国家标准

橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法

编 制 说 明

(征求意见稿)

标准起草工作组

2024年6月

**橡胶 灰分的测定 第1部分：马弗炉法**

1. 工作简况

1、任务来源

根据国标委发〔2023〕58号《国家标准化管理委员会关于下达2023年第三批推荐性国家标准计划及相关外文版计划的通知》要求，由中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院负责起草修订国家标准《橡胶 灰分的测定 第1部分：马弗炉法》（国家标准计划号：20231128-T-606），由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会归口。

2、修订背景

橡胶中无机盐和外来杂质对橡胶的品质和寿命有较大影响，灰分的测定可以用于表征这些无机盐和杂质的含量，从而确定橡胶的品质；并且灰分含量的高低直接影响橡胶的耐老化性能，是橡胶产品的重要技术指标。因此，灰分含量不仅是剖析橡胶组成的重要参数，也是橡胶产品的重要技术指标。

国家标准GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法》是橡胶领域的一个重要通用方法标准，该标准修改采用ISO 247:2006，而国际标准已于2018年修订为ISO 247-1:2018。新版国际标准中增加了方法C，采用马弗炉分段加热的方法，在马弗炉中完成炭化和灰化，减少了测定的操作步骤，增加方法的便捷性和科学性；同时增加了方法C的精密度，便于用户使用。为了与国际标准接轨，提升标准的科学性和操作性，GB/T 4498.1—2013应及时修订。

1. 起草过程

（1）起草阶段

2023年12月，接到项目任务下达通知，成立项目工作组，制定总体工作方案，收集橡胶样品；

2024年1月~3月，开展试验工作。开展了方法C的验证试验；与现行国家标准进行对比，验证了方法C的准确性；对生橡胶和硫化橡胶进行验证，确定了方法的适用性。

2024年4月~5月，制定精密度试验方案，组织十八家实验室开展了方法C的精密度试验，确定了方法的允许差和方法C的精密度并完成了方法的试验总结报告（见附件）。

（2）征求意见阶段

2024年6月，完成标准征求意见稿（标准文本和编制说明），提交全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会秘书处。

1. 标准起草单位及主要起草人

本标准的主要起草单位： 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国热带农业科学院农产品加工研究所

本标准的主要起草人：

任务分工：

1. 编制原则、主要内容及其确定依据

1、编制原则

（1）本次修订GB/T 4498.1—2013，以体现方法的科学性、操作性和适用性为原则。一是增加方法C，提升了方法的科学性与操作性；二是修改了方法的允许差，增加了方法C的精密度，便于用户使用。

（2）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》的规定对文本进行编写。

（3）按照GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的规定，确定了方法的精密度。

2、主要内容及其确定依据

按照ISO 247-1:2018《橡胶 灰分的测定 第1部分:燃烧法》规定的技术内容进行本文件的修订。

本文件描述了测定生橡胶、混炼胶和硫化橡胶灰分的三种方法。除下列所述限制外，本文件适用于GB/T 5576中的M、N、O、R和U类的生橡胶、混炼胶或硫化橡胶。

方法A不适用于测定含氯、溴或碘的各种混炼胶和硫化橡胶的灰分；方法B适用于测定含有氯、溴或碘的混炼胶或硫化橡胶，但不适用于未混炼橡胶；方法C适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶、混炼胶或硫化橡胶，测定时用无灰滤纸包裹。

3、修订前后技术内容的对比

修订前后的主要技术内容见表1。

表1 GB/T 4498.1修订前后版本对比

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 修订内容 | GB/T 4498.1—2013（修订前） | GB/T 4498.1—XXXX（修订后） | 修订原因 |
|  | 1 范围 | - | 增加了方法C，适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶、混炼胶或硫化橡胶，测定时用无灰滤纸包裹。 | 方法C采用马弗炉分段加热的方法，在马弗炉中完成炭化和灰化，减少了测定的操作步骤，增加方法的便捷性和科学性；与国际标准接轨。 |
|  | 3 术语和定义 | - | 增加了“术语和定义”一章，依次修改后续章条编号。 | 按照GB/T 1.1的要求编写。 |
|  | 4 原理 | - | 增加了方法C的原理。 |  |
|  | 6 仪器设备 | - | 增加了马弗炉的温控条件，炉温能保持在300 ℃ ± 25 ℃；增加了无灰滤纸。 | 因为在方法C中适用了无灰滤纸包裹试样，防止试样溢出；也增加了马弗炉在300 ℃ ± 25 ℃下的加热条件，所以对仪器设备进行了调整和修改。 |
|  | 8 试验步骤 | 包括方法A和方法B的试验步骤。 | 删除了方法A中的直接灰化法；增加了方法C。 | 方法A中的直接灰化法和方法C都是在马弗炉中完成所有的操作，但是方法C采用的分段加热，模拟了先碳化后灰化的过程，更加科学合理。 |
|  | 10 精密度 | 允许差。 | 增加了方法C的精密度，修改了允许差。 | 对新增的方法C开展了精密度试验，确定其精密度，并且计算了允许差，故进行了相应修改。 |
|  | 11 试验报告 | 采用的方法——方法A或方法B。 | 增加了方法C。 | 编辑性修改。 |
|  | 附录A | - | 增加了方法C的精密度。 | 编辑性修改。 |
|  | 参考文献 | - | 增加了确定精密度的标准：[1] ISO/TR 9272 Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards[2] GB/T 6379.2 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 | 在附录中用到了两项标准，故增加了参考文献。 |

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

1、试验验证的分析、综述报告

（1）开展了修订该标准的验证试验，考察了方法C的重复性、准确性和适用性；

（2）组织十八家实验室开展了方法C的精密度试验。验证了天然橡胶的精密度，确定了合成橡胶的精密度；确定了允许差；完成了试验总结。

试验验证总结报告见附件。

2、技术经济论证及预期的经济效益、社会效益和生态效益

橡胶广泛应用于工业和生活，橡胶中无机盐和外来杂质对橡胶的品质和寿命有较大影响，灰分的测定可以用于表征这些无机盐和杂质的含量，从而确定橡胶的品质。

本文件修订后新增的方法C为橡胶的生产、使用、质检、研究提供一种便捷的灰分测定方法，有助于橡胶工艺技术研究、新产品开发和产品质量控制等，对提升我国橡胶产品质量具有重要意义。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

国际上测定橡胶灰分的标准有ISO 247-1:2018《橡胶 灰分的测定 第1部分:燃烧法》，ISO 247-2:2018《橡胶 灰分的测定 第2部分:热重分析法（TGA）》和ASTM D5667-21《合成橡胶的标准试验方法 总灰分和水溶性灰分》；国内有GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法》和GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第2部分:热重分析法（TGA）》。

具体技术内容差异见表2。

表2 现行国内外同类标准技术内容对比表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准编号 | ISO 247-1:2018 | ISO 247-2:2018 | ASTM D5667-21 | GB/T 4498.1—2013 (ISO 247:2006, MOD) | GB/T 4498.2—2017 |
| 标准名称 | Rubber — Determination of ash — Part 1: Combustion method | Rubber — Determination of ash — Part 2: Thermogravimetric analysis (TGA) | Standard Test Method for Rubber From Synthetic Sources—Total and Water Soluble Ash | 橡胶 灰分的测定 第1部分：马弗炉法 | 橡胶 灰分的测定 第2部分：热重分析法 |
| 测试方法 | 马弗炉法方法A：先碳化再灰化方法B：加酸碳化在灰化方法C：马弗炉分段加热  | 热重分析法 | 马弗炉法直接灰化法 | 马弗炉法方法A：先碳化再灰化和直接灰化方法B：加酸碳化在灰化 | 热重分析法 |
| 精密度 | 方法C重复性和再现性 | 重复性和再现性 | - | 允许差 | 重复性和再现性 |

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，并说明未采用国际标准的原因

本文件修改采用ISO 247-1:2018《橡胶 灰分的测定 第1部分:燃烧法》。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准与现行法律、法规和强制性国家标准相协调，无冲突。

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

建议本文件批准发布3个月后实施。

十、其他应当说明的事项

无。

# 附件

橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法

试验验证总结报告

1. 试验样品

天然橡胶（NR）、丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR-1和NBR-2）、苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）、异戊二烯橡胶（IR）、丙烯酸酯橡胶（ACM）、乙烯-丙烯-二烯烃橡胶（EPDM）、天然硫化橡胶。

1. 仪器设备
	1. 分析天平

能够精确至0.1 mg。

* 1. 坩埚

容积约为150 mL的瓷坩埚。

* 1. 马弗炉

装有烟道并能控制通入炉内的气流（可以用炉门开度的大小来调节）。备有温控装置，使炉温保持在300 ℃ ± 25 ℃或550 ℃ ± 25 ℃。

* 1. 无灰滤纸

直径15 cm。

1. 试验
	1. 取样和制样

天然生橡胶试样按GB/T 15340制得的均匀化胶样中切取。合成生橡胶试样按GB/T 24131测定完挥发分后的干胶中切取。

硫化橡胶试样在开炼机上压成薄片后手工剪碎。

* 1. 方法C的验证试验

方法C：将清洁而规格适当的空坩埚放在温度为550 ℃ ± 25 ℃的马弗炉内加热约30 min，然后放入干燥器中冷却至室温，称量，精确至0.1 mg。称取5 g ~ 10 g橡胶试样，精确至0.1 mg。用无灰滤纸包裹试样并放入坩埚内。将坩埚放入马弗炉，在300 ℃ ± 25 ℃温度下加热1 h，然后在550 ℃ ± 25 ℃温度加热直至含碳物质被完全烧尽。从马弗炉中取出盛灰的坩埚放入干燥器中冷却至室温，称量，精确至0.1 mg。将此坩埚再放入550 ℃ ± 25 ℃的马弗炉中加热约30 min，取出放入干燥器中冷却至室温，再称量，精确至0.1 mg。两次称量之差不得超过1 mg。如果不满足此要求，则重复加热、冷却和称量操作步骤，直至两次连续称量的差值满足此要求。

将制备试样（3.1）按方法C对8个橡胶样品进行重复性验证试验，结果如表1所示。由表1可知，7种橡胶样品灰分含量的相对标准偏差均小于1%，该方法的重复性较好。

国际标准ISO 247-1:2018中规定在550 ℃± 25 ℃温度下加热2 h-4 h，但实验过程中，ACM、NBR-1和NBR-2在4 h后有明显含碳物质，故将国际标准规定时间修改为“在550 ℃ ± 25 ℃温度加热直至含碳物质被完全烧尽”。

表1 灰分含量重复性测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 橡胶 | 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） | RSD（%） | 橡胶 | 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） | RSD（%） |
| BR | 1 | 0.02 | 0.03 | 0.181 | NR | 1 | 0.27 | 0.27 | 0.016 |
| 2 | 0.03 | 2 | 0.27 |
| 3 | 0.03 | 3 | 0.28 |
| 4 | 0.03 | 4 | 0.27 |
| IR | 1 | 0.26 | 0.25 | 0.055 | ACM | 1 | 0.22 | 0.22 | 0.035 |
| 2 | 0.26 | 2 | 0.22 |
| 3 | 0.25 | 3 | 0.23 |
| 4 | 0.23 | 4 | 0.23 |
| SBR | 1 | 0.14 | 0.13 | 0.085 | NBR-1 | 1 | 0.09 | 0.08 | 0.085 |
| 2 | 0.13 | 2 | 0.08 |
| 3 | 0.11 | 3 | 0.08 |
| 4 | 0.12 | 4 | 0.08 |
| EPDM | 1 | 0.03 | 0.04 | 0.243 | NBR-2 | 1 | 0.73 | 0.73 | 0.011 |
| 2 | 0.03 | 2 | 0.72 |
| 3 | 0.05 | 3 | 0.73 |
| 4 | 0.04 | 4 | 0.74 |

* 1. 方法C的准确性验证试验

将方法C与GB/T 4497.1—2013中方法A的直接灰化法进行对比试验，测定结果如表2所示。由表2可知两种方法的测定结果一致。本标准修改采用ISO 247-1:2018，新增的方法C与GB/T 4497.1—2013中方法A的直接灰化法都减少了在调温电炉（或本生灯）进行橡胶碳化的步骤，但方法C先在300℃进行碳化，然后在550℃进行灰化，此过程相比于550℃更加科学合理，故在标准中删除了方法A中的直接灰化法。

表2 方法C准确性测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 橡胶 | 准方法C | 直接灰化法 |
| 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） | 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） |
| BR | 1 | 0.02 | 0.02 | 1 | 0.02 | 0.02 |
| 2 | 0.03 | 2 | 0.02 |
| IR | 1 | 0.26 | 0.26 | 1 | 0.26 | 0.26 |
| 2 | 0.26 | 2 | 0.26 |
| SBR | 1 | 0.14 | 0.14 | 1 | 0.13 | 0.13 |
| 2 | 0.13 | 2 | 0.13 |
| EPDM | 1 | 0.03 | 0.03 | 1 | 0.03 | 0.04 |
| 2 | 0.03 | 2 | 0.04 |
| NR | 1 | 0.27 | 0.27 | 1 | 0.26 | 0.26 |
| 2 | 0.27 | 2 | 0.26 |
| ACM | 1 | 0.22 | 0.22 | 1 | 0.22 | 0.22 |
| 2 | 0.22 | 2 | 0.21 |
| NBR3355 | 1 | 0.08 | 0.08 | 1 | 0.06 | 0.06 |
| 2 | 0.08 | 2 | 0.06 |
| NBR3308E | 1 | 0.75 | 0.75 | 1 | 0.72 | 0.72 |
| 2 | 0.75 | 2 | 0.72 |

* 1. 方法C的适用性

ISO 247-1:2018中规定方法C适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶、混炼胶或硫化橡胶。3.2和3.3可验证方法C适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶，硫化天然橡胶的测定结果见表3。由表3可知，方法C测定的硫化天然橡胶灰分测定结果重复性良好且与原直接灰化法测定结果一致，但方法C不适用于大部分合成橡胶的混炼胶和硫化橡胶，因为炭黑等助剂不能在550℃分解，故将该范围修改为“方法C适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶、部分混炼胶或硫化橡胶”。

表3 硫化天然橡胶灰分的测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 橡胶 | 方法C | 直接灰化法 |
| 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） | 序号 | 灰分（%） | 平均值（%） |
| 硫化天然橡胶 | 1 | 5.34 | 5.35 | 1 | 5.36 | 5.36 |
| 2 | 5.36 | 2 | 5.37 |

* 1. 精密度试验

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》的规定开展了精密度试验，确定了标准中方法C的精密度。中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司、中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司、青岛双星轮胎工业有限公司、中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司、云南省天然橡胶及咖啡产品质量监督检验站、申华化学工业有限公司、中策橡胶集团股份有限公司、贵州轮胎股份有限公司、西双版纳州质量技术监督综合检测中心、浙江信汇新材料股份有限公司、台橡（南通）实业有限公司、浙江维泰橡胶有限公司、中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司、海南省天然橡胶质量检验站、新疆天利高新石化股份有限公司十八家单位参加了精密度实验。此次精密度试验采用了5种橡胶样品（编号为1#、2#、3#、4#、5#，见表4），每个实验室在间隔一周的不同两天完成测定，每天平行测定2次。

表4 样品信息

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 橡胶种类 |
| 1# | 丁二烯橡胶 |
| 2# | 苯乙烯-丁二烯橡胶 |
| 3# | 天然橡胶 |
| 4# | 丙烯腈-丁二烯橡胶+丁二烯橡胶 |
| 5# | 丙烯腈-丁二烯橡胶 |

表5 参加精密度试验的实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 实验室名称 |
|  | 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 |
|  | 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司 |
|  | 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司、中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司、青岛双星轮胎工业有限公司、中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司、云南省天然橡胶及咖啡产品质量监督检验站、申华化学工业有限公司、中策橡胶集团股份有限公司、贵州轮胎股份有限公司、西双版纳州质量技术监督综合检测中心、浙江信汇新材料股份有限公司、台橡（南通）实业有限公司、浙江维泰橡胶有限公司、中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司、海南省天然橡胶质量检验站、新疆天利高新石化股份有限公司 |
|  | 台橡（南通）实业有限公司 |
|  | 贵州轮胎股份有限公司 |
|  | 中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司 |
|  | 云南省天然橡胶及咖啡产品质量监督检验站 |
|  | 海南省天然橡胶质量检验站 |
|  | 浙江信汇新材料股份有限公司 |
|  | 申华化学工业有限公司 |
|  | 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司 |
|  | 新疆天利高新石化股份有限公司 |
|  | 青岛双星轮胎工业有限公司 |
|  | 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司 |
|  | 浙江维泰橡胶有限公司 |
|  | 西双版纳州质量技术监督综合检测中心 |
|  | 中策橡胶集团股份有限公司 |
|  | 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司 |
| 注：实验室排序随机，与后续原始数据非对应关系。 |

* + 1. 原始数据

精密度试验原始数据见表6。

表6 各实验室测定结灰分数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水平 | 实验室*P* | 灰分/% |
| 1 |  | 0.032 | 0.032 | 0.042 | 0.040 |
|  | 0.010 | 0.012 | 0.009 | 0.014 |
|  | 0.030 | 0.032 | 0.024 | 0.034 |
|  | 0.035 | 0.034 | 0.034 | 0.036 |
|  | 0.026 | 0.024 | 0.028 | 0.024 |
|  | 0.048 | 0.036 | 0.054 | 0.052 |
|  | 0.029 | 0.037 | 0.037 | 0.046 |
|  | 0.085 | 0.083 | 0.088 | 0.082 |
|  | 0.032 | 0.038 | 0.020 | 0.022 |
|  | 0.022 | 0.022 | 0.024 | 0.022 |
|  | 0.022 | 0.025 | 0.025 | 0.027 |
|  | 0.061 | 0.056 | 0.053 | 0.052 |
|  | 0.026 | 0.028 | 0.026 | 0.018 |
|  | 0.010 | 0.008 | 0.008 | 0.008 |
|  | 0.060 | 0.054 | 0.060 | 0.054 |
|  | 0.024 | 0.018 | 0.023 | 0.031 |
|  | 0.081 | 0.077 | 0.076 | 0.075 |
|  | 0.022 | 0.032 | 0.022 | 0.024 |
| 2 |  | 0.112 | 0.112 | 0.104 | 0.108 |
|  | 0.078 | 0.082 | 0.079 | 0.077 |
|  | 0.108 | 0.102 | 0.100 | 0.094 |
|  | 0.104 | 0.100 | 0.108 | 0.104 |
|  | 0.120 | 0.110 | 0.102 | 0.108 |
|  | 0.108 | 0.110 | 0.128 | 0.124 |
|  | 0.119 | 0.106 | 0.109 | 0.093 |
|  | 0.152 | 0.156 | 0.154 | 0.151 |
|  | 0.110 | 0.118 | 0.096 | 0.080 |
|  | 0.108 | 0.106 | 0.106 | 0.110 |
|  | 0.114 | 0.119 | 0.108 | 0.101 |
|  | 0.134 | 0.131 | 0.135 | 0.134 |
|  | 0.106 | 0.095 | 0.114 | 0.114 |
|  | 0.078 | 0.084 | 0.082 | 0.074 |
|  | 0.134 | 0.118 | 0.130 | 0.118 |
|  | 0.104 | 0.117 | 0.119 | 0.106 |
|  | 0.143 | 0.151 | 0.137 | 0.153 |
|  | 0.096 | 0.112 | 0.104 | 0.118 |
| 3 |  | 0.302 | 0.300 | 0.302 | 0.298 |
|  | 0.263 | 0.262 | 0.266 | 0.264 |
|  | 0.294 | 0.296 | 0.276 | 0.278 |
|  | 0.298 | 0.300 | 0.290 | 0.288 |
|  | 0.308 | 0.298 | 0.310 | 0.294 |
|  | 0.275 | 0.260 | 0.258 | 0.272 |
|  | 0.216 | 0.221 | 0.199 | 0.207 |
|  | 0.392 | 0.390 | 0.384 | 0.389 |
|  | 0.300 | 0.300 | 0.324 | 0.310 |
|  | 0.276 | 0.276 | 0.271 | 0.275 |
|  | 0.269 | 0.267 | 0.277 | 0.273 |
|  | 0.306 | 0.291 | 0.295 | 0.293 |
|  | 0.281 | 0.275 | 0.290 | 0.282 |
|  | 0.257 | 0.266 | 0.256 | 0.248 |
|  | 0.294 | 0.302 | 0.310 | 0.328 |
|  | 0.301 | 0.270 | 0.327 | 0.306 |
|  | 0.327 | 0.327 | 0.315 | 0.305 |
|  | 0.282 | 0.304 | 0.304 | 0.294 |
| 4 |  | 0.484 | 0.486 | 0.485 | 0.473 |
|  | 0.412 | 0.411 | 0.410 | 0.407 |
|  | 0.438 | 0.428 | 0.440 | 0.434 |
|  | 0.454 | 0.460 | 0.456 | 0.454 |
|  | 0.452 | 0.444 | 0.448 | 0.456 |
|  | 0.577 | 0.561 | 0.541 | 0.503 |
|  | 0.545 | 0.520 | 0.522 | 0.521 |
|  | 0.512 | 0.507 | 0.505 | 0.510 |
|  | 0.438 | 0.480 | 0.450 | 0.460 |
|  | 0.436 | 0.432 | 0.422 | 0.411 |
|  | 0.490 | 0.495 | 0.496 | 0.502 |
|  | 0.488 | 0.481 | 0.480 | 0.477 |
|  | 0.544 | 0.535 | 0.382 | 0.365 |
|  | 0.427 | 0.415 | 0.414 | 0.411 |
|  | 0.508 | 0.484 | 0.460 | 0.454 |
|  | 0.493 | 0.521 | 0.492 | 0.495 |
|  | 0.383 | 0.341 | 0.417 | 0.397 |
|  | 0.506 | 0.459 | 0.497 | 0.513 |
| 5 |  | 0.726 | 0.726 | 0.709 | 0.705 |
|  | 0.659 | 0.659 | 0.658 | 0.646 |
|  | 0.660 | 0.654 | 0.668 | 0.664 |
|  | 0.697 | 0.700 | 0.710 | 0.702 |
|  | 0.736 | 0.720 | 0.724 | 0.728 |
|  | 0.801 | 0.818 | 0.778 | 0.741 |
|  | 0.704 | 0.685 | 0.667 | 0.694 |
|  | 1.292 | 1.287 | 1.297 | 1.290 |
|  | 0.695 | 0.685 | 0.679 | 0.659 |
|  | 0.691 | 0.692 | 0.709 | 0.712 |
|  | 0.727 | 0.719 | 0.737 | 0.735 |
|  | 0.735 | 0.732 | 0.727 | 0.722 |
|  | 0.544 | 0.535 | 0.522 | 0.511 |
|  | 0.655 | 0.671 | 0.651 | 0.662 |
|  | 0.724 | 0.720 | 0.698 | 0.712 |
|  | 0.696 | 0.692 | 0.705 | 0.707 |
|  | 0.543 | 0.592 | 0.585 | 0.578 |
|  | 0.793 | 0.721 | 0.756 | 0.702 |

* + 1. 单元平均值

单元平均值按照GB/T 6379.2—2004中7.2.9进行计算，对表6中每个实验室4次测定的数据进行单元平均值计算，结果见表7。

……………………………………………(1)

表7 灰分含量的单元平均值（n=2）

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室*p* | 水平*j* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | 0.037 | 0.109 | 0.301 | 0.482 | 0.717 |
|  | 0.011 | 0.079 | 0.264 | 0.410 | 0.656 |
|  | 0.030 | 0.101 | 0.286 | 0.435 | 0.662 |
|  | 0.035 | 0.104 | 0.294 | 0.456 | 0.702 |
|  | 0.026 | 0.110 | 0.303 | 0.450 | 0.727 |
|  | 0.048 | 0.118 | 0.266 | 0.546 | 0.785 |
|  | 0.037 | 0.107 | 0.211 | 0.527 | 0.688 |
|  | 0.085 | 0.153 | 0.389 | 0.509 | 1.292 |
|  | 0.028 | 0.101 | 0.309 | 0.457 | 0.680 |
|  | 0.023 | 0.108 | 0.275 | 0.425 | 0.701 |
|  | 0.025 | 0.111 | 0.272 | 0.496 | 0.730 |
|  | 0.056 | 0.134 | 0.296 | 0.482 | 0.729 |
|  | 0.025 | 0.107 | 0.282 | 0.457 | 0.528 |
|  | 0.009 | 0.080 | 0.257 | 0.417 | 0.660 |
|  | 0.057 | 0.125 | 0.309 | 0.477 | 0.714 |
|  | 0.024 | 0.112 | 0.301 | 0.500 | 0.700 |
|  | 0.077 | 0.146 | 0.319 | 0.385 | 0.575 |
|  | 0.025 | 0.108 | 0.296 | 0.494 | 0.743 |

单元离散度按照GB/T 6379.2—2004中7.2.10进行计算，单元内标准偏差见表8。

$S\_{ij}=\sqrt{\frac{1}{n\_{ij}-1}\sum\_{k=1}^{n\_{ij}}（y\_{ijk}-\overbar{y}\_{ij}）^{2}}$……………………………………(2)

表8 灰分含量的标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室*p* | 水平*j* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | 0.006 | 0.004 | 0.001 | 0.004 | 0.013 |
|  | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.005 |
|  | 0.001 | 0.006 | 0.013 | 0.003 | 0.006 |
|  | 0.000 | 0.003 | 0.007 | 0.001 | 0.005 |
|  | 0.001 | 0.007 | 0.001 | 0.003 | 0.001 |
|  | 0.008 | 0.012 | 0.002 | 0.033 | 0.035 |
|  | 0.006 | 0.008 | 0.011 | 0.008 | 0.010 |
|  | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.003 |
|  | 0.010 | 0.018 | 0.012 | 0.003 | 0.015 |
|  | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.012 | 0.013 |
|  | 0.002 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | 0.009 |
|  | 0.004 | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.006 |
|  | 0.004 | 0.010 | 0.006 | 0.117 | 0.016 |
|  | 0.001 | 0.002 | 0.007 | 0.006 | 0.005 |
|  | 0.000 | 0.001 | 0.015 | 0.028 | 0.012 |
|  | 0.004 | 0.001 | 0.022 | 0.010 | 0.008 |
|  | 0.002 | 0.001 | 0.012 | 0.032 | 0.010 |
|  | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.016 | 0.020 |

* + 1. 测试结果的一致性和离群值检查

3.5.3.1 曼德尔*h*和*k*检验

采用曼德尔*h*和*k*检验，检验测试结果的一致性。根据GB/T 6379.2—2004中7.3.1进行曼德尔*h*和*k*检验，结果见表9。

表9 曼德尔*h*和*k*统计量计算结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室*p* | 水平j |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| *h*i | *k*i | *h*i | *k*i | *h*i | *k*i | *h*i | *k*i | *h*i | *k*i |
|  | 0.01 | 1.55 | -0.14 | 0.61 | 0.29 | 0.08 | 0.36 | 0.14 | -0.03 | 1.02 |
|  | -1.21 | 0.09 | -1.73 | 0.20 | -0.76 | 0.20 | -1.34 | 0.07 | -0.43 | 0.37 |
|  | -0.31 | 0.34 | -0.56 | 0.82 | -0.12 | 1.41 | -0.75 | 0.09 | -0.39 | 0.48 |
|  | -0.08 | 0.09 | -0.40 | 0.41 | 0.10 | 0.78 | -0.25 | 0.05 | -0.12 | 0.40 |
|  | -0.52 | 0.17 | -0.09 | 1.02 | 0.35 | 0.08 | -0.39 | 0.09 | 0.04 | 0.11 |
|  | 0.54 | 1.89 | 0.31 | 1.74 | -0.68 | 0.20 | 1.86 | 1.07 | 0.41 | 2.67\* |
|  | 0.04 | 1.46 | -0.26 | 1.18 | -2.26\* | 1.21 | 1.42 | 0.25 | -0.22 | 0.75 |
|  | 2.32\* | 0.17 | 2.20\* | 0.15 | 2.80\* | 0.35 | 0.98 | 0.05 | 3.70\* | 0.21 |
|  | -0.40 | 2.40\* | -0.56 | 2.66\* | 0.52 | 1.33 | -0.23 | 0.09 | -0.27 | 1.12 |
|  | -0.67 | 0.17 | -0.22 | 0.10 | -0.45 | 0.23 | -0.98 | 0.40 | -0.13 | 1.02 |
|  | -0.56 | 0.43 | -0.06 | 1.23 | -0.54 | 0.55 | 0.68 | 0.15 | 0.05 | 0.69 |
|  | 0.92 | 1.03 | 1.16 | 0.20 | 0.17 | 0.35 | 0.35 | 0.14 | 0.05 | 0.48 |
|  | -0.57 | 0.86 | -0.23 | 1.38 | -0.24 | 0.63 | -0.24 | 3.78\* | -1.25 | 1.23 |
|  | -1.34 | 0.17 | -1.70 | 0.31 | -0.95 | 0.74 | -1.18 | 0.19 | -0.40 | 0.35 |
|  | 1.00 | 0.00 | 0.71 | 0.20 | 0.52 | 1.64 | 0.23 | 0.89 | -0.05 | 0.91 |
|  | -0.60 | 1.03 | -0.01 | 0.20 | 0.30 | 2.42\* | 0.79 | 0.31 | -0.14 | 0.64 |
|  | 1.97\* | 0.60 | 1.82 | 0.20 | 0.80 | 1.33 | -1.94\* | 1.03 | -0.95 | 0.75 |
|  | -0.55 | 0.69 | -0.22 | 0.72 | 0.16 | 0.47 | 0.64 | 0.51 | 0.14 | 1.50 |

当*n*=2，*p*=18时，显著性水平为5%的曼德尔h和k统计量临界值分别为1.88和1.93。由表9可知，水平1的实验室8和17，水平2的实验室8，水平3的实验室7和8，水平4的实验室17，水平5的实验室8，*h*统计量均大于1.88；水平1的实验室9，水平2的实验室9，水平3的实验室16，水平4的实验室13，水平5的实验室6，*k*统计量大于1.93，判定上述数据为离群值，剔除相应的数据后再进行后续检验。

3.5.3.2 科克伦检验

根据GB/T 6379.2—2004中7.3.3进行柯克伦检验统计量*C*计算，计算结果详见表10。

……………………………………………(3)

式中，为该组标准差中最大值，为2次重复测定结果的标准差。

表10 柯克伦检验统计量*C*计算结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室数 | 16 | 15 |
| 水平*j* | 2 | 4 | 5 | 1 | 3 |
|  | 0.00014 | 0.00110 | 0.00039 | 0.00006 | 0.00022 |
|  | 0.00052 | 0.00255 | 0.00189 | 0.00020 | 0.00086 |
| 实验室编号 | 6 | 6 | 18 | 6 | 15 |
| *C* | 0.227 | 0.433 | 0.207 | 0.302 | 0.256 |
| 1%临界值 | 0.553 | 0.575 |
| 5%临界值 | 0.452 | 0.471 |

当*n*=2，*p*=15，柯克伦检验5%临界值为0.575，1%临界值为0.471；当*n*=2，*p*=16，柯克伦检验5%临界值为0.553，1%临界值为0.452。根据科克伦检验规则，如果检验统计量小于或等于5%临界值，则接受被检验项目为正确值；如果检验统计量大于5%临界值但小于或等于1%临界值，则为歧离值；如果检验统计量大于1%临界值，则为统计离群值。从表10可以看出，未发现离群值或歧离值。

3.5.3.3 格拉布斯检验

根据GB/T 6379.2—2004中7.3.4进行格拉布斯检验。将单元平均值按从小到大的顺序进行排列，见表11。

表11 按从小到大顺序排列后的单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 水平*j* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | 0.009 | 0.079 | 0.257 | 0.410 | 0.528 |
|  | 0.011 | 0.080 | 0.264 | 0.417 | 0.575 |
|  | 0.023 | 0.101 | 0.266 | 0.425 | 0.656 |
|  | 0.024 | 0.104 | 0.272 | 0.435 | 0.660 |
|  | 0.025 | 0.107 | 0.275 | 0.450 | 0.662 |
|  | 0.025 | 0.107 | 0.282 | 0.456 | 0.680 |
|  | 0.025 | 0.108 | 0.286 | 0.457 | 0.688 |
|  | 0.026 | 0.108 | 0.294 | 0.477 | 0.700 |
|  | 0.030 | 0.109 | 0.296 | 0.482 | 0.701 |
|  | 0.035 | 0.110 | 0.296 | 0.482 | 0.702 |
|  | 0.037 | 0.111 | 0.301 | 0.494 | 0.714 |
|  | 0.037 | 0.112 | 0.303 | 0.496 | 0.717 |
|  | 0.048 | 0.118 | 0.309 | 0.500 | 0.727 |
|  | 0.056 | 0.125 | 0.309 | 0.509 | 0.729 |
|  | 0.057 | 0.134 | 0.319 | 0.527 | 0.730 |
|  | - | 0.146 | - | 0.546 | 0.743 |

当一个离群值情形的格拉布斯检验完剔除后，才能进行两个离群值观测情形的格拉布斯检验。按式（4）~（7）对表16中数据进行一个离群值情形格拉布斯检验，结果见表12。

…………………………………………(4)

…………………………………………(5)

……………………………………………(6)

………………………………………(7)

表12 单元平均值的格拉布斯检验（一个离群值情形）

|  |  |
| --- | --- |
| 第一次检验 | 第二次检验 |
| 实验室数 | 水平*j* | 单个低值*G*1 | 单个高值*Gp* | 实验室数 | 水平*j* | 单个低值*G*1 | 单个高值*Gp* |
| 16 | 2 | 1.842 | 2.176 | 15 | 1 | 1.589 | 1.841 |
| 4 | 1.590 | 1.854 | 3 | 1.701 | 1.621 |
| 5 | 2.652\* | 1.057 | 5 | 2.770\* | 1.202 |
| 歧离值5% | 2.585 | 歧离值5% | 2.549 |
| 离群值1% | 2.852 | 离群值1% | 2.806 |
| 15 | 1 | 1.589 | 1.841 | 16 | 2 | 1.842 | 2.176 |
| 3 | 1.701 | 1.621 | 4 | 1.590 | 1.854 |
| 歧离值5% | 2.549 | 歧离值5% | 2.585 |
| 离群值1% | 2.806 | 离群值1% | 2.852 |

根据格拉布斯检验规则，对一个离群观测值的格拉布斯检验，大于1%临界值的为离群值，大于5%临界值的为歧离值。由表12可知，两次检验后一个离群值情形的格拉布斯检验不再出现离群值或歧离值，同时判定水平5的单个低值为歧离值，故剔除水平5实验室13和17的数据。剔除后的单元平均值按从小到大的顺序进行排列，见表13。

表13 按从小到大顺序排列后的单元平均值（剔除后）

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 水平*j* |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
|  | 0.009 | 0.079 | 0.257 | 0.410 | 0.656 |
|  | 0.011 | 0.080 | 0.264 | 0.417 | 0.660 |
|  | 0.023 | 0.101 | 0.266 | 0.425 | 0.662 |
|  | 0.024 | 0.104 | 0.272 | 0.435 | 0.680 |
|  | 0.025 | 0.107 | 0.275 | 0.450 | 0.688 |
|  | 0.025 | 0.107 | 0.282 | 0.456 | 0.700 |
|  | 0.025 | 0.108 | 0.286 | 0.457 | 0.701 |
|  | 0.026 | 0.108 | 0.294 | 0.477 | 0.702 |
|  | 0.030 | 0.109 | 0.296 | 0.482 | 0.714 |
|  | 0.035 | 0.110 | 0.296 | 0.482 | 0.717 |
|  | 0.037 | 0.111 | 0.301 | 0.494 | 0.727 |
|  | 0.037 | 0.112 | 0.303 | 0.496 | 0.729 |
|  | 0.048 | 0.118 | 0.309 | 0.500 | 0.730 |
|  | 0.056 | 0.125 | 0.309 | 0.509 | 0.743 |
|  | 0.057 | 0.134 | 0.319 | 0.527 | - |
|  | - | 0.146 | - | 0.546 | - |

将表13的数据按式（8）~（14）进行两个离群值情形格拉布斯检验，结果见表14。

………………………………………(8)

………………………………………(9)

………………………………………(10)

……………………………………(11)

………………………………………(12)

………………………………………(13)

………………………………………(14)

表14 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室数 | 水平*j* | 单个低值*G*1 | 单个高值*Gp* | 两个低值*G*1,2 | 两个高值*Gp*,*p*-1 |
| 16 | 2 | 1.842 | 2.176 | 0.4912 | 0.4870 |
| 4 | 1.590 | 1.854 | 0.6543 | 0.5931 |
| 歧离值5% | 2.585 | 0.3603 |
| 离群值1% | 2.852 | 0.2762 |
| 15 | 1 | 1.589 | 1.841 | 0.5896 | 0.4409 |
| 3 | 1.701 | 1.621 | 0.6177 | 0.6882 |
| 歧离值5% | 2.549 | 0.3367 |
| 离群值1% | 2.806 | 0.2530 |
| 14 | 5 | 1.587 | 1.506 | 0.5015 | 0.6092 |
| 歧离值5% | 2.507 | 0.3112 |
| 离群值1% | 2.755 | 0.2280 |

对两个离群观测值的格拉布斯检验，小于 1%临界值的为离群值，小于5%临界值的为歧离值。由表14可知，无离群值或歧离值。

综合上述数据检验结果，对水平1的实验室8和17，水平2的实验室8，水平3的实验室7和8，水平4的实验室17，水平5的实验室8、13和17的数据进行剔除。

* + 1. 总平均值和方差的计算

根据GB/T 6379.2—2004中7.4进行总平均值和方差的计算，各水平的总平均值和方差见表15。

表15 各水平的标准差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 |  |  |  |  |
| 1 | 15 | 0.03 | 0.004 | 0.014 |
| 2 | 16 | 0.11 | 0.006 | 0.017 |
| 3 | 15 | 0.29 | 0.008 | 0.019 |
| 4 | 16 | 0.47 | 0.013 | 0.040 |
| 5 | 14 | 0.70 | 0.010 | 0.029 |

* + 1. 重复性限及再现性限的计算

各水平的重复性限及再现性限见表16。

表16 各水平的重复性限及再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 水平 |  | 重复性限 | 再现性限 |
|  | （） |  | （） |
|  |  |  |  |
| 1 | 0.03 | 0.010 | 33.394 | 0.041 | 99.143 |
| 2 | 0.11 | 0.016 | 14.714 | 0.049 | 45.778 |
| 3 | 0.29 | 0.021 | 7.440 | 0.055 | 18.237 |
| 4 | 0.47 | 0.036 | 7.554 | 0.114 | 23.821 |
| 5 | 0.70 | 0.030 | 4.221 | 0.083 | 11.699 |

* + 1. 精密度结果

确定的精密度结果见表17。

表17 精密度结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 材料 | 平均值/% | 实验室内 | 实验室间 | 实验室数量 |
|  |  | （） |  |  | （） |
| BR | 0.03 | 0.004 | 0.010 | 33.394 | 0.014 | 0.041 | 99.143 | 15 |
| SBR | 0.11 | 0.006 | 0.016 | 14.714 | 0.017 | 0.049 | 45.778 | 16 |
| NR | 0.29 | 0.008 | 0.021 | 7.440 | 0.019 | 0.055 | 18.237 | 15 |
| BR+NBR | 0.47 | 0.013 | 0.036 | 7.554 | 0.040 | 0.114 | 23.821 | 16 |
| NBR | 0.70 | 0.010 | 0.030 | 4.221 | 0.029 | 0.083 | 11.699 | 14 |

* + 1. 允许差

按照ISO 19983:2022对允许差进行计算。对检验后的数据进行处理得到数据处理表见表18，其中，*p*为实验室，*M*1为平行1的测定值，*M*2为平行2的测定值，*T*为同一天内的数据和。

表18 数据处理表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 次数 | *p* | *M*1 | *M*2 | *T* | *p* | *M*1 | *M*2 | *T* | *p* | *M*1 | *M*2 | *T* | *p* | *M*1 | *M*2 | *T* | *p* | *M*1 | *M*2 | *T* |
| 第一天 | 1 | 0.032 | 0.032 | 0.064 | 1 | 0.112 | 0.112 | 0.224 | 1 | 0.302 | 0.300 | 0.602 | 1 | 0.484 | 0.486 | 0.970 | 1 | 0.726 | 0.726 | 1.452 |
| 第二天 | 0.042 | 0.040 | 0.082 | 0.104 | 0.108 | 0.212 | 0.302 | 0.298 | 0.600 | 0.485 | 0.473 | 0.958 | 0.709 | 0.705 | 1.414 |
| 第一天 | 2 | 0.010 | 0.012 | 0.022 | 2 | 0.078 | 0.082 | 0.160 | 2 | 0.263 | 0.262 | 0.525 | 2 | 0.412 | 0.411 | 0.823 | 2 | 0.659 | 0.659 | 1.318 |
| 第二天 | 0.009 | 0.014 | 0.023 | 0.079 | 0.077 | 0.156 | 0.266 | 0.264 | 0.530 | 0.410 | 0.407 | 0.817 | 0.658 | 0.646 | 1.304 |
| 第一天 | 3 | 0.030 | 0.032 | 0.062 | 3 | 0.108 | 0.102 | 0.210 | 3 | 0.294 | 0.296 | 0.590 | 3 | 0.438 | 0.428 | 0.866 | 3 | 0.660 | 0.654 | 1.314 |
| 第二天 | 0.024 | 0.034 | 0.058 | 0.100 | 0.094 | 0.194 | 0.276 | 0.278 | 0.554 | 0.440 | 0.434 | 0.874 | 0.668 | 0.664 | 1.332 |
| 第一天 | 4 | 0.035 | 0.034 | 0.069 | 4 | 0.104 | 0.100 | 0.204 | 4 | 0.298 | 0.300 | 0.598 | 4 | 0.454 | 0.460 | 0.914 | 4 | 0.697 | 0.700 | 1.397 |
| 第二天 | 0.034 | 0.036 | 0.070 | 0.108 | 0.104 | 0.212 | 0.290 | 0.288 | 0.578 | 0.456 | 0.454 | 0.910 | 0.710 | 0.702 | 1.412 |
| 第一天 | 5 | 0.026 | 0.024 | 0.050 | 5 | 0.120 | 0.110 | 0.230 | 5 | 0.308 | 0.298 | 0.606 | 5 | 0.452 | 0.444 | 0.896 | 5 | 0.736 | 0.720 | 1.456 |
| 第二天 | 0.028 | 0.024 | 0.052 | 0.102 | 0.108 | 0.210 | 0.310 | 0.294 | 0.604 | 0.448 | 0.456 | 0.904 | 0.724 | 0.728 | 1.452 |
| 第一天 | 6 | 0.048 | 0.036 | 0.084 | 6 | 0.108 | 0.110 | 0.218 | 6 | 0.275 | 0.260 | 0.535 | 6 | 0.577 | 0.561 | 1.138 | 7 | 0.704 | 0.685 | 1.389 |
| 第二天 | 0.054 | 0.052 | 0.106 | 0.128 | 0.124 | 0.252 | 0.258 | 0.272 | 0.530 | 0.541 | 0.503 | 1.044 | 0.667 | 0.694 | 1.361 |
| 第一天 | 7 | 0.029 | 0.037 | 0.066 | 7 | 0.119 | 0.106 | 0.225 | 9 | 0.300 | 0.300 | 0.600 | 7 | 0.545 | 0.520 | 1.065 | 9 | 0.695 | 0.685 | 1.380 |
| 第二天 | 0.037 | 0.046 | 0.083 | 0.109 | 0.093 | 0.202 | 0.324 | 0.310 | 0.634 | 0.522 | 0.521 | 1.043 | 0.679 | 0.659 | 1.338 |
| 第一天 | 10 | 0.022 | 0.022 | 0.044 | 10 | 0.108 | 0.106 | 0.214 | 10 | 0.276 | 0.276 | 0.552 | 8 | 0.512 | 0.507 | 1.019 | 10 | 0.691 | 0.692 | 1.383 |
| 第二天 | 0.024 | 0.022 | 0.046 | 0.106 | 0.110 | 0.216 | 0.271 | 0.275 | 0.546 | 0.505 | 0.510 | 1.015 | 0.709 | 0.712 | 1.421 |
| 第一天 | 11 | 0.022 | 0.025 | 0.047 | 11 | 0.114 | 0.119 | 0.233 | 11 | 0.269 | 0.267 | 0.536 | 9 | 0.438 | 0.480 | 0.918 | 11 | 0.727 | 0.719 | 1.446 |
| 第二天 | 0.025 | 0.027 | 0.052 | 0.108 | 0.101 | 0.209 | 0.277 | 0.273 | 0.550 | 0.450 | 0.460 | 0.910 | 0.737 | 0.735 | 1.472 |
| 第一天 | 12 | 0.061 | 0.056 | 0.117 | 12 | 0.134 | 0.131 | 0.265 | 12 | 0.306 | 0.291 | 0.597 | 10 | 0.436 | 0.432 | 0.868 | 12 | 0.735 | 0.732 | 1.467 |
| 第二天 | 0.053 | 0.052 | 0.105 | 0.135 | 0.134 | 0.269 | 0.295 | 0.293 | 0.588 | 0.422 | 0.411 | 0.833 | 0.727 | 0.722 | 1.449 |
| 第一天 | 13 | 0.026 | 0.028 | 0.054 | 13 | 0.106 | 0.095 | 0.201 | 13 | 0.281 | 0.275 | 0.556 | 11 | 0.490 | 0.495 | 0.985 | 14 | 0.655 | 0.671 | 1.326 |
| 第二天 | 0.026 | 0.018 | 0.044 | 0.114 | 0.114 | 0.228 | 0.290 | 0.282 | 0.572 | 0.496 | 0.502 | 0.998 | 0.651 | 0.662 | 1.313 |
| 第一天 | 14 | 0.010 | 0.008 | 0.018 | 14 | 0.078 | 0.084 | 0.162 | 14 | 0.257 | 0.266 | 0.523 | 12 | 0.488 | 0.481 | 0.969 | 15 | 0.724 | 0.720 | 1.444 |
| 第二天 | 0.008 | 0.008 | 0.016 | 0.082 | 0.074 | 0.156 | 0.256 | 0.248 | 0.504 | 0.480 | 0.477 | 0.957 | 0.698 | 0.712 | 1.410 |
| 第一天 | 15 | 0.060 | 0.054 | 0.114 | 15 | 0.134 | 0.118 | 0.252 | 15 | 0.294 | 0.302 | 0.596 | 14 | 0.427 | 0.415 | 0.842 | 16 | 0.696 | 0.692 | 1.388 |
| 第二天 | 0.060 | 0.054 | 0.114 | 0.130 | 0.118 | 0.248 | 0.310 | 0.328 | 0.638 | 0.414 | 0.411 | 0.825 | 0.705 | 0.707 | 1.412 |
| 第一天 | 16 | 0.024 | 0.018 | 0.042 | 16 | 0.104 | 0.117 | 0.221 | 17 | 0.327 | 0.327 | 0.654 | 15 | 0.508 | 0.484 | 0.992 | 18 | 0.793 | 0.721 | 1.514 |
| 第二天 | 0.023 | 0.031 | 0.054 | 0.119 | 0.106 | 0.225 | 0.315 | 0.305 | 0.620 | 0.460 | 0.454 | 0.914 | 0.756 | 0.702 | 1.458 |
| 第一天 | 18 | 0.022 | 0.032 | 0.054 | 17 | 0.143 | 0.151 | 0.294 | 18 | 0.282 | 0.304 | 0.586 | 16 | 0.493 | 0.521 | 1.014 | - |
| 第二天 | 0.022 | 0.024 | 0.046 | 0.137 | 0.153 | 0.290 | 0.304 | 0.294 | 0.598 | 0.492 | 0.495 | 0.987 |
| - | 18 | 0.096 | 0.112 | 0.208 | - | 18 | 0.506 | 0.459 | 0.965 |
| 0.104 | 0.118 | 0.222 | 0.497 | 0.513 | 1.010 |

按照ISO 19983:2022中的附录A，将表13的数据按式（8）~（14）进行允许差计算，结果见表19。

$SS\_{M}=\sum\_{i}^{}\sum\_{j}^{}\sum\_{k}^{}y\_{ijk}^{2}-\sum\_{i}^{}\sum\_{j}^{}\frac{T\_{ij}^{2}}{n}$………………………………(15)

$V\_{M}=\frac{SS\_{M}}{2p(n-1)}$…………………………………………(16)

$σ\_{M}^{2}=V\_{M}$……………………………………………(17)

$r\_{允许差}=2.83σ\_{M}$…………………………………………(18)

表19 允许差结果表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 材料 | 平均值/% | 允许差/% |
| BR | 0.03 | 0.011 |
| SBR | 0.11 | 0.018 |
| NR | 0.29 | 0.019 |
| BR+NBR | 0.47 | 0.034 |
| NBR | 0.70 | 0.040 |

GB/T 4497.1—2013中规定合成生橡胶灰分含量小于0.07%时允许差不大于0.02%，0.08%～0.24%时不大于0.03%，0.25%～1.00%时不大于0.08%。综合表17和表18的精密度计算结果，标准中规定的允许差偏大，修改后如下：

──灰分含量小于等于0.25%时，两次平行测定结果之差不大于0.02%；

──灰分含量大于0.25%且小于等于1.00%时，两次平行测定结果之差不大于0.04%。

1. 结论

（1）本实对新增的方法C进行验证。方法C适用于测定不含氯、溴或碘的生橡胶、部分混炼胶或硫化橡胶；并且验证了方法C的重复性与准确性。

（2）组织十八家实验室开展精密度试验。验证了天然生橡胶的精密度与国际标准一致，确定了合成生橡胶的精密度。

（3）修改了前一版标准的允许差，灰分含量小于0.25%时，两次平行测定结果之差小于等于0.02%；灰分含量大于0.25%且小于等于1.00%时，两次平行测定结果之差不大于0.04%。