得的独立测试结果的绝对差值不大于0.03% ， 在再现性条件下获得的测试结果的绝对差值不大于0.04%。

3 验证试验结果分析

3.1 方法验证实验

本标准分析方法验证的样品为 7 种土壤国家标准样品，标准物质的编号及含量见表 5。土壤标准样品的方法验证数据按土壤有机质标准的计算公式计算机质含量，即测定的有机碳含量乘以 1.724 的折算系数，验证数据见表 6

表 5 土壤标准物质

土壤标准物质编号	标准值 %
GBW(E)070243	0.56
ERM -510501	1.07
GBW(E)070244	2.41
GBW(E)070245	3.64
RMU081	5.17
RMH-A058	9.55
G23030111	20.10

从表 6~表 7 可以看出,烘箱温度从 175~190℃,时间从 20~35min 的验证数据均有良好的准确度。采用烘箱温度 180℃*30min 时,有机质含量小于 2.5%的样品,其绝对误差 $\leq 0.02\%$,相对误差 $\leq 4\%$,相对标准偏差均小于 5%。在有机质含量标准值在 3.64%~9.55%的验证中,6 组数据相对误差以小于 10%为主,仅一组为 11.52%。7 组标准物质在 180℃,保温 20 min、30min、35min,及 190℃*20min 时检测相对误差小于 10% 的比例分别为 66.7%、83.3%、83.3%、75%。180℃*30min 检测结果的相对标准偏差小于 5%的占比为 91.7%。因此采用 180℃*30min 的检测条件可以得到较好的分析结果。从表 8 的氧化系数分析表可以看出,在有机质含量小于 2.5%的样品中,氧化系数取 1.0 可以满足检测的要求。高含量时宜采用 1.05 的氧化系数。

在方法验证时,我们随机选取了不同企业的磷石膏样品进行了含量检测,方法验证时磷石膏中有机质含量的计算公式与土壤标准样品相同,即换算系数同为 1.724。验证结果表明,磷石膏中有机质含量一般 $< 1\%$,浮选有机渣含量大约 10%左右。通过方法验证数据分析结果,本标准拟采用 180℃*30min,氧化系数 1.0 的烘箱检测方法完全可以满足磷石膏样品中有机质含量的检测。

表 6 本标准方法验证数据

土壤标准样品编号	标准值%	175℃*30min		180℃*20min		180℃*30min		180℃*35min		190℃*20min		绝对误差最大值	检测单位
		检测值%/绝对误差	相对误差%	检测值%/绝对误差	相对误差%	检测值%/绝对误差	相对误差%	检测值%/绝对误差	相对误差%	检测值%/绝对误差	相对误差%		
GBW(E)070243	0.56	0.52/-0.04	-6.43	0.53/-0.03	-5.36	0.55/0.01	-1.79	0.55/0.01	-1.79	0.56 /0	0.00	0.05	理工
		0.51/-0.05	-8.93	0.56/0	0.00	0.54/0.02	-3.57	0.58/0.02	3.57	0.51/-0.05	-4.67	0.05	一夫
ERM - 510501	1.07	1.02/-0.05	-4.58	0.94/-0.13	-12.43	1.05/0.02.	-1.91	0.98/-0.09	-8.41	1.02/-0.05	-5.14	0.13	理工
GBW(E)070244	2.41	2.46/0.05	2.07	2.32/-0.06	-3.73	2.43/0.02	0.83	2.41/0	0.00	2.39/-0.02	-0.83	0.06	理工
GBW(E)070245	3.64	3.41/-0.23	-6.29	3.54/-0.1	-2.75	3.44/0.2	-5.49	3.36/-0.28	-7.69	3.47/-0.17	-4.67	0.28	理工
		-	-	3.54/-0.1	-2.75	3.51/-0.13	-3.57	3.65/-0.01	0.27	3.47/-0.17	-4.67	0.17	一夫
RMU081	5.17	4.67/-0.5	-9.71	4.62/-0.55	-10.66	4.71/-0.46	-8.90	4.60/-0.57	-11.03	4.64/-0.53	-10.25	0.57	理工
		4.90 /0.27	-5.22	4.78/-0.39	-7.54	4.92/-0.25	-4.84	4.92/-0.25	-4.84	4.82/-0.35	-6.77	0.39	一夫
RMH-A058	9.55	8.59/-0.96	-10.04	8.40/-1.15	-12.09	8.61/-0.94	-9.84	8.53/-1.02	-10.68	8.51/-1.04	-12.69	0.15	理工
		-	-	8.71/-0.84	-8.80	8.45/-1.1	-11.52	8.87/-0.68	-7.12	8.9/-0.65	-6.81	0.84	一夫
G23030111	20.10	-	-	17.36/-2.74	-13.64	17.51/-2.6	-12.89	18.19/-1.91	-9.50	17.55/2.55	-10.52	2.74	理工
		-	-	18.28/-1.82	-9.05	18.61/1.49	-7.41	18.64/-1.46	-7.26	18.42/-1.68	-8.36	1.82	一夫

表 7 本标准方法（180℃*30min）验证数据分析

土壤标准样品编号	标准值	检测值	相对误差%	标准偏差	相对标准偏差%	检测单位
GBW(E)070243	0.56	0.55	-1.79	0.027	4.97	理工大
		0.54	-3.57	0.009	1.71	一夫
ERM -510501	1.07	1.05	-1.91	0.033	3.11	理工大
GBW(E)070244	2.41	2.43	0.83	0.107	4.38	理工大
GBW(E)070245	3.64	3.44	-5.49	0.058	7.69	理工大
		3.51	-3.70	0.036	1.03	一夫
RMU081	5.17	4.71	-8.82	0.023	0.49	理工大
		4.92	-4.84	0.057	1.15	一夫
RMH-A058	9.55	8.61	-9.82	0.057	0.66	理工大
		8.45	-11.52	0.072	0.85	一夫
G23030111	20.10	17.51	-12.89	0.282	1.61	理工大
		18.61	-7.43	0.205	1.10	一夫

表 8 本标准方法（180℃*30min）氧化率分析

样品	标准值	氧化系数 1.00			氧化系数 1.02			氧化系数 1.05			检测单位
		检测值	相对误差%	氧化率%	计算值	相对误差%	氧化率%	计算值	相对误差%	氧化率%	
GBW(E)070243	0.56	0.55	-1.79	98.21	0.56	0.18	100.18	0.58	3.13	103.13	理工大
		0.54	-3.57	96.43	0.55	-1.79	98.21	0.57	1.79	101.79	一夫
ERM -510501	1.07	1.05	-1.91	98.13	1.07	0.09	100.09	1.10	3.04	103.04	理工大
GBW(E)070244	2.41	2.43	0.83	100.83	2.48	2.85	102.85	2.55	5.87	105.87	理工大
GBW(E)070245	3.64	3.44	-5.49	94.51	3.51	-3.60	96.40	3.61	-0.77	99.23	理工大
		3.51	-3.7	96.43	3.58	-3.57	98.36	3.69	1.25	101.25	一夫
RMU081	5.17	4.71	-8.82	91.10	4.80	-7.08	92.92	4.95	-4.34	95.66	理工大
		4.92	-4.84	95.16	5.02	-4.84	97.07	5.17	-0.08	99.92	一夫
RMH-A058	9.55	8.61	-9.82	90.16	8.78	-8.04	91.96	9.04	-5.34	94.66	理工大
		8.45	-11.52	88.48	8.62	-11.52	90.25	8.87	-7.09	92.91	一夫
G23030111	20.1	17.51	-12.89	87.11	17.86	-11.14	88.86	18.39	-8.53	91.47	理工大
		18.61	-7.43	92.59	18.98	-7.41	94.44	19.54	-2.78	97.22	一夫

表 9 磷石膏样品 180℃*30min 检测结果

磷石膏样品	有机质含量%	标准偏差 SD	相对标准偏差%
尾渣	10.24	0.068	0.66
磷石膏 1 号	0.45	0.054	12.00
磷石膏 2 号	0.33	0.023	6.97
磷石膏 3 号	0.42	0.029	6.91
磷石膏 4 号	0.07	0.008	11.43
磷石膏 5 号	0.67	0.026	3.88
磷石膏 6 号	0.74	0.021	2.84

3.2 磷石膏样品验证实验

2023 年 6 月～9 月，武汉理工大学和一夫科技股份有限公司进行了磷石膏中有机质含量的验证试验。本标准验证性试验共收集到来自 16 家磷石膏生产与应用企业的 34 个样品，涉及湖北、云南、贵州、四川和安徽 5 个省，其中 8 个样品为磷建筑石膏（编号 1～8#），2 个样品为煅烧无水磷石膏（编号 9～10#），21 个样品为二水磷石膏（编号 11～31#），1 个样品为磷石膏制品（编号 32#），2 个样品为浮选净化尾渣（编号 33～34#）。样品提供单位主要有：湖北兴发化工集团股份有限公司、湖北宜化松滋肥业有限公司、湖北楚星化工股份有限公司、湖北新洋丰集团、湖北兴兴环保科技有限公司、湖北三宁化工股份有限公司、云天化集团有限责任公司（安宁）、云南祥丰金麦化工有限公司、昆明川金诺化工股份有限公司、瓮福达州化工有限责任公司、四川宏达股份有限公司、四川发展龙蟒股份有限公司、四川川恒化工股份有限公司、安徽六国化工股份有限公司、贵州磷化绿色环保产业有限公司、一夫科技股份有限公司。

34 组样品，每组样品平行检测 5 次，剔除异常数据后取平均值，两个单位验证的总检测样品组数 68 组，有效检测数据共为 316 组，磷石膏中的有机质含量用有机碳含量表征，实验数据汇总结果见表 10。

表 10 验证数据汇总表

样品 编号	理工大				一夫科技				总平 均值%	再现性 绝对 值%
	平均 值%	标准偏 差%	相对标 准偏 差%	重复性 极差%	平均 值%	标准偏 差%	相对标 准偏 差%	重复性 极差%		
1	0.04	0.005	12.97	0.013	0.05	0.009	17.90	0.020	0.05	0.009
2	0.23	0.021	9.30	0.049	0.19	0.008	4.26	0.020	0.21	0.039
3	0.26	0.018	6.86	0.047	0.25	0.007	2.72	0.018	0.25	0.013
4	0.22	0.013	5.81	0.036	0.20	0.007	3.51	0.017	0.21	0.020
5	0.36	0.014	3.85	0.038	0.34	0.006	1.82	0.015	0.35	0.014
6	0.10	0.009	9.62	0.022	0.07	0.006	7.50	0.014	0.08	0.022
7	0.17	0.010	6.00	0.022	0.17	0.003	1.84	0.006	0.17	0.001
8	0.30	0.020	6.93	0.046	0.27	0.008	2.79	0.018	0.28	0.023
9	0.09	0.005	5.85	0.011	0.04	0.001	2.51	0.002	0.06	0.043
10	0.00	0.007	-379.6	0.018	-0.07	0.011	-15.08	0.023	-0.04	0.068
11	0.26	0.025	9.48	0.054	0.29	0.006	2.17	0.017	0.28	0.022
12	-0.04	0.018	-49.10	0.033	-0.02	0.012	-51.84	0.032	-0.03	0.013
13	0.26	0.018	6.88	0.044	0.25	0.008	3.18	0.018	0.26	0.015
14	0.02	0.010	47.94	0.023	0.03	0.009	34.53	0.020	0.02	0.006
15	0.04	0.003	7.44	0.006	0.09	0.020	22.90	0.042	0.06	0.046
16	0.03	0.003	10.54	0.006	0.06	0.009	14.28	0.018	0.05	0.029
17	0.26	0.012	4.54	0.032	0.27	0.017	6.26	0.048	0.27	0.015
18	0.22	0.008	3.74	0.020	0.25	0.004	1.59	0.009	0.23	0.026
19	0.19	0.013	6.57	0.028	0.18	0.014	8.15	0.039	0.18	0.015
20	0.02	0.009	47.17	0.022	0.05	0.011	23.01	0.023	0.03	0.026
21	0.42	0.017	3.97	0.043	0.41	0.008	1.85	0.019	0.41	0.005
22	0.40	0.027	6.86	0.064	0.38	0.013	3.38	0.032	0.39	0.020
23	0.18	0.016	8.86	0.045	0.18	0.014	7.59	0.027	0.18	0.004
24	0.24	0.017	7.16	0.044	0.22	0.007	3.26	0.016	0.23	0.015
25	0.17	0.009	5.40	0.022	0.17	0.018	10.76	0.042	0.17	0.006
26	0.18	0.013	7.31	0.033	0.17	0.011	6.68	0.024	0.17	0.012
27	0.32	0.031	9.66	0.071	0.31	0.011	3.66	0.030	0.31	0.019
28	0.07	0.007	10.09	0.017	0.03	0.005	14.49	0.012	0.05	0.033
29	0.08	0.003	3.47	0.006	0.09	0.007	7.59	0.015	0.09	0.018
30	0.15	0.021	13.88	0.049	0.11	0.011	10.19	0.027	0.13	0.039
31	0.09	0.005	6.12	0.011	0.08	0.002	2.07	0.004	0.08	0.005
32	0.21	0.010	4.83	0.022	0.24	0.007	2.95	0.017	0.23	0.029
33	5.18	0.039	0.75	0.097	4.65	0.111	2.39	0.298	4.92	0.526
34	0.32	0.007	2.32	0.014	0.34	0.003	0.77	0.007	0.33	0.020

3.2.1 磷石膏中有机质含量分析

两个单位验证的 34 个磷石膏样品有机质含量总平均值与占比见表 11

表 11 磷石膏中有机质含量分析

有机质含量平均值 %	组数	占比
≤0.03	3	8.8 %
≤0.10	12	35.3 %
0.10~0.30 之间	16	47.1 %
≥0.30	6	17.6 %
>0.50	1	2.9 %

从结果分析来看，验证实验的磷石膏样品中的有机质含量均小于 0.50%，以 0.10~0.30% 为主，浮选净化有机渣中有机质含量最高，平均值为 4.92 %。

3.2.2 重复性与再现性误差分析

武汉理工大学与一夫科技公司两个单位共测 68 组样品，其数据的重复性极差及再现性差值分析结果表明，平行测试的极差绝对值小于 0.02%的占比为 45.6%；小于 0.03%的占比为 64.7%。34 个样品两个单位数据的再现性差值小于 0.02 %的占比为 55.9%，小于 0.03%的占比为 79.4%，小于 0.04%的占比为 88.2%。表明数据具有良好的可复现性。考虑到不同检测人员和不同实验的差异，本标准规定平行测定结果相差不得超过 0.03%。再现性差值不超过 0.04%。

表 12 重复性与再现性分析

68 组全部试样	重复性极差绝对值%	≤0.02	≤0.03	≤0.04	≤0.05
	组数	31	44	52	63
	占比	45.6	64.7%	76.5%	92.6%
34 组样品	再现性绝对差值 %	≤0.02	≤0.03	≤0.04	≤0.05
	组数	19	27	30	32
	占比	55.9%	79.4%	88.2%	94.1%

3.2.3 相对误差与相对标准偏差分析

验证数据中剔除异常数据，共有 316 组有效数据，与样品平均值的相对误差绝对值小于 5% 的组数 178 组，占比 56.3%；相对误差小于 10% 的组数 258 组，占比 81.6%。

由于样品中的有机质的差异，相对标准偏差数据按不同有机质含量统计，全部 68 组数据中，有机质含量不超过 0.03%的组数为 7 组，相对标准偏差均超过 10%；

有机质含量大于 0.03%且小于 0.10%的组数为 17 组，相对标准偏差小于 10%的占比 52.9%；有机质含量介于 0.01~0.30%之间的组数 32 组，相对偏差小于 10%的占比 90.6%；有机质含量大于 0.30%的组数 12 组，相对标准偏差均小于 10%。

表 13 验证实验的相对标准偏差分析

验证单位	理工大				一夫科技			
有机质含量范围%	≤0.03	>0.03 ≤0.10	>0.10 ≤0.30	>0.30	≤0.03	>0.03 ≤0.10	>0.10 ≤0.30	>0.30
组数	4	8	16	6	3	8	17	6
相对标准偏差<10%比例	0	62.5%	93.8%	100%	0	44.4%	87.5%	100%
68 组数据总分析								
有机质含量范围%	≤0.03		>0.03 ≤0.10		>0.10 ≤0.30		>0.3	
组数	7		17		32		12	
相对标准偏差≤10%比例	0		52.9%		90.6%		100%	

通过验证数据分析，本标准适用于含量大于 0.03%的磷石膏中有机质有分析，含量低于 0.03%，实验误差偏大。

4 标准中所涉及的专利

通过资料查询，直至目前尚未发生有关专利所属权的请求，故本标准不涉及相关专利与知识产权。

5 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况；

目前国内磷石膏产生量约占全国工业副产石膏总量的 50%以上，堆存量已超过 8 亿吨以上，每年新增堆存量约 4000 万吨，产量主要集中在云、贵、川、鄂。随着生态文明建设要求不断深化，磷石膏库新建及改扩建均受到政策限制，磷石膏利用问题已成为我国磷化工行业健康持续发展的主要瓶颈。随国家与地方对磷石膏综合利用率要求的不断提高，磷石膏目前的主要应用领域是石膏建材、公路路基材料、矿山生态修复等，而磷石膏中杂质含量是制约其应用的主要因素。目前净化磷石膏处理线已在全国各地兴建，湖北省《关于加强磷石膏综合治理促进磷化工产业高质量发展的意见》中明确要求“到 2025 底，新产生的磷石膏全部实现无害化处理，综合利用率达到国家规定要求，实现产、消（磷石膏综合利用及安全堆存）动态平

衡”。而湖北省年新产生量高达 4000 万吨，综合利用的压力巨大。因此快速准确地分析磷石膏中有机质的含量，不仅能提高磷石膏净化处理的精准性避免盲目性，为优化与评价净化工艺提供数据支撑；而且也为磷石膏在建材领域的应用提供质量保障，为加快磷石膏利用步伐创造有利条件。

本标准的制定具有重要的社会效益与经济效益。

6 采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析或与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

国内外均无磷石膏中有机质分析方法，在本标准制定过程中主要参考了 NF-P94-055-1993 Soils Investigation And Testing - Determination Of The Organic Matter Content - Soil Chemical Test（法国 NF P 94-055-1993 土壤有机物含量的测定 化学法）、VGB 电力技术协会（VGB POWER TECH）制定的《烟气脱硫石膏分析》中有关有机质的分析方法、GB 9834- 88《土壤有机质测定法》、GB/T 50123-2019 土工试验方法标准、交通部 JTG 3430—2020《公路土工试验规程》、农业部 NY/T 85-1988 土壤有机质测定方法、农业部 NY481-2002《有机-无机复混肥料》、农业部 NY-T525-2021《有机肥料》等标准，本标准与国内外相关标准对比见表 14。

表 14 本标准拟用方法与国内外重铬酸钾容量法标准对比表

项目	本标准	NF P 94-055-1993 《土壤有机物含量的测定》	德国 VGB 协会脱硫石膏的有机物测试方法	GB 9834- 88 《土壤有机质测定法》	GB/T 50123-2019 土工试验方法标准	JTG 3430—2020 《公路土工试验规程》	NY481-2002 《有机-无机复混肥料》、	NY-T525-2021 《有机肥料》
加热方式	烘箱法	加热沸腾	适用于在 10 min 内使反应混合物沸腾	电砂浴法	油浴法	油浴法	水浴法	水浴法
加热温度与消煮时间	180℃ 消煮 30min	沸腾 5 min	(148±3)℃110min	200~230℃ 消煮 5±0.5 min	170-180℃ 消煮 5 min	170-180℃ 消煮 5 min	沸水 30min	沸水 30min
容器	三角烧瓶+小漏斗 (无需转移液体)	球形容器+冷凝柱+水冷装置 (无需转移液体)	磨口玻璃容器+冷凝管 (无需转移液体)	三角烧瓶+冷凝管 (无需转移液体)	硬质试管+小漏斗 (需转移液体)	硬质试管+小漏斗 (需转移液体)	三角烧瓶+小漏斗 (无需转移液体)	三角烧瓶+小漏斗 (无需转移液体)
有机质含量限量		——	——	<15%	<15%	<15%	——	——
K ₂ Cr ₂ O ₇ 浓度	0.4mol/L 重铬酸钾一硫酸溶液 10ml	4%重铬酸钾 10ml+15ml 硫酸 (二次移液)	0.02mol/L 含硫酸汞的重铬酸钾溶液 10ml+含硫酸银的硫酸 30ml (二次移液)	0.4mol/L 重铬酸钾一硫酸溶液 10ml (一次移液)	0.8mol/L 重铬酸钾溶液 5 ml+5 ml 硫酸 (二次移液)	0.075mol/L 重铬酸钾一硫酸溶液 10ml (一次移液)	0.5mol/L 重铬酸钾一硫酸溶液 10ml (一次移液)	0.8mol/L 重铬酸钾溶液 50 ml+50ml 硫酸 (二次移液)
铁剂	0.2mol/L 硫酸亚铁	0.2mol/L 硫酸亚铁铵	硫酸亚铁铵溶液 0.12mol/L	0.2mol/L 硫酸亚铁	0.2mol/L 硫酸亚铁或硫酸亚铁铵	0.2mol/L 硫酸亚铁或硫酸亚铁铵	0.4mol/L 硫酸亚铁	0.2mol/L 硫酸亚铁
配制 1L 铁剂时的硫酸用量	浓硫酸 20ml	浓硫酸 20ml	浓硫酸 20ml	浓硫酸 20ml	6mol/L 硫酸溶液 30 mL	浓硫酸 15ml	浓硫酸 20ml	浓硫酸 20ml
平行测定结果的绝对差值					——	——	不大于 0.6%	不大于 0.6%(有机质含量不大于 20%)
不同实验室测定结果的绝对差值		——		——	——	——	不大于 1.2%	不大于 1.0%(有机质含量不大于 20%)