**《石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法》**

**征求意见稿**

**编制说明**

**中国建材检验认证集团股份有限公司**

2016年7月

**1．工作简况**

**1.1任务来源**

根据“关于印发2013年第二批国家标准制修订计划的通知”（工信厅科[2013]102号），由中国建材检验认证集团股份有限公司承担“石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法”（20132030-T-609）标准的编制工作。

**1.2简要工作过程**

本标准制定严格按GB/T1.1《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》，GB/T1.2《标准化工作导则第2部分:标准中规范性技术要素内容的确定方法》要求进行。

**1.2.1 成立标准编制组**

2014年1月，中国建材检验认证集团股份有限公司接到《石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法》国家标准的任务以后，成立了标准编制组，负责标准的调研、新方法的开发、方法验证等系列工作的开展。

1.2.2 **标准及文献调研**

2014年2～5月，标准编制组开展了调研与学习，收集了国内外现有的有关形态硫的检测方法及相关标准，在此基础上形成了开题报告和标准编制方案。

2014年6月，召开第一次标准研讨会暨开题论证会，邀请了石膏相关行业的技术人员和检测机构的相关专家，对标准的方案进行了充分的交流与沟通。专家组论证确定了标准编制的主导思想、基本原则、技术路线和主要工作内容等，同时会议通过了开题报告。

1.2.3 **方法建立**

2014年7月～2015年2月，标准编制组就石膏及石膏制品中的亚硫酸盐、硫化物、单质硫、硫酸盐、无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙的测定方法开展了一系列的试验，反复验证，形成了标准初稿。

2015年3月，召开了第二次标准研讨会，邀请业内专家就标准编制组建立的分析方法的可行性开展了论证。

1.2.4 方法优化

2015年4～7月，根据专家提出的意见和建议，标准编制组对标准中的方法进行了进一步的优化。

1.2.5 方法验证

2015年8～10月，组织了4 家实验室进行方法验证，于2015 年11 月收回了全部的验证报告，并进行了数据的汇总和数据的数理分析工作。

2015年12月，完成了方法验证报告的编制工作。

1.2.6 征求意见稿和编制说明的编写及修改

2016年1～2月，完成了标准征求意见稿和编制说明初稿的编写工作。

2016年3月，召开第三次标准研讨会，与检测机构和相关企业的技术人员进行充分的交流与沟通，对标准中的技术内容进行了逐项讨论，标准编制组认真听取了相关专家的意见。

2016年4～7月，标准编制组进一步修改了标准征求意见稿和编制说明，形成了最终的《石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法》（征求意见稿）以及编制说明。

**2. 标准编制原则和主要内容依据**

2.1 标准编制的基本原则

先进性：方法相比同类其他测定方法达到一个较低的检出限，其准确度和精密度达到或优于国外同类方法的同等水平。

操作性：方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件。

适用性：方法符合检测人员的技术水平，测试过程可操作性强，能被国内分析实验室所使用并达到所规定的要求，具有普遍适用性，易于推广使用。

2.2标准制订的技术路线

目前国内外没有针对石膏及石膏制品中形态硫的分析的相关标准。目前进行石膏及石膏制品中形态硫分析时，一般都参照其它材料中对应项目的测试方法，但往往由于方法的适用性问题导致测定结果不准。

本标准按下述技术路线图进行。

技术路线图：



图 1 技术路线图

2．3 标准的技术内容

2.3.1 检验项目的设置

根据国内外现有的有关形态硫的定义和实际的石膏及其制品的化学组成特点，编制组设置了包括亚硫酸盐、硫化物、单质硫、硫酸盐和石膏三相（硫酸盐的不同相组成）的检测项目，又根据检测方法的不同，共设置了六个检测项目，主要包括：

（1）亚硫酸盐和硫化物的连续测定（离子色谱法）

（2）硫化物的测定（离子色谱法-电化学检测器法）

（3）单质硫的测定（离子色谱法）

（4）单质硫的测定（液相色谱法）

（5）硫酸盐的测定（重量法）

（6）无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相组成的测定

2.3.2主要技术内容的说明

（1）亚硫酸盐和硫化物的连续测定方法—离子色谱法

现行的包括石膏板在内的建筑材料中亚硫酸盐的测定方法普遍采用碘量法，也有的采用N,N-二乙基对苯二胺分光光度法(亚甲蓝分光光度法)、离子选择电极法、原子吸收光谱法、络合比色法、碱滴定法、蒸馏比色法、电化学法来进行测定，但所有这些方都存在亚硫酸盐和硫化物相互干扰的问题，实际上测定的是亚硫酸盐和硫化物的总量，只适合于不含硫化物的材料中亚硫酸盐的测定或者不含亚硫酸盐的材料中硫化物的测定，对于亚硫酸盐和硫化物共存的材料（如石膏等），无法采用这些方法对亚硫酸盐含量和硫化物含量分别进行测定。本方法可以有效去除亚硫酸盐和硫化物相互干扰的测定，实现亚硫酸盐含量和硫化物含量的分别测定。

本方法采用的是连续测定的方法。首先是将将样品与盐酸和氯化亚锡溶液在密闭容器中溶解，释放出的二氧化硫和硫化氢由高纯氮气或氩气流带出，用含有丙三醇的氢氧化钾溶液吸收，用离子色谱法测定吸收液中生成的亚硫酸根离子浓度，即可计算出亚硫酸盐含量，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计算出硫化物含量（差减法）。

（2）硫化物的测定（离子色谱法-电化学检测器法）

目前硫化物的测定方法中，主要有碘量法、分光光度法、离子选择电极法和原子吸收光谱法。比如分光光度的原理是硫化物在酸性介质中生成硫化氢，以氮气为载气驱出，吸收于乙酸锌-乙酸钠溶液中，硫离子在酸性条件下与对氨基二甲基苯胺作用生成亚甲基蓝，颜色深度与水中硫离子浓度成正比，在670nm波长下进行测定。原子吸收光谱法的原理是在硫化物中加入一定量的过量的重金属盐与 S2-反应生成难溶性硫化物沉淀，过滤后通过用原子吸收光谱法测定滤液中的重金属离子，或酸溶硫化物沉淀后测定与原无机硫化物结合的那部分重金属离子，从而间接求出原无机硫化物的含量。但上述几种方法都存在亚硫酸盐或其它形态硫的干扰的问题。本方法的前处理方式与亚硫酸盐和硫化物的连续测定方法相同。将吸收好的溶液直接用带有电化学检测器的离子色谱进行检测，操作简单，无干扰因素。

（3）单质硫的测定（离子色谱法）

一直以来，人们对单质硫的危害性关注较少，目前还没有关于石膏及石膏制品中单质硫含量测定的标准方法，一些其它类别产品的标准方法或文献报道的方法，如碘量法、络合滴定法、分光光度法、气相色谱质谱法、示波极谱法等普遍存在一些缺点，如使用大量有毒试剂、应用面窄、干扰大、灵敏度低、重现性差、操作繁琐等缺点， 本方法用无水乙醇在超声条件下萃取样品中单质硫，取过滤后的反应液与反应液反应，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。

（4）单质硫的测定（液相色谱法）

本方法是单质硫的另外一种测定方法。用无水乙醇在超声条件下萃取样品中单质硫，取过滤后的萃取液用液相色谱仪(紫外检测器)直接测定单质硫。

（5）硫酸盐的测定

石膏及石膏制品的主要成分是CaSO4•2H2O。硫酸盐是对石膏及石膏制品进行化学分析的一个很重要的指标，它可以在一定程度上反映出材料中石膏含量的高低，目前石膏及石膏制品中硫酸盐的测定主要依据GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》进行，本标准硫酸盐的测定参照GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》中三氧化硫的测定进行。

（6）无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相组成的测定

参考国内外资料，编制组采用重量法测定石膏及石膏制品的三相组成。把95%的乙醇溶液加入到石膏中后，乙醇溶液中的水只能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，只有两种成份，半水石膏和二水石膏，在此试样中加入蒸馏水，使全部的半水石膏包括原来固有的和新生成的都全部转化成二水石膏，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℃条件下加热，石膏失去全部结晶水，从而确定二水石膏的含量。

三. 主要实验和验证情况分析

3.1 亚硫酸盐和硫化物的连续测定方法—离子色谱法

3.1.1检出限

方法检出限（MDL）是根据空白实验中检测出目标物质和未检测出目标物质两种不同情形采取不同的测试方法。本方法空白实验中未检测出目标物质。按照样品分析的全部步骤，对含量为估计方法检出限值 2-5 倍的样品（空白加标样品）进行n（n≥7）次平行测定，计算得出。公式如下：

MDL=St(n-1,0.99)

其中：n为重复分析的样品数

S为n次平行测定的标准偏差

 t(n-1,0.99)为置信度为99%、自由度为n-1的t值，n=7时，t=3.143

表1 SO32-和SO42-检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 吸收液中离子浓度测定结果(mg/L) | 标准偏差S | 检出限（mg/L） | MDL(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SO32- | 0.233 | 0.245 | 0.268 | 0.259 | 0.244 | 0.225 | 0.276 | 0.019 | 0.060 | 3.00 |
| SO42- | 0.558 | 0.576 | 0.755 | 0.602 | 0.756 | 0.519 | 0.625 | 0.094 | 0.295 | 14.75 |

在称样量1g，吸收液体积50mL，进样体积25μL的条件下，本方法测定亚硫酸盐的检出限为3mg/kg,测定硫化物的检出限为15 mg/kg。

3.1.2标准曲线的绘制

分别选择1mg/L、5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L的SO32-和SO42-标准溶液系列，以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标绘制标准曲线（如图1和图2所示）：SO32-的线性回归方程为，相关系数为0.9997；SO42-的线性回归方程为，相关系数为0.9995。

图2 SO32-标准曲线

图3 SO42-标准曲线

3.1.3精密度

取3个包含不同含量范围的实际样品，按样品分析步骤进行分析，每个样品平行测定6次，计算相对标准偏差， 测定结果如表2所示，结果表明亚硫酸盐和硫化物含量的测定方法具有较高的精密度。

表2 SO32-和SO42-精密度试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测试项目 | 测试结果（mg/kg） | RSD(%) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| SO32- | 50.1 | 52.1 | 50.3 | 54.5 | 50.8 | 51.6 | 51.6 | 3.15 |
| 326.5 | 312.1 | 333.2 | 320.5 | 332.8 | 318.5 | 323.9 | 2.59 |
| 852.1 | 847.9 | 840.6 | 858.3 | 848.6 | 836.1 | 847.3 | 0.94 |
| SO42- | 62.5 | 60.1 | 61.4 | 63.3 | 65.3 | 62.6 | 64．2 | 2.81 |
| 355.9 | 345.6 | 334.3 | 349.3 | 360.2 | 351.8 | 349.5 | 2.58 |
| 802.1 | 811.2 | 798.5 | 802.4 | 809.9 | 804.5 | 804.8 | 0.61 |

3.1.4加标回收率

准确称取系列质量为1.0000g的样品，分别置于圆底烧瓶中，向双口圆底烧瓶中分别加入5mL浓度为100mg/L的SO32-标准溶液和5mL浓度为100mg/L的S2-标准溶液，以下步骤与实际样品测试一致。测定结果如表3所示，表明本方法对亚硫酸盐和硫化物的测定具有较高的回收率。

表3 SO32-和SO42-加标回收率试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测试项目 | 样品 | 测定值w0（mg/kg） | 加标量w1（mg/kg） | 加标后测定值w2（mg/kg） | 加标回收率η（%） |
| SO32- | 1 | 51.6 | 500 | 538.3 | 97.3 |
| 2 | 323.9 | 500 | 838.5 | 102.9  |
| 3 | 847.3 | 500 | 1415.6 | 113.7  |
| SO42- | 1 | 62.5 | 500 | 570.2 | 101.5  |
| 2 | 349.5 | 500 | 832.69 | 96.6  |
| 3 | 804.8 | 500 | 1288.6 | 96.8  |

注：η= （w2-w0）÷w1×100。

3.2 硫化物的测定—离子色谱法

3.2.1检出限

方法检出限（MDL）是根据空白实验中检测出目标物质和未检测出目标物质两种不同情形采取不同的测试方法。本方法空白实验中未检测出目标物质。按照样品分析的全部步骤，对含量为估计方法检出限值 2-5 倍的样品进行n（n≥7）次平行测定，计算得出。公式如下：

MDL=St(n-1,0.99)

其中：n为重复分析的样品数

S为n次平行测定的标准偏差

 t(n-1,0.99)为置信度为99%、自由度为n-1的t值，n=7时，t=3.143

表4 S2-检出限试验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 吸收液中离子浓度测定结果(mg/L) | 标准偏差S | 检出限（mg/L） | MDL(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| S2- | 0.151 | 0.166 | 0.158 | 0.141 | 0.147 | 0.149 | 0.162 | 0.0089 | 0.028 | 1.40 |

在称样量1g，吸收液体积50mL，进样体积100μL的条件下，硫化物的检出限为1.4mg/kg。

3.2.2标准曲线的绘制

分别选择0.1mg/L、0.5mg/L、1mg/L、5mg/L、10mg/L的S2-标准溶液系列，以峰面积A(nC·min)为纵坐标，以浓度c（mg/L）为横坐标绘制标准曲线（如图3），计算回归方程，相关系数。如下图，标准曲线为 ，相关系数为0.9992。

图4 S2-标准曲线

3.2.3精密度

取3个包含不同含量范围实际样品，按样品分析步骤进行分析，每个样品平行测定6次，计算相对标准偏差，测定结果如表5所示，结果表明本方法测定硫化物具有较高的精密度。

表 5 S2-精密度试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测试项目 | 测试结果（mg/kg） | RSD(%) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| S2- | 63.5 | 62.8 | 63.1 | 63.5 | 61.8 | 62.6 | 62.9  | 1.02 |
| 356.2 | 348.5 | 345.2 | 344.5 | 336.8 | 351.8 | 347.2  | 1.92 |
| 805.2 | 808.6 | 799.8 | 801.9 | 808.7 | 803.9 | 804.7 | 0.44 |

3.2.4加标回收率

准确称取系列质量为1.0000g的样品，分别置于圆底烧瓶中，向双口圆底烧瓶中分别加入5mL浓度为100mg/L的S2-标准溶液，以下步骤与实际样品测试一致。测定结果如表6所示，表明本方法对硫化物的测定具有较高的回收率。

表6 加标回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测试项目 | 样品 | 测定值w0（mg/kg） | 加标量w1（mg/kg） | 加标后测定值w2（mg/kg） | 加标回收率η（%） |
| S2- | 1 | 62.5 | 500 | 572.7 | 102.0  |
| 2 | 349.5 | 500 | 831.9 | 96.5  |
| 3 | 804.8 | 500 | 1320.6 | 103.2  |

注：η=（w2-w0）÷w1×100。

3.3单质硫的测定—离子色谱法

3.3.1检出限

方法检出限（MDL）是根据空白实验中检测出目标物质和未检测出目标物质两种不同情形采取不同的测试方法。本方法空白实验中未检测出目标物质。按照样品分析的全部步骤，对含量为估计方法检出限值 2-5 倍的样品进行n（n≥7）次平行测定，计算得出。公式如下：

MDL=St(n-1,0.99)

其中：n为重复分析的样品数

S为n次平行测定的标准偏差

 t(n-1,0.99)为置信度为99%、自由度为n-1的t值，n=7时，t=3.143

表7 单质硫检出限试验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 测定结果(mg/L) | 标准偏差S | 检出限（mg/L） | MDL(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 单质硫 | 0.273 | 0.255 | 0.228 | 0.229 | 0.244 | 0.225 | 0.271 | 0.0079 | 0.025 | 2.5 |

在称样量1g，第一次定容体积25mL，分取体积2.5mL，第二次定容体积10mL，离子色谱仪进样体积25μL的条件下，本方法测定样品中单质硫的检出限为2.5mg/kg。

3.3.2标准曲线的绘制

 选择0.5mg/L、1mg/L、2 mg/L、5mg/L、10mg/L的单质硫标准溶液系列，以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以单质硫浓度c（mg/L）为横坐标绘制单质硫标准曲线（如图5所示），其线性回归方程为，相关系数为0.9999。

图5 离子色谱法测定单质硫标准曲线

3.3.3精密度

选取三个不同单质硫含量的样品，分别进行6次平行测定，计算测定结果的相对标准偏差，测定结果如表8所示，结果表明本方法测定单质硫具有较高的精密度。

表8 单质硫精密度试验数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品序号 | 测定值（mg/kg） | 相对标准偏差（RSD）（％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| 1 | 7.7 | 8.3 | 8.5 | 8.6 | 8.2 | 8.1 | 8.2 | 3.89 |
| 2 | 38.5 | 39.6 | 41.2 | 43.6 | 41.1 | 40.3 | 40.7 | 4.26 |
| 3 | 140.3 | 133.2 | 138.2 | 149.2 | 144.1 | 135.1 | 140.0 | 4.22 |

3.3.4 加标回收率

选取三个不同单质硫含量的样品分别作加标回收率。准确称取系列质量为1.0000g的样品，分别置于离心管中，向其中分别加入5mL浓度为10mg/L的单质S标准溶液，以下步骤与实际样品测试一致。测定结果如表9所示，表明本方法对单质硫的测定具有较高的回收率。

表9 单质硫加标回收率试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测试项目 | 样品 | 测定值w0（mg/kg） | 加标量w1（mg/kg） | 加标后测定值w2（mg/kg） | 加标回收率η（%） |
| 单质硫 | 1 | 8.2 | 50 | 57.1 | 97.8  |
| 2 | 40.7 | 50 | 93.2 | 105.0  |
| 3 | 140.0 | 50 | 193.5 | 107.0  |

注：η=（w2-w0）÷w1×100。

3.4单质硫的测定—高效液相色谱法

3.4.1检出限

方法检出限（MDL）是根据空白实验中检测出目标物质和未检测出目标物质两种不同情形采取不同的测试方法。本方法空白实验中未检测出目标物质。按照样品分析的全部步骤，对含量为估计方法检出限值 2-5 倍的样品进行n（n≥7）次平行测定，计算得出。公式如下：

MDL=St(n-1,0.99)

其中：n为重复分析的样品数

S为n次平行测定的标准偏差

 t(n-1,0.99)为置信度为99%、自由度为n-1的t值，n=7时，t=3.143

表10 单质硫检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 测定结果(mg/L) | 标准偏差S | 检出限(mg/L) | MDL(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 单质硫 | 0.052 | 0.053 | 0.058 | 0.058 | 0.055 | 0.059 | 0.051 | 0.0032 | 0.01 | 0.1 |

在萃取液体积10ml，称样量1g的条件下，本方法的检出限为0.1mg/Kg。

3.4.2线性范围

选择0.1mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L的单质硫标准溶液系列，以峰面积A(μS·min)为纵坐标，以单质硫浓度c（mg/L）为横坐标绘制单质硫标准曲线（如图6所示），其线性回归方程为，相关系数为0.9994。

图6 液相色谱法测定单质硫标准曲线

3.4.3精密度

选取三个不同单质硫含量的样品，分别进行6次平行测定，按本方法测定其中单质硫含量，计算测定结果的相对标准偏差（n=6）。

测定结果如表11所示，表明本方法测定单质硫具有较高的精密度。

表11 单质硫精密度试验数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品序号 | 测定值（mg/kg） | 相对标准偏差（RSD）（％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| 1 | 7.8 | 8.2 | 8.2 | 8.5 | 7.9 | 8.0 | 8.1 | 3.12 |
| 2 | 38.8 | 39.2 | 40.5 | 42.6 | 42.5 | 40.8 | 40.7 | 3.92 |
| 3 | 141.4 | 138.5 | 138.5 | 146.2 | 142.6 | 138.8 | 141.0 | 2.18 |

3.4.4加标回收率

选取三个不同含量样品分别作加标回收率。准确称取系列质量为1.0000g的样品，分别置于离心管中，向其中分别加入5mL浓度为10mg/L的单质S标准溶液，以下步骤与实际样品测试一致。测定结果如表12所示，表明本方法对单质硫的测定具有较高的回收率。

表12 加标回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测试项目 | 样品 | 测定值w0（mg/kg） | 加标量w1（mg/kg） | 加标后测定值w2（mg/kg） | 加标回收率η（%） |
| 单质硫 | 1 | 8.1 | 50 | 57.2 | 98.2  |
| 2 | 40.8 | 50 | 92.2 | 102.8  |
| 3 | 138.8 | 50 | 192.0 | 106.4  |

注：η=（w2-w0）÷w1×100。

3.5无水硫酸钙、半水硫酸钙和二水硫酸钙三相组成的测定

3.5.1 测试原理

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，除去多余的水分，从而确定半水石膏的含量。将水化后的样品在200℃条件下加热，石膏失去全部结晶水，从而确定水化后样品中二水石膏的含量，再通过扣减无水石膏和半水石膏水化得到的二水石膏的部分，计算得到原样品中二水石膏的含量。

3.5.2 二水硫酸钙含量测定方法参数的确定

在石膏三相组成的测定步骤中，最关键的一个环节就是二水硫酸钙的测定，而影响二水硫酸钙测定准确性的关键实验条件就是结晶水的烘干温度和烘干时间。对于石膏而言，按照GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》标准的条件即可，即在230℃条件下烘干至恒重。但对于石膏制品而言，由于很多石膏制品中会添加一定量的有机组分（比如石膏板中掺加纸浆和淀粉），而很多有机组分在230℃条件下同样会失重，从而干扰结晶水的准确测定标准编制组经过大量的实验我们发现，在230℃条件下，石膏很快即可恒重，随着烘干时间的增加，测得的石膏中结晶水的含量基本没有变化，而石膏制品则很难恒重，随着烘干时间的增加，样品的失重不断增加，测得的结晶水含量变化很大。为了最大程度的降低有机组分的失重对结晶水测定的干扰，编制组在保证石膏的结晶水失重完全的情况下选择尽量低的温度和尽量短的时间进行石膏制品中结晶水的测定。

（1）烘干温度的确定

在200℃左右的温度条件下，样品中有机组分的失重以其高温脱水为主，而且其脱水过程较为缓慢，从石膏制品长时间无法恒重，一直处于失重状态可以得到证实。为了尽量减小样品中的有机组分失重对测试结果的影响，尽量缩短烘干时间是一种有效的措施，编制组在预定烘干时间为15min的条件下，测试了石膏原料在不同温度下的失重情况，具体数据见表13。

表13 石膏原料在不同温度下的失重测试结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 不同温度下烘干15min的失重结果（%） |
| 180℃ | 190℃ | 200℃ | 210℃ | 220℃ | 230℃ |
| 1 | 19.38 | 19.70 | 19.81 | 19.87 | 19.89 | 19.88 |
| 2 | 18.51 | 18.92 | 19.22 | 19.30 | 19.32 | 19.29 |
| 3 | 19.22 | 19.30 | 19.39 | 19.42 | 19.39 | 19.44 |

由表13可以看出，在烘干温度达到200℃时，提高烘干温度并不能使石膏原料的失重显著增加（GB/T 5484-2012标准规定，结晶水测试的重复性限为0.15%），这说明在没有有机物干扰的情况下，石膏的结晶水在200℃，15min条件下即可完全失去，因此，编制组确定烘干温度为200℃，较GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》中的230℃降低30℃。

（2）烘干时间的确定

为了进一步确认200℃，15min条件下的烘干效果，确定最终的烘干时间，编制组选择两个石膏原料和两个石膏地板样品分别测试其在不同烘干时间时的失重情况，测试结果见表14。

表14 200℃下不同时间时的失重测试结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 不同时间的失重结果（%） |
| 15min | 30min | 45min | 60min | 2h | 6h |
| 石膏原料1 | 19.83 | 19.79 | 19.82 | 19.92 | 19.85 | 19.84 |
| 石膏原料2 | 19.15 | 19.14 | 19.19 | 19.20  | 19.18 | 19.20  |
| 石膏地板1 | 10.89  | 11.34  | 12.52  | 14.85  | 15.85  | 16.95 |
| 石膏地板2 | 12.27  | 12.68  | 12.91  | 13.18  | 13.38  | 13.85 |

由表14数据可知，在200℃条件下烘干15min后，随着烘干时间的增加，测得的石膏原料中结晶水的含量基本没有变化，进一步说明石膏的结晶水在此条件下可以完全失去。而随着烘干时间的增加，两个石膏地板样品的失重却在不断增加，0.25h和6h测得的结晶水含量相差较大，而且一直不能恒重，这也进一步说明如果采用恒重的方式测试石膏制品中的结晶水，将存在很大的干扰。

基于以上的实验结果，编制组将烘干时间确定为15min。

（3）称样量的确定

在确定烘干温度和烘干时间的情况下，编制组进一步考察了称样量对测试结果的影响。在烘干温度200℃，烘干时间15min的条件下，不同称样量时样品的失重情况见表15。

表15 不同称样量条件下的失重测试结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品名称 | 不同称样量条件下样品的失重（%） |
| 1g | 2g | 3g | 4g | 5g | 6g |
| 石膏原料1 | 19.88 | 19.91 | 19.88 | 19.96 | 19.69 | 19.77 |
| 石膏原料2 | 19.24 | 19.31 | 19.29 | 19.30 | 18.69 | 18.71 |
| 石膏制品A | 14.44 | 14.55 | 14.59 | 14.51 | 14.5 | 14.46 |
| 石膏制品B | 13.61 | 13.77 | 13.86 | 13.79 | 13.77 | 13.82 |

由表15可以看出，在称样量不大于4g的条件下，不同称样量时，石膏原料和石膏制品的在（200℃,15min）条件下的失重无显著差异。GB/T 5484-2012标准结晶水的测定采用的称样量为1g，考虑到部分石膏制品的均匀性略差，为了提高样品的代表性，又能保证测试的准确性，编制组将称样量提高到3g。

3.5.3 方法精密度

同时称取6份石膏地板样品，按照本方法测定其中三相组成的含量，验证本方法的精密度数据见表15。

表16石膏三相精密度试验数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 三相组成 | 测定值（%） | 相对标准偏差（RSD）/％ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| 无水硫酸钙 | 1.52 | 1.48 | 1.36 | 1.65 | 1.56 | 1.44 | 1.50 | 6.66 |
| 半水硫酸钙 | 0.85 | 0.88 | 0.92 | 0.82 | 0.86 | 0.89 | 0.87 | 3.98 |
| 二水硫酸钙 | 50.23 | 50.52 | 50.38 | 50.49 | 50.44 | 50.35 | 50.40 | 0.21 |

3.6 主要验证试验

3.6.1参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

参加3.1、3.2、3.3、3.4方法验证的单位有北京科技大学化学分析中心、北京市劳动保护科学研究所和赛默飞世尔科技（中国）有限公司。各实验室仪器设备包含了各种离子色谱仪和液相色谱仪。实验室分析人员均具有较长时间从事离子色谱和液相色谱检测分析的实验经验。参加3.5方法验证的单位有北新建材集团有限公司和建筑材料工业环境监测中心。

3.6.2方法验证方案

组织各家实验室进行方法验证。确定验证内容、样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测定次数等，按照要求，编制方法验证报告。

3.6.3方法验证过程

首先，寻找和了解具有符合本方法测定要求硬件条件的实验室，在此基础上，筛选确定方法验证单位。编制方法验证内容和操作要求提纲，确定《方法验证原始测试数据报告》格式，与参加验证的操作人员沟通，使其了解和熟悉方法原理、操作步骤和流程，并开展方法练习。待验证实验室反馈准备工作基本完成后，约定验证分析时间，制备分发样品，开始验证分析，记录数据，各实验室提交方法验证原始测试数据报告，最后汇总、统计，编写《方法验证报告》。《方法验证报告》见附件一。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

**四、标准涉及专利的情况**

本标准涉及两项专利，专利权人均为本标准的主编单位：中国建材检验认证集团股份有限公司。

**五、推广应用论证和预期达到的经济效果**

我国处于经济高速发展的阶段,能源紧张, 资源匾乏, 环境恶化的现实, 要求我们在科学发展观的指导下, 采用生态技术, 开发生态材料, 改善生态环境, 促进人类社会的健康发展。石膏制品具有节能、隔热、防火、隔音等优点，符合国家目前倡导的节能环保的绿色生态建筑材料。石膏的用途极为广泛，80%主要应用领域在建筑领域。石膏产量的快速增长主要得益于建筑领域的快速发展。

目前国内外都没有针对石膏及石膏制品中形态硫分析的标准方法。本标准的出台完善了石膏的标准体系，可以更好的促进石膏行业的健康发展。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

 目前国内外都没有针对石膏及石膏制品中形态硫分析的标准方法。

**七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准与现行法律、法规、规章不矛盾。

所申报的标准与现有标准及制定中的标准均无冲突及重复，与现有标准是相互支撑的关系，总体是对现有标准体系有效补充和完善。

目前，国内外关于石膏及石膏制品化学分析的标准主要有GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》、JC/T 1021.8-2007《非金属矿物和岩石化学分析方法 第8部分 石膏矿化学分析方法》、GB/T 21371-2008《用于水泥中的工业副产石膏》、JC/T 2074-2011《烟气脱硫石膏》、ASTM C471M-13《Standard Test Methods for Chemical Analysis of Gypsum and Gypsum Products》和JIS R9101-1995《Methods for chemical analysis of gypsum》，所有这些方法中，都是仅有常规的元素分析方法，均不涉及硫的形态分析。本标准是对现有石膏标准的完善与补充。

**八、重大分歧意见的处理过程和依据**

 无重大分歧意见。

**九、标准性质的建议说明**

建议本标准为推荐性标准。

**十、贯彻本标准的要求和措施建议**

 建议本标准在2017年实施。需要时，应由标准主编单位进行培训。

方法验证报告

方法名称：石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法

项目负责单位： 中国建材检验认证集团股份有限公司 项目负责人及职称： 郭中宝 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区管庄东里1号南楼 电话： 01051167686 报告编写人及职称： 徐丹华 工程师

报告日期： 2016年 6 月

1.1实验室基本情况

表1参加验证实验室情况

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 验证实验室 | 实验室号 | 验证方法名称 |
| 中国建材集团检验认证集团股份有限公司 | 1 | 3.1、3.2、3.3、3.4、3.5 |
|
| 北京科技大学化学分析中心 | 2 | 3.1、3.2、3.3、3.4 |
|
| 北京市劳动保护科学研究所 | 3 | 3.1、3.2、3.3、3.4 |
|
| 赛默飞世尔科技（中国）有限公司 | 4 | 3.1、3.2、3.3、3.4 |
|
| 北新建材集团有限公司 | 5 | 3.5 |
|
| 建筑材料工业环境监测中心 | 6 | 3.5 |
|

1.2方法精密度和准确度测试数据

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》标准对测得的数据进行检验和统计

1.2.1 亚硫酸盐含量（3.1）数据检验和统计

（1）原始数据

原始数据列于表2中，单位为mg/kg。

表2原始数据：亚硫酸盐（3.1）含量

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 50.1 | 326.5 | 862.1 |
| 52.1 | 312.1 | 847.9 |
| 50.3 | 333.2 | 840.6 |
| 54.5 | 320.5 | 858.3 |
| 50.8 | 342.8 | 848.6 |
| 51.6 | 318.5 | 836.1 |
| 2 | 50.3 | 305.6 | 822.5 |
| 48.2 | 215.8\*\* | 845.6 |
| 49.63 | 322.5 | 838.5 |
| - | 324.5 | 312.4\*\* |
| 51.5 | 310.2 | 842.5 |
| 47.1 | 307.2 | 840.5 |
| 3 | 51.6 | 334.5 | 842.5 |
| 50.9 | 328.6 | 810.8 |
| 52.5 | 321.4 | 813.2 |
| 51.8 | 320.4 | 800.6 |
| 48.1 | 333.6 | 801.9 |
| 49.6 | 298.4 | 798.3 |
| 4 | 52.2 | 342.5 | 831.5 |
| 51.1 | 145.66\*\*　 | 825.6 |
| 53.8 | 332.8 | - |
| 55.2 | 358.4 | 824.1 |
| 54.6 | 352.5 | 835.4 |
| 50.8 | 335.7 | 822.8 |
| 注：（\*）看作岐离值，（\*\*）看作统计离群值。\*或\*\*表示按照GB/T 6379.2-2004 标准经格拉布斯检验后单元均值的岐离值或统计离群值。以下皆同。 |

（2）单元平均值的计算

单元平均值计算后见下表。

表 3亚硫酸盐（3.1）含量单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 51.57 | 6 | 325.60 | 6 | 848.93 | 6 |
| 2 | 49.35 | 5 | 314.00 | 5 | 833.67 | 5 |
| 3 | 50.75 | 6 | 322.82 | 6 | 811.22 | 6 |
| 4 | 52.95 | 6 | 344.38 | 5 | 827.88 | 5 |

（3）标准差的计算

标准差计算后见下表。

表 4亚硫酸盐（3.1）含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(%) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 1.63 | 6 | 11.07 | 6 | 9.96 | 6 |
| 2 | 1.73 | 5 | 8.86 | 5 | 9.01 | 5 |
| 3 | 1.63 | 6 | 13.34 | 6 | 16.43 | 6 |
| 4 | 1.85 | 6 | 10.90 | 5 | 5.36 | 5 |

（4）一致性和离群值的检查

n=6，p=4时，柯克伦检验1%的临界值为0.676，5%的临界值0.590

对于水平1，实验室4的s最大：∑s2=11.73，检验统计量值=0.292

对于水平2，实验室3的s最大：∑s2=497.81，检验统计量值=0.357

对于水平3，实验室3的s最大：∑s2=479.06，检验统计量值=0.563

水平3的检验统计量值接近临界值，表明水平3的一个单元可以看做是岐离值，没有离群值

柯克伦检验时没有发现岐离值，有3个统计离群值，计算时予以剔除。实验室测定的目标化合物精密度的标准偏差都小于20%，符合预算要求。

（5），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表格 5 亚硫酸盐（3.1）的 ，Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj |  | Srj | SRj |
| 1 | 4 | 51.15 | 2.025 | 4.027 |
| 2 | 4 | 326.70 | 5.956 | 9.943 |
| 3 | 4 | 831.49 | 7.153 | 13.689 |

（6）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=5.04

再现性标准差：SR=9.22

这些值是通过4个实验室参与的一致性水平试验获得的数据，试验中共检测到3个岐离值，分析技术错误，可能是由于试验中未密封好的原因，计算过程中予以剔除。

1.2.2 硫化物含量（3.1）数据检验和统计

（1）原始数据

原始数据列于表6中，单位为mg/kg。

表格 6原始数据：硫化物（3.1）含量

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 62.5 | 355.9 | 802.1 |
| 61.8 | 345.6 | 811.2 |
| 62.1 | 334.3 | 798.5 |
| 63.3 | 349.3 | 802.4 |
| 62.8 | 360.2 | 809.9 |
| 62.6 | 351.8 | 804.5 |
| 2 | 60.4 | 355.5 | 831.1 |
| 61.6 | 639.2\*\* | 214.3\*\* |
| - | 350.7 | 855.6 |
| 58.1 | 358.5 | 840.5 |
| 59.2 | 345.6 | 861.2 |
| 61.9 | 357.2 | 835.6 |
| 3 | 63.9 | 343.6 | 811.8 |
| 64.5 | 329.5 | 816.1 |
| 65.5 | 333.9 | 842 |
| 64.8 | - | 832.5 |
| - | 348.8 | 826.8 |
| 62.9 | 347.3 | 818.8 |
| 4 | 59.6 | 319.2 | 808.8 |
| 60.1 | 304.8 | 511.1\*\* |
| 58.8 | 309.6 | 812.6 |
| 61.3 | 315.7 | 815.4 |
| 60.5 | 301.5 | 830.2 |
| 57.3 | 288.6 | 819.6 |

（2）单元平均值的计算

单元平均值计算后见下表

表7硫化物（3.1）含量单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 62.52 | 6 | 349.52 | 6 | 804.77 | 6 |
| 2 | 60.24 | 5 | 353.50 | 5 | 844.80 | 5 |
| 3 | 64.32 | 5 | 340.62 | 5 | 824.67 | 6 |
| 4 | 57.30 | 6 | 306.57 | 6 | 817.32 | 5 |

（3）标准差的计算

标准差计算后见下表。

表 8硫化物（3.1）含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(%) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 0.53 | 6 | 9.02 | 6 | 4.89 | 6 |
| 2 | 1.60 | 5 | 5.31 | 5 | 13.00 | 5 |
| 3 | 0.98 | 5 | 8.50 | 5 | 11.31 | 6 |
| 4 | 1.40 | 6 | 10.99 | 6 | 8.21 | 5 |

（4）一致性和离群值的检查

n=6，p=4时，柯克伦检验1%的临界值为0.676，5%的临界值0.590

对于水平1，实验室2的s最大：∑s2=5.76，检验统计量值=0.444

对于水平2，实验室3的s最大：∑s2=302.59，检验统计量值=0.399

对于水平3，实验室2的s最大：∑s2=388.23，检验统计量值=0.435

用柯克伦检验时，本项未发现歧离值和统计离群值。

（5），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表格 9 硫化物（3.1）的 ，Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj |  | Srj | SRj |
| 1 | 4 | 61.10 | 3.521 | 6.852 |
| 2 | 4 | 337.55 | 4.528 | 9.058 |
| 3 | 4 | 822.89 | 3.626 | 7.025 |

（6）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=3.89

再现性标准差：SR=7.64

这些值是通过4个实验室参与的一致性水平试验获得的数据，试验中共检测到3个岐离值，分析技术错误，其中一个可能是由于试验中未密封好蒸馏的过程中被气流带出原因，另外两个个可能是完全吸收后未密封好而被氧化，导致结果偏低，计算过程中予以剔除。

1.2.3单质硫含量（3.2）数据检验和统计

（1）原始数据

原始数据列于表10中，单位为mg/kg。

表格 10原始数据：硫化物（3.2）含量

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 63.5 | 356.2 | 805.2 |
| 62.8 | 348.5 | 818.6 |
| 63.1 | 345.2 | 799.8 |
| 63.5 | 344.5 | 801.9 |
| 61.8 | 336.8 | 823.9 |
| 62.6 | 351.8 | 804.7 |
| 2 | 61.6 | 360.2 | 789.1 |
| 60.5 | 370.4 | 802.5 |
| 33.7\*\* | 349.5 | - |
|  - |  - | 612.5\*\* |
| 63.5 | - | 784.7 |
| 62.1 | 368.1 | 810.5 |
| 3 | 68.9 | 342.5 | 811.6 |
| 63.9 | 343.2 | 794.9 |
| - | 363.8 | 812.6 |
| 67.5 | 338.1 | 809.8 |
| 64.3 | 341.4 | 824.5 |
| 65.1 | 368.8 | 834.8 |
| 4 | 60.5 | 339.2 | 848.5 |
| 58.9 | 338.5 | 834.6 |
| 62.1 | 347.1 | 808.4 |
| - | - | 857.9 |
| 61.3 | 342.8 | 814.3 |
| 59.6 | 321.8 | 800.9 |

（2）单元平均值的计算

单元平均值计算后见下表

表 11硫化物（3.2）含量单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 62.88 | 6 | 347.17 | 6 | 809.02 | 6 |
| 2 | 61.93 | 4 | 362.05 | 4 | 796.70 | 4 |
| 3 | 65.94 | 5 | 349.63 | 6 | 814.70 | 6 |
| 4 | 60.48 | 5 | 337.88 | 5 | 841.10 | 6 |

（3）标准差的计算

标准差计算后见下表。

表 12硫化物（3.2）含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(%) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 0.64 | 6 | 6.68 | 6 | 9.82 | 6 |
| 2 | 1.24 | 4 | 9.44 | 4 | 11.91 | 4 |
| 3 | 2.16 | 5 | 13.12 | 6 | 13.64 | 6 |
| 4 | 1.28 | 5 | 9.62 | 5 | 10.13 | 6 |

（4）一致性和离群值的检查

n=6，p=4时，柯克伦检验1%的临界值为0.676，5%的临界值0.590

对于水平1，实验室3的S最大：∑s2=8.25，检验统计量值=0.565

对于水平2，实验室3的s最大：∑s2=398.41，检验统计量值=0.432

对于水平3，实验室3的s最大：∑s2=526.95，检验统计量值=0.353

（5），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表格 13 硫化物（3.2）的 ，Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj |  | Srj | SRj |
| 1 | 4 | 62.81 | 2.425 | 4.625 |
| 2 | 4 | 349.18 | 5.016 | 9.521 |
| 3 | 4 | 815.38 | 3.425 | 6.359 |

（6）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=3.62

再现性标准差：SR=6.84

这些值是通过4个实验室参与的一致性水平试验获得的数据，试验中共检测到2个岐离值，分计算过程中予以剔除。

1.2.4单质硫含量（3.3）数据检验和统计

（1）原始数据

原始数据列于表14中，单位为mg/kg。

表格 14原始数据：单质硫（3.3）含量

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 7.7 | 38.5 | 140.3 |
| 8.3 | 39.6 | 133.2 |
| 8.5 | 41.2 | 138.2 |
| 8.2 | 43.6 | 149.2 |
| 8.7 | 45.1 | 144.2 |
| 7.6 | 40.3 | 135.1 |
| 2 | 8.8 | 40.5 | 148.5 |
| 7.9 | 41.6 | 136.4 |
| 7.4 | 39.2 | 134.6 |
| - | 37.6 | 130.5 |
| 8.3 | 42.5 | 140.6 |
| 8 | 40.9 | 142.1 |
| 3 | 9.4 | 43.1 | 142.7 |
| 8.3 | 39.6 | 137.2 |
| 7.9 | 44.5 | 138.6 |
| 7.3 | 23.6\*\* | 145.6 |
| 8.4 | 41.4 | 141.4 |
| 8.6 | 45.8 | 145.7 |
| 4 | 8.8 | 45.7 | 137.1 |
| 8 | 42.4 | 141.2 |
| 7.3 | 43.2 | 134.4 |
| 7.6 | 44.3 | 56.7\*\* |
| 7.9 | 43.8 | 134.4 |
| 8.4 | - | 142.8 |

（2）单元平均值的计算8.3

单元平均值计算后见下表

表 15单质硫（3.3）含量单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 8.17 | 6 | 41.38 | 6 | 140.03 | 6 |
| 2 | 8.08 | 5 | 40.38 | 6 | 138.78 | 6 |
| 3 | 8.32 | 6 | 42.88 | 5 | 141.87 | 6 |
| 4 | 8.00 | 5 | 43.88 | 6 | 137.98 | 5 |

（3）标准差的计算

标准差计算后见下表。

表 16单质硫（3.3）含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(%) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 0.44 | 6 | 2.51 | 6 | 5.93 | 6 |
| 2 | 0.52 | 5 | 1.75 | 6 | 6.33 | 6 |
| 3 | 0.70 | 6 | 2.46 | 5 | 3.52 | 6 |
| 4 | 0.54 | 5 | 1.24 | 6 | 3.87 | 5 |

（4）一致性和离群值的检查

n=6，p=4时，柯克伦检验1%的临界值为0.676，5%的临界值0.590

对于水平1，实验室3的s最大：∑s2=1.24，检验统计量值=0.395

对于水平2，实验室1的s最大：∑s2=16.95，检验统计量值=0.372

对于水平3，实验室2的s最大：∑s2=102.60，检验统计量值=0.390

（5），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表格 17 单质硫（3.3）的 ，Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj |  | Srj | SRj |
| 1 | 4 | 8.14 | 5.73 | 10.522 |
| 2 | 4 | 42.13 | 5.77 | 11.752 |
| 3 | 4 | 139.66 | 3.42 | 6.551 |

（6）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=4.97

再现性标准差：SR=9.61

这些值是通过4个实验室参与的一致性水平试验获得的数据，试验中共检测到2个离群值，分计算过程中予以剔除。

1.2.5单质硫含量（3.4）数据检验和统计

（1）原始数据

原始数据列于表18中，单位为mg/kg。

表格 18原始数据：单质硫（3.4）含量

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 7.7 | 38.5 | 130.4 |
| 8.3 | 39.6 | 139.2 |
| 8.5 | 41.2 | 145.2 |
| 7.8 | 43.6 | 129.2 |
| 8.1 | 41.1 | 143.8 |
| 8.6 | 40.3 | 136.1 |
| 2 | 8.2 | 40.5 | 145.3 |
| 7.2 | 41.6 | 141.4 |
| 7.8 | 43.2 | 139.9 |
| - | 46.6 | 135.7 |
| 8.3 | 42.5 | 143.8 |
| 8.0 | 41.9 | 142.6 |
| 3 | 8.4 | 43.1 | 132.2 |
| 8.8 | 41.2 | 138.4 |
| 8 | 44.5 | 135.9 |
| 8.2 | - | 140.6 |
| 7.4 | 47.7 | 141.3 |
| 8.6 | 42.8 | 137.7 |
| 4 | 8.1 | 42.7 | 134.9 |
| 7.6 | 41.7 | 142.8 |
| 8.8 | 43.2 | 135.8 |
| 7.3 | 41.3 | - |
| 7.9 | 36.8 | 133.3 |
| 8.4 | 39.2 | 141.6 |

（2）单元平均值的计算

单元平均值计算后见下表

表 19单质硫（3.4）含量单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(mg/kg) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 8.17 | 6 | 40.72  | 6 | 137.32  | 6 |
| 2 | 7.90 | 6 | 42.72  | 6 | 133.12  | 6 |
| 3 | 8.23 | 5 | 43.86  | 5 | 142.35 | 6 |
| 4 | 8.02 | 6 | 40.32  | 6 | 138.28  | 5 |

（3）标准差的计算

标准差计算后见下表。

表 20单质硫（3.4）含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j(%) |
| 1 | 2 | 3 |
|  | nij |  | nij |  | nij |
| 1 | 0.37 | 6 | 1.73 | 6 | 6.68 | 6 |
| 2 | 0.44 | 6 | 2.11 | 6 | 9.48 | 6 |
| 3 | 0.50 | 5 | 2.45 | 5 | 9.45 | 6 |
| 4 | 0.54 | 6 | 2.11 | 6 | 8.38 | 5 |

（4）一致性和离群值的检查

n=6，p=4时，柯克伦检验1%的临界值为0.676，5%的临界值0.590

对于水平1，实验室4的s最大：∑s2=0.872，检验统计量值=0.334

对于水平2，实验室3的s最大：∑s2=17.900，检验统计量值=0.335

对于水平3，实验室2的s最大：∑s2=294.02，检验统计量值=0.306

用柯克伦检验时，本项未发现歧离值和统计离群值。

5），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表格 21 单质硫（3.4）的 、Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | Pj |  | Srj | SRj |
| 1 | 4 | 8.08 | 5.85 | 10.754 |
| 2 | 4 | 41.90 | 5.22 | 10.262 |
| 3 | 4 | 137.77 | 3.36 | 6.005 |

（6）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=4.72

再现性标准差：SR=8.13

这些值是通过4个实验室参与的一致性水平试验获得的数据。

1.2.6石膏三相含量（7.4）数据检验和统计

（1）原始数据

由于石膏三相测试项目是相互关联的，故数据表格形式与上述测试项目有所不同，见下表。

表22石膏三相（3.5）测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 测试（%） | RSD(%) |
| 测试项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| 1 | CaSO4 | 1.52 | 1.48 | 1.36 | 1.65 | 1.56 | 1.44 | 1.50 | 6.66 |
| CaSO4·0.5H2O | 0.85 | 0.88 | 0.92 | 0.82 | 0.86 | 0.89 | 0.87 | 3.98 |
| CaSO4·2H2O | 50.23 | 50.52 | 50.38 | 50.49 | 50.44 | 50.35 | 50.40 | 1.02 |
| 5 | CaSO4 | 1.38 | 1.25 | 1.42 | 1.36 | 1.56 | 1.48 | 1.41 | 7.55 |
| CaSO4·0.5H2O | 0.84 | 0.87 | 0.91 | 0.81 | 0.85 | 0.88 | 0.86 | 3.98 |
| CaSO4·2H2O | 49.73 | 50.01 | 49.68 | 49.88 | 49.94 | 50.20 | 49.91 | 0.38 |
| 6 | CaSO4 | 1.55 | 1.51 | 1.39 | 1.62 | 1.59 | 1.33 | 1.50 | 7.67 |
| CaSO4·0.5H2O | 0.83 | 0.86 | 0.88 | 0.85 | 0.84 | 0.87 | 0.86 | 2.19 |
| CaSO4·2H2O | 49.63 | 49.99 | 49.78 | 49.56 | 50.16 | 50.23 | 49.89 | 0.56 |

（2）一致性和离群值的检查

用柯克伦检验时，本项未发现歧离值和统计离群值。

（3），Srj和SRj的计算

本试验中3个水平的，Srj和SRj计算结果见下表

表23 石膏三相（3.5）的 ，Srj和SRj

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | Pj |  | Srj | SRj |
| CaSO4 | 3 | 1.47 | 4.25 | 8.421 |
| CaSO4·0.5H2O | 3 | 0.86 | 3.49 | 6.528 |
| CaSO4·2H2O | 3 | 50.07 | 3.25 | 6.429 |

（4）结论

测量方法的精密度（以百分数表示）如下：

重复性标准差：Sr=3.66

再现性标准差：SR=7.13

这些值是通过3个实验室参与的一致性水平试验获得的数据。