**发布**

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局

中国国家标准化管理委员会

201x-××-××实施

201x-××-××发布

石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法

Chemical analysis methods of gypsum and gypsum products for sulfur forms

（征求意见稿）

GB /T XXXX—201X



中华人民共和国国家标准

UDC 666.112.3.01:543.06

Q 33

目 次

前言………………………………………………………………………………………………………Ⅱ

[1 范围………………………………………………………………………………………………………1](#_Toc174432999)

[2 规范性引用文件………………………………………………………………………………………… 1](#_Toc174433000)

[3试验的基本要求…………………………………………………………………………………………](#_Toc174433003) 1

[4试验报告………………………………………………………………………………………………… 1](#_Toc174433004)

5试样的制备………………………………………………………………………………………………2

[6亚硫酸盐和硫化物的连续测定（离子色谱法）………………………………………………………2](#_Toc174433005)

[7硫化物的测定（离子色谱法-电化学检测器法）………………………………………………………2](#_Toc174433006)

[8单质硫的测定（离子色谱法）…………………………………………………………………………](#_Toc174433007) 7

[9单质硫的测定（液相色谱法）…………………………………………………………………………](#_Toc174433008)9

10硫酸盐的测定（重量法）………………………………………………………………………………10

[11Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相测定……………………………………………](#_Toc174433009) 10

附录A（规范性附录）验收分析序..........................................................................................................13

1. 前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国轻质装饰与装修建筑材料标准化技术委员会（SAC/TC 195）归口。

本标准起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司。

本标准参加起草单位：

本标准起草人：

本标准首次发布。

1. **石****膏及石膏制品中形态硫化学分析方法**
   1. **范围**

本标准规定了石膏及石膏制品中亚硫酸盐、硫化物、单质硫和硫酸盐的化学分析方法和石膏及石膏制品中Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙、二水硫酸钙三相的化学分析方法。

本标准适用于天然石膏、各种工业副产石膏、各种石膏制品及指定采用本标准的其它材料中亚硫酸盐、硫化物、单质硫和Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙、二水硫酸钙三相的测定。

* 1. **规范性引用文件**

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 5484石膏化学分析方法

GB/T 6682 分析试验室用水规格和试验方法

GB/T8170 数值修约规则

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则手工取样方法

* 1. **试验的基本要求**
     1. 除另有说明外，试验中所用试剂应不低于分析纯，所用水应符合GB/T 6682中规定的三级水要求。本标准所列市售浓液体试剂的密度指20℃的密度（ρ），单位为克每立方厘米（g/cm3）。所用酸凡未注浓度者均指市售的浓酸。
     2. 试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次，用两次试验结果的平均值表示测定结果。

* + 1. 空白试验

除了另有规定外，使用相同量的试剂，不加入试样，按照相同的测定步骤进行试验，对得到的测定结果进行校正。

* + 1. 结果的表述

所得结果应按GB/T 8170修约。亚硫酸盐、硫化物和单质硫的分析结果以mg/kg表示，保留至小数点后一位。硫酸盐、Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙的分析结果以%表示，保留至小数点后两位，当含量<0.10%时结果保留2位有效数字。

* + 1. 精密度

在同一实验室，由同一人员使用相同设备，并在短时间内按本标准方法分析同一试样时，两次独立分析结果的相对偏差应不大于重复性限。

在不同实验室，由不同人员使用不同的设备，按本标准方法分析同一试样时，各自所得分析结果的相对偏差应不大于再现性限。

* 1. **试验报告**

试验报告应至少包括以下内容：

1. 委托单位；
2. 试样名称；
3. 分析结果；
4. 使用标准（GB/T－201x）；
5. 与规定的分析步骤的差异（如有必要）；
6. 在试验中观察到的异常现象（如有必要）；
7. 试验日期；
8. 实验人签名，审核人签名。
   1. **试样的制备**
      1. 附着水试样的制备

试样应具有代表性和均匀性，按GB/T 2007.1方法取样。将样品按四分法缩分至约100g。用研钵或捣锤人工敲碎样品，制备成粒度小于1mm的试样。石膏制品或纤维石膏需要人工从样品中分离出纸片和纤维等填充物。将试样混匀后，用防止水分蒸发的容器盛装，密封保存，用于附着水、Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相组成的测定。

* + 1. 化学分析试样的制备

将测定附着水后的试样或在（45±3）℃烘干至恒量后的试样缩分至约50g。把试样研磨至全部通过孔径为150µm方孔筛，使用机械研磨时应注意研磨过程中试样温度不超过55℃，制样前清洗干净设备，避免污染试样。然后充分混匀，密封保存，用于亚硫酸盐、硫化物、单质硫和硫酸盐的化学分析。

* 1. **亚硫酸盐和硫化物的连续测定（离子色谱法）**
     1. 方法提要

试样在酸性环境下于密闭容器中溶解，释放出的二氧化硫和硫化氢由无氧氮气或氩流气带出，用氢氧化钾溶液吸收，采用离子色谱法测定吸收液中所生成的亚硫酸根离子，根据称样量和吸收液体积等参数计算样品中的亚硫酸盐含量，然后将吸收液用双氧水氧化，亚硫酸盐和硫化物均被氧化为硫酸盐，用离子色谱法测定硫酸根离子浓度，最后用测得的硫酸根离子浓度和亚硫酸根离子浓度即可算出硫化物含量（差减法）。

* + 1. 试剂与材料
       - 1. 氮气或氩气：纯度不小于99.8%。
         2. 盐酸(HCl)：1.18g/cm3～1.19g/cm3，质量分数36％～38％。
         3. 二水氯化亚锡（SnCl2·2H2O）：固体，密封保存。
         4. 氢氧化钠（NaOH）：固体，密封保存。
         5. 双氧水(H2O2)：质量分数≥30％。
         6. 碳酸钠（Na2CO3）：固体，密封保存。
         7. 碳酸氢钠（NaHCO3）：固体，密封保存。
         8. 丙三醇（C3H8O3）：含量不少于98%。
         9. 盐酸（1+1）溶液：将1份体积的盐酸与1份体积的水混合。
         10. 氯化亚锡溶液（200g/L）：称取约200g二水氯化亚锡（6.2.3）于烧杯中，用300mL盐酸（7.2.2）溶解，用水稀释至1000mL，混匀。
         11. 氢氧化钠溶液（80mmol/L）：称取3.20氢氧化钠(NaOH)于塑料杯中，加1000mL水溶解，贮存于塑料瓶中。
         12. 淀粉溶液（10g/L）：将1g可溶性淀粉置于烧杯中，加水调成糊状后，在搅拌下加入100mL沸水，煮沸约1min，冷却后使中。
         13. SO32-标准溶液（1.00mg/mL）：准确称取新购的亚硫酸钠（Na2SO3，优级纯）1.5743g，置于250mL玻璃烧杯中，加入电阻率为18.3MΩcm的超纯水和5mL分析纯的丙三醇，待完全溶解后，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中。
         14. SO32-溶液浓度的标定：由于SO32-溶液不稳定，建议在每批试验之前重新标定。

准确称取0.1070 g已于120℃烘过2h的碘酸钾*m1*（KIO3，优级纯），精确至0.0001g，置于碘量瓶中，加入2g碘化钾（KI，分析纯）和50mL水，摇动溶解后，加入20mL盐酸（6.2.9），盖好瓶塞，摇匀，置于暗处5min，立即用SO32-标准溶液滴定至淡黄色后，加入淀粉溶液(6.2.12)2mL，继续滴定至蓝色刚好消失，记录消耗SO32-标准溶液的体积*V1*( mL)。

亚硫酸跟标准滴定溶液的浓度按式（1）计算

*c*（SO32-）………………………………………（1）

式中：*c*（SO32-） ——SO32-标准溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m*1——碘酸钾的质量，单位为克（g）；

*V1*——滴定时消耗SO32-标准定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*01——空白试验滴定时消耗SO32-标准定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

80.06——（SO32-）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

71.33——（1/3KIO3）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

* + - * 1. SO32-标准系列溶液

向1000mL容量瓶中移取1.00mg/mL的SO32-标准溶液100mL，加入4.5mL分析纯丙三醇，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中，此溶液的浓度为100mg/L。

准确移取100mg/L的SO32-标准溶液1.00mL、5.00mL、10.00mL、25.00mL、50.00mL分别放入一组100mL容量瓶中，分别加入0.5mL分析纯丙三醇，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液中SO42-浓度分别为1mg/L、5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L。

使用时可根据所需要的SO32-浓度，逐级稀释成相应的浓度。

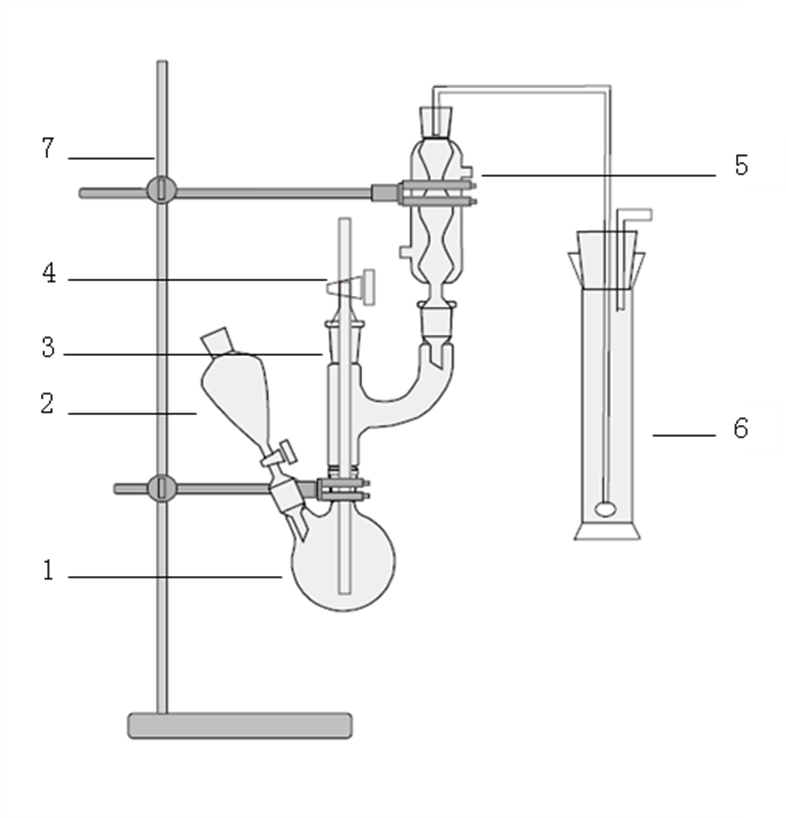
* + - * 1. SO42-标准溶液（1.00mg/mL）：准确称取经105℃-110℃烘干的优级纯Na2SO4 1.4787g，置于250mL玻璃烧杯中，加入电阻率为18.3MΩcm的超纯水，待完全溶解后，移入1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中，此溶液的浓度为1.00mg/mL。
        2. SO42-标准系列溶液：向1000mL容量瓶中移取1.00mg/mL的SO42-标准溶液100mL，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中，此溶液的浓度为100mg/L。

准确移取100mg/L的SO42-标准溶液1.00mL、5.00mL、10.00mL、25.00mL、50.00mL分别放入一组100mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液中SO42-浓度分别为1mg/L、5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L。

使用时可根据所需要的SO42-浓度，逐级稀释成相应的浓度。

* + 1. 仪器与设备
       - 1. 离子色谱仪：包括进样系统，电导检测器，色谱柱，抑制器，定量环，色谱工作站（用于数据的记录、处理和存储）。色谱工作推荐条件：色谱柱采用AS9-HC型分离柱(250mm×4mm)和AG9-HC型保护柱(50mm×4mm)，淋洗液体系选择碳酸钠〔C(Na2CO3)=8mmol/L〕-碳酸氢钠〔C(NaHCO3)=2mmol/L〕溶液，等梯度淋洗，流速1mL/min，进样体积25µL。也可使用其他具有类似测定效果的工作条件。
         2. 样品反应装置

仪器装置示意图如1所示。



1——圆底烧瓶，样品与盐酸在此中反应； 2——分液漏斗；

3——转接头，用于连接通气管4和冷凝管5； 4——通气管，用于通入高纯氮气或氩气流；

5——冷凝管； 6——洗瓶，内装有氢氧化钾溶液

7——支撑架；

图1 测定亚硫酸盐和硫化物装置示意图

* + 1. 分析步骤

按照图1连接好仪器装置图。

* + - * 1. 样品中亚硫酸盐含量的测定

在洗气瓶中准确加入一定体积的氢氧化钠溶液(6.2.11)（*V2，*推荐50mL）。准确称取按5.2制备的样品约1g(*m2*)，精确至0.1mg，置于圆底烧瓶中，轻轻摇动使样品均匀的分散于烧瓶底部，在分液漏斗的颈部装入一个带玻璃管的单孔塞，以50mL/min的速度向仪器内通入氮气或氩气。拧开分液漏斗的旋扭，向双口圆底烧瓶中加入盐酸（6.2.9）10mL和氯化亚锡溶液（6.2.10）15mL，微沸30min，然后取下洗气瓶6，用磨口塞密封，此吸收液记为溶液A。除不称取样品外，其它所有操作相同，随同试样做空白试验。

在分析样品前事先按照仪器使用说明说调试准备仪器，平衡系统至基线稳定。用离子色谱仪测定标准溶液系列（6.2.16），以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标，得到SO32-标准工作曲线。定量移取部分空白对照吸收液和样品吸收液，移取体积计为*V3*（在能够满足仪器测定需要的条件，以移取体积尽量小为宜），溶液经0.22微米微孔滤膜（6.3.2）过滤后用离子色谱仪测定其SO32-的峰面积值，用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，再根据SO32-标准曲线得到吸收液（溶液A）中亚硫酸根离子浓度*c1*(mg/L)。

* + - * 1. 分析结果的计算与表示

亚硫酸盐的结果()按式（2）计算

………………………………………………（2）

式中:——试样中亚硫酸盐含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c1——标准曲线上读取的吸收液A中亚硫酸根离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V2——吸溶液A的体积，单位为毫升（mL）；

m2——试样的质量，单位为克（g）。

* + - * 1. 样品中硫化物含量的测定

向剩余的溶液A中定量加入双氧水(6.2.5)（*V4，*推荐1mL），摇匀后静置30min后待测，该溶液记为溶液B（溶液B的体积=*V2*-*V3*+*V4*）。用离子色谱仪测定标准溶液系列（6.2.16），以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标，得到SO42-标准工作曲线。移取部分空白对照吸收液和样品吸收液，溶液经0.22微米微孔滤膜（6.3.2）过滤后用离子色谱仪测定SO42-的峰面积值，用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，再根据SO42-标准曲线得到吸收液（溶液B）中硫酸根离子浓度*c2*(mg/L)。

* + - * 1. 分析结果的计算与表示

硫化物（S2-）的质量分数按式（3）表示：

…………………………（3）

式中:——试样中硫化物含量（以S计），单位为毫克每千克（mg/kg）；

*c2*——标准曲线上读取的吸收液（B）中硫酸根离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L） ；

*V2*——溶液A的体积（取开始所加入的吸收液的体积），单位为毫升（mL）；

*V3*——测定亚硫酸盐时移取的溶液A体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——加入双氧水的体积，单位为毫升（mL）；

m2——试样的质量，单位为克（g）；

——样品中亚硫酸盐含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

0.3337——SO42-换算为S的系数；

0.4004——SO32-换算为S的系数。

* + - * 1. 精密度

1. 重复性

当测试结果不大于100mg/Kg时，同一操作者两次测量结果的差值不大于10%；当测试结果大于100mg/Kg时，同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于5%。

1. 再现性

当测试结果不大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的差值不大于20%；当测试结果大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的相对偏差不大于10%。

* 1. **硫化物的测定（离子色谱法）(仲裁法)**
     1. 方法提要

试样在密闭容器中经加热和盐酸分解，释放出的硫化氢由高纯氮气或氩流气带出，用氢氧化钠溶液吸收，将硫化氢定量转化为硫离子，用离子色谱仪（电化学检测器）测定吸收液中的硫离子浓度。

* + 1. 试剂与材料
       - 1. 氮气或氩气：纯度不小于99.8%。
         2. 盐酸(HCl)：1.18g/cm3～1.19g/cm3，质量分数36％～38％。
         3. 二水氯化亚锡（SnCl2·2H2O）：固体，密封保存。
         4. 氢氧化钠（NaOH）：固体，密封保存。
         5. 醋酸钠（CH3COONa）：固体，密封保存。
         6. 盐酸（1+1）溶液：将1份体积的浓盐酸与1份体积的水混合。
         7. 氢氧化钠溶液（80mMol/L）：称取3.20g氢氧化钠(7.2.4)于塑料杯中，加1000mL水溶解，贮存于塑料瓶中。
         8. 淀粉溶液（10g/L）：将1g可溶性淀粉置于烧杯中，加水调成糊状后，在搅拌下加入100mL沸水，煮沸约1min，冷却后使中。
         9. S2-标准溶液（1.00mg/mL）：准确称取优级纯Na2S·9H2O固体7.4916g置于预先放入约200mL的氢氧化钠溶液（7.2.7）中，待Na2S·9H2O完全溶解后，移入1000mL容量瓶中，用氢氧化钠溶液（7.2.7）稀释至标线，摇匀，储存于塑料瓶中。使用时根据所需要的S2-浓度，用氢氧化钠（7.2.7）溶液逐级稀释成相应的浓度。
         10. S2-标准溶液（1.00mg/mL）的标定：由于S2-溶液不稳定，建议在每批试验之前重新标定。

准确称取0.1070 g已于120℃烘过2h的碘酸钾m1（KIO3，优级纯），精确至0.0001g，置于碘量瓶中，加入2g碘化钾（KI，分析纯）和50mL水，摇动溶解后，加入20mL盐酸（8.2.6），盖好瓶塞，摇匀，置于暗处5min，立即用S2-标准溶液滴定至淡黄色后，加入淀粉溶液(8.2.5)2mL，继续滴定至蓝色刚好消失，记录消耗S2-标准溶液的体积V5( mL)。S2-标准溶液的浓度按式（4）计算

c（S2-）……………………………………………………（4）

式中：c（S2-） ——S2-标准溶液的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m3——碘酸钾的质量，单位为克（g）；

V5——滴定时消耗S2-标准定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V05——空白试验滴定时消耗S2-标准定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

32.02——（S2-）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

71.33——（1/3KIO3）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol））。

* + - * 1. S2-标准系列溶液

向1000mL容量瓶中移取1.00mg/mL的S2-标准溶液100mL，用用氢氧化钠（7.2.7）稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中，此溶液的浓度为100mg/L。

准确移取100mg/L的S2-标准溶液0.10mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL分别放入一组100mL容量瓶中，分别加入0.5mL分析纯丙三醇，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液中SO42-浓度分别为0.1mg/L、0.25mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L。

使用时可根据所需要的S2-浓度，逐级稀释成相应的浓度。

* + 1. 仪器与设备
       - 1. 离子色谱仪：包括进样系统，电化学检测器（银工作电极，Ag/AgCl参比电极模式，脉冲安培模式），色谱柱定量环，色谱工作站（用于数据的记录、处理和存储）。色谱工作推荐条件：色谱柱采用AS7型分离柱（250mm×2mm）和AG7型保护柱（50mm×2mm），淋洗液体系选择氢氧化钠〔C(NaOH)=100mmol/L〕-醋酸钠〔C(CH3COONa)=250mmol/L〕溶液，等梯度淋洗，流速0.25mL/min，进样体积25µL。也可使用其他具有类似测定效果的工作条件。
         2. 0.22μm滤器及滤膜
         3. 样品反应装置

仪器装置示意图同7.3.3

* + 1. 分析步骤

样品前处理同6.4.1

在分析样品前事先按照仪器使用说明说调试准备仪器，平衡系统至基线稳定。溶液A经0.22微米微孔滤膜（7.3.2）过滤后用离子色谱仪测定标准溶液系列（8.2.11），以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标，得到S2-标准工作曲线。用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，在根据S2-标准曲线得到吸收液中S2-浓度*c3*(mg/L)。

* + 1. 分析结果的计算与表示

硫化物（S2-）的计算公式按式（5）表示：

…………………………………………………（5）

式中:——试样中硫化物（以S2-计）含量，单位为毫克每升（mg/L）；

*c3*——标准曲线上读取的吸收液（A）中硫化物（S2-）的浓度，单位为毫克每升（mg/L） ；

v2——吸溶液A的体积，单位为毫升（mL）；

m4——试样的质量，单位为克（g）。

* + 1. 精密度
       - 1. 重复性

当测试结果不大于100mg/kg时，同一操作者两次测量结果的差值不大于10%；当测试结果大于100mg/kg时，同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于5%。

* + - * 1. 再现性

当测试结果不大于100mg/Kg时，不同实验室间测量结果的差值不大于20%；当测试结果大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的相对偏差不大于10%。

* 1. **单质硫的测定（离子色谱法）**
     1. 方法提要

用无水乙醇在超声条件下萃取样品中单质硫，取过滤后的萃取液与反应液反应，将反应液中的单质硫转化为硫代硫酸根离子，然后用离子色谱仪(电导检测器)测定生成的硫代硫酸根离子的量，并进一步计算出样品中单质硫的含量。

* + 1. 试剂与材料
       - 1. 高纯硫：纯度＞99.99%；
         2. 丙三醇：含量不少于98%；
         3. 亚硫酸钠：优级纯，密封遮光保存；
         4. 四氯化碳：色谱淋洗剂；
         5. 无水乙醇：0.789g/cm3～0.791g/cm3，质量分数≥99.7％；
         6. 氢氧化钠（NaOH）：固体，密封保存；
         7. 氢氧化钠溶液（45mMol/L）：称取1.80g氢氧化钠(9.2.6)于塑料杯中，加1000mL水溶解，贮存于塑料瓶中。
         8. 反应液：反应液为亚硫酸钠和丙三醇的混合溶液，亚硫酸钠的浓度为5mmol/L，丙三醇的含量为0.5wt%。
         9. 单质硫标准储备液（100 mg/L）：准确称取高纯硫0.1000g于300mL玻璃烧杯中，向其中加入10mL四氯化碳，待高纯硫完全溶解后加入约200mL乙醇（8.2.5），混合均匀后将其转移入1000mL容量瓶中，用乙醇（9.2.5）稀释至标线，摇匀，贮存于玻璃瓶中。
         10. 单质硫标准系列溶液：分别移取上述100 mg/L的单质硫标准溶液0.1mL、0.5mL、1mL、2mL、5mL、10mL至100mL容量瓶中，用反应液稀释至刻度，得到单质硫标准系列溶液0.1mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L。

使用时可根据所需要的单质S浓度，逐级稀释成相应的浓度。

* + 1. 仪器与设备
       - 1. 离子色谱仪：包括进样系统，电导检测器，色谱柱，抑制器(如果采用电解膜抑制器，应采用外接水方式再生)，定量环，色谱工作站（用于数据的记录、处理和存储）。色谱工作推荐条件：色谱柱采用AS18型分离柱(250mm×4mm)和AG18型保护柱(50mm×4mm)，淋洗液体系选择氢氧化钠〔C(NaOH)=45mmol/L〕〕溶液，等梯度淋洗，流速1mL/min，进样体积25µL。也可使用其他具有类似测定效果的工作条件。
         2. 超声波清洗器：频率45KHz~100KHz；控温范围10℃-80℃。
         3. 离心机：配有聚乙烯（或聚四氟乙烯）离心管。
         4. 0.22μm滤器及滤膜。
         5. 比色管：10mL。
    2. 分析步骤

准确称取按5.2制备的样品(*m4*)，精确至0.1mg（根据样品中单质硫含量的高低，称样量可以在0.1g～2g之间进行调整），加入到聚乙烯（或聚四氟乙烯）离心管中，加入体积约为5mL的无水乙醇（8.2.5），密封塑料管后充分振荡，然后置于温度为30℃的超声波浴（8.3.2）中进行超声萃取，萃取时间为15min，充分振荡后用离心机（8.3.3）进行离心分离，将上清液移入10mL比色管（8.3.5）中，再用适量的无水乙醇洗涤剩余的残渣，离心后的上清液也并入比色管中，用无水乙醇（8.2.5）定容（*V6*），此溶液计为溶液C。

准确移取一定体积溶液C（*V7*，推荐2.5mL）置于10mL比色管中，加入约5mL反应液（8.2.8）常温超声5min，之后用反应液定容（*V8*）。在分析样品前事先按照仪器使用说明说调试准备仪器，平衡系统至基线稳定。用离子色谱仪测定标准溶液系列（8.2.10），以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标，得到S标准工作曲线。移取部分空白对照吸收液和样品液，溶液经0.22微米微孔滤膜（7.3.2）过滤后用离子色谱仪测定S的峰面积值，用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，再根据S标准曲线得到样品液中单质硫浓度*c4*(mg/L)。

* + 1. 分析结果的计算与表示

单质硫（）的计算公式按式（6）计算：

……………………………………………（6）

式中：——试样中单质硫的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*c4*——从标准曲线上读取的待测溶液中单质硫的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*v6*——试样预处理时第一次定容的体积，单位为毫升（mL）；

*v7*——分取第一次定容的溶液的体积，单位为毫升（mL）L；

*v8*——第二次定容的体积，单位为毫升（mL）；

*m4*——试料的质量，单位为克（g）。

* + - * 1. 重复性

当测试结果不大于100mg/kg时，同一操作者两次测量结果的差值不大于10%；当测试结果大于100mg/kg时，同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于5%。

* + - * 1. 再现性

当测试结果不大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的差值不大于20%；当测试结果大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的相对偏差不大于10%。

* 1. **单质硫的测定（液相色谱法）（仲裁法）**
     1. 方法提要

用乙醇在超声条件下萃取石膏及其制品中单质硫。萃取液经离心过滤得到上层清液，用液相色谱测定萃取液中的单质硫。

* + 1. 试剂与材料
       - 1. 高纯硫：纯度＞99.99%；
         2. 甲醇：0.791g/cm3～0.793g/cm3，质量分数≥99.5％
         3. 无水乙醇：0.789g/cm3～0.791g/cm3，质量分数≥99.7％；
         4. 甲醇溶液：将97份体积的甲醇与3份体积的水混合；
         5. 单质硫标准储备液（100 mg/L）：准确称取0.1000g单质硫，用乙醇(9.2.3)溶解，定容至1L。
         6. 单质硫标准系列溶液：分别移取上述100 mg/L的单质硫标准溶液0.1mL、0.5mL、1mL、2mL、5mL、10mL至100mL容量瓶中，用反应液稀释至刻度，得到单质硫标准系列溶液0.1mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L；

使用时可根据所需要的单质硫浓度，逐级稀释成相应的浓度。

* + 1. 仪器与设备
       - 1. 液相色谱仪：包括进样系统，紫外检测器，检测波长254 nm，色谱柱，定量环，色谱工作站（用于数据的记录、处理和存储）。色谱工作推荐条件：色谱柱采用C18反相柱（5μm，100 Å，4.6\*250mm），流动相选择甲醇溶液（9.2.4），等梯度淋洗，流速1mL/min，进样体积20µL。也可使用其他具有类似测定效果的工作条件。
         2. 超声波清洗器：频率45KHz~100KHz；控温范围10-80℃。
         3. 离心机：配有聚乙烯（或聚四氟乙烯）离心管。
         4. 0.22μm滤器及滤膜。
    2. 分析步骤

准确称取按5.2制备的样品(*m5*)0.1g，精确至0.1mg（根据样品中单质硫含量的高低，称样量可以在0.1g～2g之间进行调整）。将试料置于离心管中，加乙醇萃取液（*V9*，推荐10mL），与试料混匀，置于超声仪（10.3.2）中，控制超声仪温度30℃，超声15min，取出再次摇匀，静置5min后，离心机（10.3.3）中离心，过滤取上层清液于密封于螺纹进样瓶中。在分析样品前事先按照仪器使用说明说调试准备仪器，平衡系统至基线稳定。用离子色谱仪测定标准溶液系列（10.2.5），以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标，得到S标准工作曲线。移取部分空白对照吸收液和样品液，过滤后用液相色谱仪测定S的峰面积值，用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值后，再根据S标准曲线得到样品液中单质硫浓度*c5*(mg/L)。

* + 1. 分析结果的计算与表示

单质硫（）的计算公式按式（7）计算：

……………………………………………………（7）

式中：—试样中单质硫的质量分数，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*c5*—萃取液中单质硫的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*V9*—萃取液的体积，单位为毫升（mL）；

m5—试样质量，单位为克（g）*。*

* + 1. 精密度
       - 1. 重复性

当测试结果不大于100mg/kg时，同一操作者两次测量结果的差值不大于10%；当测试结果大于100mg/kg时，同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于5%。

* + - * 1. 再现性

当测试结果不大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的差值不大于20%；当测试结果大于100mg/kg时，不同实验室间测量结果的相对偏差不大于10%。

* 1. **硫酸盐的测定**
     1. 测定

硫酸盐的测定参照GB/T5484-2012 石膏化学分析方法10.2

* + 1. 分析结果的计算与表示

…………………………………………………………（8）

式中：—GB/T 5484-2012中计算得到的三氧化硫的质量分数，单位为百分号（%）；

1.2——SO3转换为SO42-的系数*。*

* 1. **Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相组成的测定**
     1. 石膏中Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙组成的测定

参照GB/T XXXX-201X 《建筑石膏相组成分析方法》

* + 1. 石膏制品中Ⅲ型无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙组成的测定
       - 1. 方法提要

把95%的乙醇溶液加入到样品中后，乙醇溶液中的水与无水石膏结合生成半水石膏，而不能继续与半水石膏反应生成二水石膏，从而确定无水石膏的含量。在测定了无水石膏后的试样中加入蒸馏水，全部的半水石膏都会转化成二水石膏，此时，试样所增加的重量为半水石膏水化成二水石膏所增加的结晶水的量，经过45℃干燥，除去多余的水份，从而确定半水石膏的含量。在200℃加热15min，石膏失去全部结晶水，从而确定二水石膏的含量。计算结果精确至0.01%。

* + - * 1. 试剂

95%乙醇：向装有95mL无水乙醇的100mL容量瓶中加入5mL蒸馏水，摇匀。

* + - * 1. 仪器与设备

1. 烘箱或高温炉：温度能控制在200℃±5℃。
2. 容器:可用带盖称量瓶(推荐规格50 mm×30mm)。
   * + - 1. 分析步骤
         2. 附着水与Ⅲ型无水硫酸钙含量的测定

准确称取按5.1制备的样品3g（*m6*），精确至0.0001g，置于恒重的称量瓶中，加入5ml 95%乙醇溶液，试样湿润均匀，静止（10min）后放入(45±3)℃烘箱中干燥至恒重（加热过程中称量瓶应敞开盖，初次称量时间≥8h，烘干时间相隔1h的两次称量之差不大于0.001g即为恒重）取出立即盖上盖子，放入干燥器冷却30min，称量恒重后的试样质量*m7*。

* + - * 1. 分析结果的计算与表示

当*m6*﹥*m*7时，试样附着水的质量分数，Ⅲ型无水硫酸钙的质量分数＝0

当*m*6﹤*m*7时，试样中附着水的质量分数为0，Ⅲ型无水硫酸钙的质量分数按下式计算：………………………………………（7）

式中：——试样中附着水的质量分数，％；

——试样中Ⅲ型无水硫酸钙的质量分数，％；

*m*7——烘干后试样的质量，单位为克（g）；

*m*6——试样的质量，单位为克（g）；

15.11——CaSO4与H2O的摩尔质量比，即136/9=15.11；

* + - * 1. 半水硫酸钙的测定

准确称取按5.1制备的样品3g（*m8*），精确至0.0001g，置于已恒重的称量瓶中，加入2ml蒸馏水，试样湿润均匀，浸泡2h以上，然后在(45±3)℃下烘干至恒重（加热过程中称量瓶应敞开盖,初次称量时间≥8h）。取出立即盖上盖子，放入干燥器冷却30min，称量恒重后的试样质量*m9*。

* + - * 1. 分析结果的计算与表示如下：

当*m*6﹥*m*7时，半水硫酸钙的含量按式（8）计算：

……………………………………（8）

当*m*6﹤*m*7时，半水硫酸钙的含量按式（9）计算

……………………………………（9）

式中：——试样中半水硫酸钙的质量分数，％；

*m*9——吸水恒重后试样质量，单位为克（g）；

*m*8——吸水前试样的质量，单位为克（g）；

——试样中附着水的质量分数，%。

——试样中Ⅲ型无水硫酸钙的质量分数，%；

5.37­——CaSO4·H2O与H2O的摩尔质量比，即145/27=5.37；

0.265——2H2O与CaSO4的摩尔质量比，即36/136=0.265。

* + - * 1. 二水硫酸钙含量的测定

准确称取按5.1制备的样品3g（*m10*），精确至0.0001g，置于已干燥至恒重的的称量瓶中，再将称量瓶放入已经达到200℃的烘箱内，加热15min（加热过程中称量瓶应敞开盖）。取出立即盖上盖子，放入干燥器中冷却30min，称量试样质量*m*11（不需要恒重），分析结果的计算与表示如下：

当*m*6﹥*m*7时，二水硫酸钙含量按式（10）计算：

……………（10）

当*m*6﹤*m*7时：二水硫酸钙含量按式（11）计算：

……………………………………（11）

式中：——试样中二水硫酸钙的质量分数，％；

*m*11——烘干后试样的质量，单位为克（g）；

*m*10——试样的质量，单位为克（g）

——试样中附着水的质量分数，%

——试样中半水硫酸钙的质量分数，%；

4.78——CaSO4·2H2O与2H2O的摩尔质量比，即172/36=4.78；

0.062——H2O与CaSO4·H2O的摩尔质量比，即9/145=0.062。

* + 1. 精密度
       - 1. 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差不大于5%。

* + - * 1. 再现性

不同实验室间测量结果的相对偏差不大于10%。

1. （规范性附录）  
   验收分析值程序

进行x1x2

x1.x2

是

x1 + x2

x =

2

x1-x2︱≤r

----------------- 否

是 x1.x2.x3 是

x1+x2+x3

x =

3

x1-x2≤1.2r 之极差≤1.2

进行x3

-----------------

否 否

进行x4

进行x3．x4

x1+x2+x3+x4

x=

4

x1.x2.x3.x4之极差 是

≤1.3r

否

x=x1.x2.x3.x4之中位数

xi—— 分析值；

r —— 允许差。