广东省建设工程质量安全检测和鉴定协会

粤建检协〔2020〕60号

2020年广东省甲醛含量和粉煤灰性能检测比对试验结果报告

各建设工程质量检测单位：

为促进我省建设工程质量检测机构能力建设，提高检测能力和技术水平，保证检测数据科学性和准确性，根据《广东省住房和城乡建设厅关于组织开展2020年“质量月”系列活动的通知》要求，我会于2020年9月组织甲醛含量和粉煤灰性能检测比对试验活动，现将有关情况通报如下：

一、基本情况

粉煤灰能力比对参数为细度、烧失量、强度活性指数等三个参数，依据现有国家标准进行试验。样品为粉煤灰一份，重量约1kg，以及强度活性指数用对比水泥一份，重量约1kg，其中粉煤灰分为A、B两组样品。样品由我会统一制作并以快递寄送方式随机发放。其中A组样品发放80份，收回试验结果报表80份；B组样品发放80份，收回试验结果报表80份。共计发放样品160份，收回试验结果报表160份。 部分机构因资质能力无法覆盖此次能力比对全部参数，选择性参加其中1个或2个参数的比对试验。

水中甲醛样品为两种浓度的水中甲醛样品，分别为A、B两组，每份甲醛溶液样品约30ml/瓶，依据现有国家标准进行试验。

样品由我会统一制作并以快递寄送方式随机进行发放。其中A组样品发放41份，收回试验结果报表41份；B组样品发放42份，收回试验结果报表42份。共计发放样品83份，收回试验结果报表83份。

二、能力比对项目与检测依据

1.粉煤灰：

（1）活性指数：《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》GB/T 1596-2017；

（2）烧失量：《水泥化学分析方法》GB/T 176-2017 6.3部分；

（3）细度：《水泥细度检验方法 筛析法》GB/T 1345-2005负压筛法进行试验。

2.水中甲醛含量：

GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第2部分：化学污染物》中AHMT法进行试验。

三、样品制作及发放

1、样品制作：粉煤灰样品和甲醛溶液样品由我会统一购买并制作。粉煤灰样品选用广州两家公司生产的II级粉煤灰,分别为A、B两组样品，重量约1kg。强度活性指数用对比水泥为P·042.5R水泥，由我会统一提供，重量约1kg，与粉煤灰样品一并寄发。样品均采用抽真空密封包装并随机进行编号。水中甲醛样品由我会统一制作出两组不同含量的甲醛水溶液，分为A、B两组。样品包装规格：约30ml/瓶，用棕色玻璃瓶分装、密封，

并加贴编号标识。以上样品均依据CNAS-GL003:2018《能力比对样品均匀性和稳定性评价指南》中单因子方差分析方法对样品的均匀性进行验证合格后发放。均匀性结果见附件1。

2、样品发放：将参加能力比对的单位随机分为A、B两组，将对应组样品随机取一份通过快递形式发放给各参与单位。

3、样品确认：收到样品后，各单位仔细检查样品是否存在包装破损、受潮结块等异常现象，并在收到样品2天内将《2020年度比对试验样品接收状态确认表》扫描发邮件至我会。

四、检测要求

1、检测单位在收到能力比对样品后，应按要求组织具有相关资格的检测人员严格按照相关标准的规定进行试验。

2、粉煤灰烧失量和细度结果保留至0.01%，强度活性指数结果保留至0.1%；甲醛溶液的浓度结果保留三位有效数字。

3、请实验室在“能力比对试验结果报告表”中填写粉煤灰所用标准样品/标准物质的相关信息，包括标准样品/标准物质名称及编号、生产厂家、和购买日期等；水中甲醛含量结果报表中应填写分光光度计的相关信息，包括其名称及型号、量程和精度、生产厂家和环境条件等。

五、计算依据及评价方式

结果计算与评价方法参照《能力比对结果的统计处理和能力评价指南》CNAS-GL002：2018进行。以Z比分数评价每个实验室的试验结果，|Z|的判定准则如下：

|Z|≤2　　满意

$2<|Z|<3$　　基本满意

$|Z|\geqslant 3$　　不满意

Z 比分数的具体计算方法见附件 2。

六、统计结果

（1）粉煤灰统计结果：

1、全部检测参数均合格的检测机构为 122 家，占 76.3%，判定为满意。其中 A、B 组检测合格的检测机构分别为 64 和 58 家，占比分别为各自组别的 80.0%和 72.5%。

2、一个或一个以上检测参数可疑的检测机构为 16 家，占 10.0%，判定为基本满意。其中 A、B 组检测参数可疑的检测机构分别为 6 和 10 家，占比分别为各自组别的 6.5%和 12.5%。

3、一个或一个以上检测参数离群的检测机构为 22 家，占 13.7%，判定为不满意。其中 A、B 组检测参数离群的检测机构分别为 10 和 12 家，占比分别为各自组别的 12.5%和 15.0%。

统计结果见表 1 和表 2，具体统计结果见附件 3。

表 1 粉煤灰统计量

检测项目		结果数	中位值	标准化 IQR	稳健 Cv	最小值	最大值	极差
细度	A 样	80	24.52	1.71	6.98%	2.48	34.34	31.86
	B 样	80	28.40	1.95	6.85%	23.66	34.55	10.89
烧失量	A 样	78	4.82	0.24	5.04%	2.41	5.85	3.44
	B 样	76	3.90	0.12	3.18%	3.10	4.93	1.83
活性指数	A 样	69	71.0	2.7	3.76%	65.4	76.2	10.8
	B 样	65	76.20	3.93	5.16%	62.60	83.60	21.00

表 2 粉煤灰检测结果总体分布

参数名称	组别	结果总数	满意		基本满意		不满意	
			个数	比例%	个数	比例%	个数	比例%
细度	A	80	77	96.3	1	1.2	2	2.5
	B	80	74	92.5	5	6.3	1	1.2
	总计	160	151	94.3	6	3.8	3	1.9
烧失量	A	78	66	84.6	4	5.1	8	10.3
	B	76	62	81.6	5	5.6	9	11.8
	总计	154	128	83.1	9	5.9	17	11.0
强度活性指数	A	69	68	98.6	1	1.4	0	0.0
	B	65	62	95.4	1	1.5	2	3.1
	总计	134	130	97.0	2	1.5	2	1.5
总计	A	80	64	80.0	6	6.5	10	12.5
	B	80	58	72.5	10	12.5	12	15.0
	总计	160	122	76.3	16	10.0	22	13.7

（2）水中甲醛含量统计结果：

1、水中甲醛含量检测合格的检测机构共 71 家，占 85.6%，判定为满意。其中 A、B 组检测合格的检测机构分别为 36 和 35 家，占比分别为各自组别的 87.8%和 83.3%。

2、检测参数可疑的检测机构为 4 家，占 4.8%，判定为基本满意。其中 A、B 组检测参数可疑的检测机构分别为 4 和 0 家，占比分别为各自组别的 9.8%和 0.0%。

3、检测参数离群的检测机构为 8 家，占 9.6%，判定为不满意。其中 A、B 组检测参数离群的检测机构分别为 1 和 7 家，占比分别为各自组别的 2.4%和 16.7%。

统计结果见表 3 和表 4，详细结果见附件 3。

表 3 水中甲醛含量统计量

检测项目		结果数	中位值	标准化 IQR	稳健 Cv	最小值	最大值	极差
水质	A 样	41	29.30	1.48	5.06%	1.40	33.20	31.8
甲醛	B 样	42	21.30	1.72	8.09%	0.00	37.00	37.00

表 4 水中甲醛含量检测结果总体分布

组别	满意		基本满意		不满意	
	个数	比例	个数	比例	个数	比例
A	36	87.8%	4	9.8%	1	2.4%
B	35	83.3%	0	0.0%	7	16.7%
总计	71	85.6%	4	4.8%	8	9.6%

七、技术分析

1.仪器设备

本次能力比对涉及的仪器设备除了按规定进行周期检定以外，实验室还应根据仪器的使用频率以及本身的量值稳定性作相应的期间核查，确保试验结果的准确性。并应根据比对样品的型号规格，选取适当量程的仪器设备进行试验。

2.人员操作

试验人员应具备相应检测参数的培训合格证，并应熟悉仪器的操作和检测标准。从本次能力比对计划实施过程中接受的技术咨询情况来看，部分实验室的试验人员试验操作不熟，标准理解不透。检测人员应该不仅能够了解仪器设备的工作状态，还应具备相应的专业知识，才能做到具体问题具体分析。

3.对标准和作业指导书的理解

本次能力比对计划中出现个别实验室未按实施机构要求报送结果，如水中甲醛含量B组某实验室报送结果为0.788mg/L，极有可能报送的是稀释25倍后的检测值，未按作业指导书要求报送样品原溶液中的甲醛含量值。分析上述问题的原因，主要是相关人员工作不够细致，未认真阅读理解作业指导书和检测标准，实验室应加强检测人员的培训。

4.粉煤灰试验相关技术分析

细度试验中应注意对负压筛析仪的负压进行校准。负压需保持在4000Pa～6000Pa。筛座一定要转动灵活。标准试验筛应经常用国家标准样品进行校验，尽量使用修正系数在1.0附近的试验筛。此外标准样品应保证在有效期内使用，且购买渠道可靠。

烧失量试验前应小心将样品摇动均匀，应注意对高温炉的温度进行校准，温度应保持在（950±25）℃。冷却用的干燥器应注意密封效果。采用分析天平称量时，应等数值稳定后再读数。

强度活性指数应严格按照相关标准进行试块成型、养护、脱模、破型等。水泥试模长久使用后会有一定的变形，建议及时更换符合要求的试模，使用时周边注意用黄油密封；养护时，严格保证养护温湿度符合标准要求，养护箱温湿度和养护水温应保证均匀和稳定；抗压夹具经长久使用后磨损，会导致上下表面平整度下降，改变试件受压面积进而影响最终结果，应定期检查或更换抗压夹具。

5.水中甲醛含量试验相关技术分析

水中甲醛含量试验过程中各仪器设备较为精密且所用试剂浓度必须准确无误，试验前应仔细检查仪器设备是否正常，各试剂是否在有效期内等。其中对试验结果影响较大的主要试剂有AHMT试剂和高碘酸钾。尤其AHMT试剂市场上品牌多，质量参差不齐，某些品牌试剂会出现无法显色或者显色不稳定的情况，影响检测结果准确性。部分检测机构缺少用标准样作为质控手段，未能及时发现结果偏离。此外，试验人员试验操作时严格按照标准进行，以免影响检测结果。比如，在加入AHMT溶液和高碘酸钾溶液后均应轻轻颠倒混匀，剧烈震荡会使溶液体系产生大量的气泡，导致吸光度增大，检测结果偏高。

八、能力验证结果

对参加比对试验的检测单位，我会将比对试验结果发给本单位。

附件1：能力比对样品均匀性报告

附件2：Z比分数计算说明

广东省建设工程质量安全检测和鉴定协会

2020年11月20日

抄报：广东省住房和城乡建设厅质量安全管理处

附件 1

能力比对样品均匀性报告

一、概述

为确保能力比对用粉煤灰样品、活性指数用对比水泥以及水中甲醛样品的均匀性，本次能力比对样品均匀性试验依据 CNAS-GL003：2018《能力比对样品均匀性和稳定性评价指南》中单因子方差分析方法进行。从每种粉煤灰、水泥和甲醛溶液样品中分别抽取 10 个样品，每个样品的每个参数在重复性条件下测试 2 次。根据试验结果计算出每个样品平均值、总平均值、样品间平方和、样品间均方、样品内平方和、样品内均方、F 值等统计量，当 F 值＜$F_{\alpha(f_1,f_2)}$时，（其中 α 为显著性水平，一般取 0.05，f1 和 f2 分别是样品间和样品内均匀度），即认为样品是均匀的，符合能力比对均匀性的要求。

粉煤灰能力比对共有 2 个品种的粉煤灰,分别为广州运宏粉煤灰综合开发有限公司提供的粉煤灰（A 组）和广州市珈德建材有限公司提供的粉煤灰（B 组）以及广州石井水泥公司生产的 P·O42.5R 作为对比水泥。

能力比对所用水中甲醛样品，根据验证需要掺入不同含量的甲醛形成 A、B 两组浓度样品。每组浓度样品分别通过在 5L 容量瓶中加入定量甲醛水溶液，用纯水定容，摇匀，再分装至 40ml 棕色样品瓶中。A 样 100 个，理论浓度 30mg/L；B 样 100 个，理论浓度 20mg/L。

各样品均根据上述方法进行均匀性试验，结果如下。

二、试验结果与分析

1.A 组粉煤灰均匀性试验结果

1.1.烧失量均匀性试验结果

表 1.1-1　烧失量试验结果（%）

测试次数(j) 样品号(i)	1	2
1	5.06	5.13
2	5.17	5.22
3	5.31	5.25
4	5.15	5.05
5	5.20	5.21
6	5.11	5.07
7	5.16	5.18
8	5.09	5.19
9	5.28	5.12
10	5.22	5.28
总平均值	5.17	

表 1.1-2　烧失量单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.08	0.009	2.78
样品内	10	0.03	0.003	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.78＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，烧失量是均匀的。

1.2. 细度均匀性试验结果

表 1.2-1　细度试验结果（%）

测试次数(j) 样品号(i)	1	2
1	24.32	24.80
2	25.12	25.36
3	24.88	23.44
4	24.80	23.28
5	24.88	25.04
6	26.00	25.84
7	24.08	24.48

8	24.96	25.92
9	23.80	24.52
10	23.88	24.96
总平均值	24.72	

表 1.2-2　细度单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	7.37	0.819	2.19
样品内	10	3.74	0.374	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.19＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，细度是均匀的。

1.3. 活性指数均匀性试验结果

表 1.3-1　活性指数试验结果（%）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	71.1	71.7
2	73.7	73.1
3	69.1	71.9
4	68.9	70.3
5	67.5	71.3
6	70.5	70.9
7	71.1	70.5
8	70.7	70.7
9	71.3	73.1
10	70.7	69.1
总平均值	70.9	

表 1.3-2　细度单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	26.20	2.911	1.90
样品内	10	15.33	1.533	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 1.90＜F临界值，这表明在 0.05

显著性水平时，活性指数是均匀的。

2、B 组粉煤灰均匀性试验结果

2.1、烧失量均匀性试验结果

表 2.1-1　烧失量试验结果（%）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	3.95	4.02
2	3.94	3.95
3	4.01	3.95
4	3.93	3.97
5	4.00	3.97
6	3.95	3.91
7	3.98	3.99
8	3.83	3.91
9	3.97	4.05
10	3.87	3.94
总平均值	3.95	

表 2.1-2　烧失量单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.03	0.004	2.45
样品内	10	0.02	0.002	

F 临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 $2.45<F$ 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，烧失量是均匀的。

2.2、细度均匀性试验结果

表 2.2-1　细度试验结果（%）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	25.44	25.60
2	26.32	26.72

3	24.80	25.20
4	26.20	26.72
5	24.56	26.16
6	26.20	26.88
7	24.88	25.68
8	24.64	25.28
9	25.52	25.04
10	25.60	27.20
总平均值	25.73	

表 2.2-2　细度单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	7.95	0.883	2.36
样品内	10	3.74	0.374	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.36＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，细度是均匀的。

2.3、活性指数均匀性试验结果

表 2.3-1　活性指数试验结果（%）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	78.6	78.4
2	79.2	79.4
3	81.6	79.0
4	81.6	79.4
5	81.6	81.8
6	80.2	79.0
7	80.8	83.2
8	80.2	82.2
9	77.4	80.0
10	78.6	78.4
总平均值	80.0	

表 2.3-2　细度单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	30.39	3.377	2.32
样品内	10	14.57	1.457	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.32＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，活性指数是均匀的。

3、对比水泥均匀性试验结果

3.1、烧失量均匀性试验结果

表 3.1-1　烧失量试验结果（%）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	2.15	2.19
2	2.15	2.19
3	2.15	2.15
4	2.20	2.15
5	2.18	2.14
6	2.23	2.24
7	2.12	2.09
8	2.09	2.14
9	2.09	2.10
10	2.05	2.19
总平均值	2.15	

表 3.1-2　烧失量单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.03	0.004	2.32
样品内	10	0.02	0.002	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.32＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，烧失量是均匀的。

3.2、细度均匀性试验结果

表 3.2-1　细度试验结果（%）

测试次数(*j*) / 样品号(*i*)	1	2
1	10.40	10.10
2	10.64	11.36
3	10.40	10.80
4	9.88	9.52
5	10.72	10.24
6	11.28	10.80
7	11.20	10.48
8	11.04	10.72
9	10.80	9.36
10	10.40	11.04
总平均值	10.56	

表 1.2-2　细度单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	*F*
样品间	9	3.41	0.379	1.70
样品内	10	2.23	0.223	

*F*临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 *F* 值为 1.70＜*F*临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，细度是均匀的。

4、 A 组水质中甲醛含量度均匀性试验结果

表 4-1　甲醛含量均匀性试验结果（mg/L）

测试次数(*j*) / 样品号(*i*)	1	2
1	27.6	25.7
2	27.2	28.7
3	26.9	26.2
4	27.9	27.6
5	26.8	27.4
6	30.0	28.5

7	28.3	29.6
8	28.3	29.8
9	30.0	27.9
10	29.1	28.5
总平均值	28.1	

表 4-2　甲醛含量均匀性单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	19.47	2.16	2.43
样品内	10	8.90	0.89	

F临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 2.43＜F临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，A 组样品甲醛含量是均匀的。

5、B 组水质中甲醛含量均匀性试验结果

表 5-1　甲醛含量均匀性试验结果（mg/L）

测试次数(j) / 样品号(i)	1	2
1	18.8	18.9
2	18.1	18.5
3	19.0	18.9
4	19.5	18.9
5	18.7	19.0
6	18.5	19.0
7	17.9	18.1
8	18.1	18.5
9	18.5	18.0
10	18.3	19.3
总平均值	18.6	

表 5-2　甲醛含量均匀性单因子方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	2.45	0.27	2.45
样品内	10	1.14	0.11	

F 临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$，计算的 F 值为 $2.45<F$ 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，B 组样品甲醛含量是均匀的。

三、结论

根据以上试验结果及数据分析可知，本次能力比对用粉煤灰、对比水泥、水中甲醛含量样品是均匀的，符合能力比对用试验样品的均匀性要求。

附件 2

Z 比分数计算说明

统计量包括：结果数（N）、最大值、最小值、极差、中位值、低四分位值（Q1）、高四分位值（Q3）、四分位间距（IQR）、标准四分位间距（标准 IQR）、稳健系数 CV。各统计量相互关系如下：

结果数（N）---参加汇总的结果总数

最大值--------参加汇总数据的最大值

最小值--------参加汇总数据的最小值

中位值--------参加汇总数据的中间值

极差=最大值-最小值

低四分位值（Q1）---低于结果的四分之一处的最近值

高四分位值（Q3）---高于结果四分之三处的最近值

四分位间距（IQR）=高四分位值（Q3）-低四分位值（Q1）

标准IQR = IQR × 0.7413

稳健*CV* 是变异系数，稳健*CV*=（标准IQR /中位值）×100%

Z比分数=(测定结果-中位值)/ 标准IQR。

为便于处理，表中列出稳健 Z 比分数的绝对值|Z|。|Z|的判定准则如下：

$\lvert Z\rvert \le 2$	满意值
$2 < \lvert Z\rvert < 3$	基本满意
$\lvert Z\rvert \ge 3$	不满意