有色金属行业标准

镍精矿化学分析方法

第6部分：金、铂和钯含量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

金川集团股份有限公司

镍精矿化学分析方法

第6部分：金、铂和钯含量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

一、工作简况

**（一）任务来源**

根据工业和信息化部（工信厅科函[2019] 126号）下达的有色行业标准项目计划的要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铅精矿化学分析方法》等11项标准任务落实会会议纪要的通知”（有色标秘[2019] 115号的文件精神，确定《镍精矿化学分析方法 第6部分：金、铂和钯含量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》由金川集团股份有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科函[2019] 126号2019-0409T-YS，项目计划完成时间为2021年。

协助起草单位有北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、南通海关综合技术中心、长沙矿冶研究院有限责任公司、兰州海关技术中心、山东恒邦冶炼股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、中国检验认证集团广西有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、连云港海关综合技术中心。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）。

**（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

2.1 主要参加单位情况

标准主编单位金川集团股份有限公司在标准的编制过程中，积极收集相关的国内外标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，收集了来自金川集团、湛江北方工业、诺里尔斯克、郝吉等镍精矿生产和贸易企业的代表性样品，开展试验工作，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准起草的单位进行验证，并提出相关的修改意见。根据各单位反馈情况，确定了最终试验报告和方法文本。

北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、南通海关综合技术中心、长沙矿冶研究院有限责任公司为一验单位。

山东恒邦冶炼股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、兰州海关技术中心、中国检验认证集团广西有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、连云港海关综合技术中心为二验单位。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 吕庆成、喻生洁、杨红玉 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。 |
| 王皓莹、陈小兰、熊晓燕、黄秋玲、施锦辉、熊方祥、郭桓煜 | 参与标准试验一验的验证工作，对该方法的试验条件、加标回收、验证样品精密度等内容提供实验数据。 |
| 侯辉南、曲建波、王小荣、杨建兵、纪喜生、马鑫、侍金敏、符峙宗 邓海航 李梁军、…（紫金）、阳兆鸿、周专、曾静、徐师 | 参与标准试验二验的验证工作，提供该方法验证样品的精密度数据 |

**（三）主要工作过程**

3.1 预研阶段

2019年开始，对国内外不同产地的镍精矿中金铂钯含量调研后，确定该方法测定范围为金0.50 g/t～10.0 g/t、铂0.50 g/t～20.0 g/t、钯0. 50 g/t～30.0 g/t。

对镍精矿中金、铂、钯的化学分析方法进行调研和文献检索，确定采用火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定镍精矿中金、铂、钯的含量。该方法将火试金法与电感耦合等离子体发射光谱法有效结合，可以兼顾火试金法的取样量大、代表性强、分析结果稳定、抗干扰能力强、富集效果好等优点和电感耦合等离子体发射光谱法的灵敏度高、干扰少、可多元素同时分析的优点于一体，方法具有很好的可行性。

3.2 立项阶段

2019年10月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排。

全国有色金属标准化技术委员会“关于印发对《铅精矿化学分析方法》等11项国家标准及行业标准任务落实会议纪要的通知”（有色标委[2019]115号）及相关会议纪要的文件精神，确定了《镍精矿化学分析方法 第6部分：金、铂、钯含量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》项目计划编号为工信厅科函[2019]126号2019-0409T-YS，完成年限为2021年。

3.3 起草阶段

2019年10月29～31日，在山东省泰安市召开全国有色标准会议进行任务落实。会议上来自国内51余家单位积极参与标准制定，会议确定了一验单位和二验单位。

接到标准制定任务后，金川集团股份有限公司组织成立了有色金属行业标准起草小组。根据全国有色金属标准化技术委员会有色标秘 [2019]115号文的要求，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

1）依据近几年以来镍精矿中金铂钯的含量情况，确定待测元素上限略高于最高含量，以贸易结算的最低含量1 g/t的一半为测定下限，确定镍精矿中各元素的测定范围为金0.5 g/t～10 g/t；铂0.5 g/t ~20 g/t；钯0.5 g/t～30 g/t。

2）收集国内外十几家有自产或进行贸易的镍精矿样品，对金铂钯含量进行摸底分析，选出5个金铂钯含量有代表性的镍精矿作为验证样品。

3）起草单位金川集团股份有限公司展开了所负责方法的研究工作，包括文献查询、实验方案的确定，根据实验方案，开展该标准方法的火试金分离富集配料的优化、贵金属合粒的溶解方法、二次试金补正的试验，依据得到的待测试液介质和含量，进行ICP-AES测定金铂钯的仪器条件优化、检出限、共存元素干扰等试验，并对验证样品按拟定的方法考察了分析结果的准确度和精密度。

4）各项试验内容完成后，于2020年2月底形成实验报告和标准文本，随即将验证样品、实验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

5）各验证单位于2020年5月底全部完成验证工作，提交了验证报告。

6）2020年6月~8月，负责起草单位金川集团股份有限公司对验证数据开展统计整理。

7）2020年9月初，形成了《镍精矿化学分析方法 第6部分：金、铂和钯含量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》预审稿。

3.4 征求意见阶段

**（1）各验证单位提出修改意见和建议**

**广东省工业分析检测中心：**

建议称取10g试样，15g试样二次试金容易溢出，不好操作。——不采纳，由于镍精矿贸易结算≥1g/t计价，所以在试验选定的条件下选择最大的称样量，以更好的保证1g/t左右金铂钯分析结果的准确度。

**北矿检测技术有限公司：**

二次试金是否有必要？在此方法范围内，二次试金回收的金、铂、钯量普遍很小，部分样品的二次试金甚至检测不到，或是与试剂空白接近。不建议这么微小的量进行二次试金。——采纳，取消二次试金。

**长沙矿冶研究院股份有限公司：**

1）镍对铅试金干扰较大，15g试样太多，建议称10g试样。——不采纳，原因同上。

2）当盐酸的加入量为10mL时足以使合粒中的银形成氯离子效应而溶解，加入40mL盐酸过多，造成溶解合粒时间过长。——采纳，由于二次试金取消，试金合粒中银量减少近半，改为20mL盐酸。

3）在一次试金的回收率试验中，本次数据与试验提供数据不一致，建议补充试验。——不采纳。该实验室报出结果与统计值吻合较好，其他实验室二次试金回收率均较好，且由于金铂钯含量较低，已采纳取消二次试金的意见。

**深圳市中金岭南有色金属股份有限公司**

1）从方法的准确度上看，试验样品中金、铂、钯等贵金属元素的一次试金回收率在95~99%之间，所以在分析样品时必须做二次试金。但是从生产实际出发，金铂钯虽然贵重，但是如果含量太低的话，回收困难。所以在贸易上，低于某个限值时，基本按上海交易价的10%进行贸易，一次试金的回收率差异根本不影响贸易。所以，从节约成本，减少污染的角度出发，划个界限，低于x克/吨的样品，一次试金即可。——采纳，取消二次试金。

2）文本中“2 方法提要”最后一句有误，应为“于电感耦合等离子发射谱仪上测定金、铂和钯的含量。”——采纳并已修改。

3）建议文本试验步骤中注明一次试金时使用骨灰灰皿，有利于二次试金熔样造渣。二次试金使用镁砂灰皿。——不采纳，由于金铂钯含量较低，已采纳取消二次试金的意见。

5）计算公式中m0怎么得来的，没写明。是否直接写“ρx-ρ0”更直接？——采纳，已修改。

6）工作曲线，钯最高为10 μg/mL，样品测定范围最高为18 μg/mL，工作曲线没有覆盖测定范围，建议3.15 混合标准溶液钯铂浓度可稍大点或者其他措施。——采纳，在标准文本6.4.6加入：“表2 试样的分取体积”条款，对样品测定时含量大于15 g/t的做了分取规定。

**中国检验认证集团广西有限公司**

1）建议将工作曲线拓宽，低浓度样品、高浓度样品均不落在工作曲线上，建议工作曲线为0.10、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00、20mg/L。——采纳，对含量大于15g/t做了分取规定。

2）实验发现，灰吹的合粒不够亮不够好，建议增加灰吹的温度条件试验。——采纳，经试验，在880℃、900℃、920℃灰吹，数据如下表。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 灰吹温度，℃ | 4#样品分析结果，g/t | 6#样品分析结果，g/t |
| Au | Pd | Pt | Au | Pd | Pt |
| 880 | 7.14、6.59 | 22.23、21.78 | 16.72、17.47 | 0.66、0.69 | 0.86、0.81 | 1.34、1.27 |
| 900 | 6.61、7.06 | 22.13、21.65 | 17.37、17.12 | 0.56、0.67 | 0.76、0.86 | 1.29、1.54 |
| 920 | 6.96、7.34 | 21.75、22.26 | 17.05、16.75 | 0.76、0.60 | 0.87、0.81 | 1.39、1.31 |

由实验结果可知，金铂钯的分析结果无显著影响。但是试验中发现，在不同的试金炉中进行灰吹，发现保温性能略差的炉子在880℃灰吹后的合粒确实存在不够亮的现象，因此，将灰吹温度确定为900~920℃。

3）建议二次试金的熔样温度提高100℃，以确保熔样效果。——不采纳，由于金铂钯含量较低，已采纳取消二次试金的意见。

4）在合粒溶解时，建议用100mL烧杯，烧杯越大，冲洗时体积越多，不容易控制到25mL。——采纳。

**山东恒邦冶炼股份有限公司**

1）镍精矿中金、铂、钯含量较低，建议将6.4.4“二次试金补正”删除。——采纳。

2）6.4.5“加入40ml盐酸（3.8）”，酸量过多导致溶样时间过长，鉴于样品含银量不高，建议加入15-20ml盐酸即可。——采纳：盐酸用量改为20mL。

3）6.4.5“加入盐酸后继续加热蒸发至干”表述不够清楚，建议更改为“继续加热蒸发至剩余3~5ml”。——采纳：改为加热至湿盐状。

4）根据测定范围可得出工作曲线浓度范围为0.30μg/mL～18.00μg/mL，而1.4中工作曲线的绘制中工作曲线浓度范围为0.50μg/mL～10.00μg/mL，部分样品浓度超出了配制的工作曲线范围。建议定调整工作曲线上下限。——采纳，在标准文本6.4.6加入：“表2 试样的分取体积”条款，对样品测定时的分取做了规定。

**大冶有色设计研究院有限公司**

1）溶解合粒时加入40mL盐酸（1.1.8），是否可减少盐酸加入体积。采纳：

2）溶解合粒过程中，继续加热蒸发至干，容易造成溶液溅到杯壁，建议改成继续加热至湿盐状。采纳。

3）2#镍精矿中Pd量的测定超过了标准曲线的上限，建议超限的进50mL容量瓶。——采纳，对含量大于15g/t做了分取规定。

**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司**

部分含镍量较高的样品，在试金过程中会有一定量的镍进入铅扣，影响灰吹。建议在试金前焙烧样品进行一次碲共沉淀富集，以除去样品中大部分贱金属杂质。——不采纳，在满足准确度的前提下，制定标准应以操作简单、节约高效为原则。

**（2）标准征求意见会议**

2021年3月16日-18日，全国有色金属标准化技术委员会在海南省琼海市召开有色金属标准工作会议，会上对行业标准《镍精矿化学分析方法 第6部分：金、铂和钯含量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了预审。参会专家对标准中的文字表述、部分操作细节等提出宝贵建议，具体内容如下。

1）前言中的“YS/T 341《镍精矿化学分析方法》已经发布了以下部分”内容中增加“第6部分 金、铂和钯含量的测定”和“第7部分 银含量的测定”，并于前言后增加引言部分。

2）标准文本条款2中，将“应用”改为“引用”，并在该条款中加入规范性引用文件“GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法”。

3) 标准文本条款5中“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水”改为“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682规定的三级水及以上纯度的水。

4）将附录A表中数据的歧离值和离群值分别用“\*”和“\*\*”标注。

5）标准文本6.3，将“灰皿（镁砂或骨灰）”更改为“灰皿（镁砂）”。

6）标准文本5.15，将“分别移取5.00 mL金标准贮存溶液（5.12）、铂标准贮存溶液（5.13）、钯标准贮存溶液（5.14）于100 mL容量瓶中”改为“分别移取5.00 mL金、铂、钯标准贮存溶液（5.12）、（5.13）、（5.14）于100 mL容量瓶中”。

7）标准文本8.3.1，将“平行测定3次”改为“平行测定2次”。

8）标准文本8.3.2，将“以下操作按8.4.2、8.4.3、8.4.5进行”改为“以下操作按8.4.2~8.4.5进行”。

9）将“表2 试样的分取体积”更改为“表2 试样的分取体积及补加混合酸体积”，并将 “测定试液体积/mL”整列删除。

10）对部分验证单位提出的取消二次试金的建议，与会代表进行了严谨、科学的讨论，鉴于镍精矿中金、铂、钯含量分别在10、20、30g/t以下，起草单位及一验单位共6家实验室二次试金回收的金铂钯量普遍很小，对贸易影响不大，从节约成本、减少污染角度出发，同意该方法不进行二次试金补正。

会后，根据会议精神，标准编制小组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

（3）发函征求意见阶段

共发征求意见函9份，其中科研院所3份，占比33 %，用户6份，占比67 %，其它0份，占比0 %，回函9份，回函有意见或建议的单位0份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

3.5 审查阶段

3.6 报批阶段

二、标准编制原则

**（一）预期目标**

金铂钯是镍精矿的主要伴生计价元素，近年来，每年国内镍生产企业采购和使用的国内外镍精矿原料中伴生金、铂和钯合计总价值在亿元以上。镍精矿中金铂钯的检测，在市场交易中基本采用各企业自己的分析方法检测，没有统一的、获得行业认可的分析标准进行检测。因此，研究建立镍精矿中金、铂、钯含量的标准分析方法，可以有效解决贸易纠纷，对今后的进出口贸易也将带来很好的经济效益和社会效益。

**（二）主要技术路线**

镍精矿中伴生的金铂钯在贸易中通常大于等于1g/t进行计价，国内外镍精矿伴生的金铂钯含量经调研，金含量在0.x ~x g/t，铂含量在0.x~1xg/t，钯含量在0.x~1x g/t，因此，确定标准测定范围为Au：0.5~10 g/t；Pt：0.5~20 g/t；Pd：0.5~30 g/t。

国内外对痕量金、铂、钯的分析，基本采用火试金富集后，再采用化学分析手段或仪器进行测定。由于镍精矿中金、铂、钯含量较低，ICP-AES具有较高的灵敏度和干扰少的优点。因此，制定镍精矿中金铂钯的分析标准的方法，采用火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定镍精矿中金、铂、钯的含量。该方法将火试金富集与电感耦合等离子体发射光谱测定方法有效结合，兼顾火试金法取样量大、代表性强、抗干扰能力强、富集效果好，以及电感耦合等离子体发射光谱法灵敏度高、干扰少、可多元素同时分析等优点于一体，方法具有很好的可行性。

将镍精矿样品与氧化铅和其他混合熔剂按比例混合，加入银做金铂钯的保护剂，经高温熔融，金、铂、钯等贵金属元素通过铅捕集与其他元素分离，得到铅扣，将铅扣灰吹后得到富集有银和金铂钯的贵金属合粒，用混合酸溶解贵金属合粒后，在电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）选定的分析条件下，测定金铂钯的含量。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

**1、起草、验证阶段**

（1）仪器工作条件的选择

考察了所用仪器的工作参数，确定了金、铂、钯各元素的分析谱线为Au：267.595nm 、Pt：265.945nm/214.423nm、 Pd：340.458nm。

（2）测定条件的确定

考察酸度对金、铂、钯测定的影响，选择测定体系为10%王水介质。经检出限试验，各元素的测定下限为Au：0.009μg/mL、Pt：0.020μg/mL、Pd：0.010μg/mL，方法测定下限满足标准方法要求。考察了试金合粒中可能含有的银、镍、铜、铅等共存元素对测定金、铂、钯的影响，均不干扰。

（3）称样量选择和火试金配料方案的确定

随着称样量的增大，进入铅扣中镍量随之增大，给后续的渣扣分离和灰吹都会带来影响，渣扣分离不好，铅扣发硬，灰吹脱皮不好，进而可能造成金、铂、钯损失。所以采用直接火试金法就需尽可能降低称样量，根据镍精矿中金、铂、钯的含量，为了满足镍精矿贸易结算时对分析下限的需要，本实验选择称样量为15g。

针对镍精矿样品中镍、铜、铁与硫的含量和化合状态，选择硝石法进行火试金配料，试验选择熔渣流动性较好的0.75硅酸度，加大氧化铅用量和硼砂代替一部分二氧化硅，使酸性更强的三氧化硼与本来难以和二氧化硅生成硅酸盐的氧化镍、氧化铁生成相应的硼酸盐，避免镍进入铅扣中，保证渣扣分离和灰吹效果，确保金铂钯富集效果。

（4）二次试金试验

根据实验数据，样品中金、铂、钯等贵金属元素的一次试金回收率在95~99%之间，但在该方法范围内，依据多家验证单位的试验数据，二次试金回收量普遍很小，部分样品的二次试金甚至检测不到，或是与试剂空白接近，二次试金回收的金、铂、钯量不影响贸易，建议无需进行二次试金。

（5）样品加标回收率

起草单位与各第一验证单位对方法的准确度进行考察，样品中金铂钯的加标回收率见表1。

表1 起草及验证单位样品加标回收实验情况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 单位 | 金回收率 | 铂回收率 | 钯回收率 |
| 金川集团股份有限公司 | 97.2%～104.5% | 94.9~104.0% | 97.1%～102.7% |
| 广东省工业分析检测中心 | 96.3%～99.3% | 98.7%～101.3% | 98.5%~100.6% |
| 南通海关综合技术中心 | 98.2%～102.5% | 97.7%～102.1% | 97.8~101.6% |
| 长沙矿冶研究院股份有限公司 | 96.67%～99.13% | 97.05~99.41% | 96.88%～99.67% |
| 北矿检测技术有限公司 | 95.9%～106.1% | 95.6%~106.9% | 92.0%～102.7% |

由表1可知，样品中金铂钯的加标回收率满足镍精矿中金铂钯分析的要求，可作为行业标准方法推广使用。

具体内容见试验报告。

**2、重复性和再现性**

对5个水平的镍精矿样品，13个实验室进行了协同试验，其中测定金的样品中，水平1和3的样品含量均在0.8g/t左右，因此选择更接近于测定下限的水平1样品进行统计。各实验室对每个水平报告了5~11个试验结果。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。平均值及标准偏差见表2-Au、表2-Pt、表2-Pd。

表2-Au 平均值及标准偏差 g/t

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 结果 | 水平 j |
| 1# | 2# | 4# | 5# |
| 金川公司 | 1 | 均值 | 0.78 | 1.99 | 7.12 | 8.37 |
| SD | 0.074 | 0.147 | 0.343 | 0.342 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 均值 | 0.82 | 1.95 | 6.99 | 8.06 |
| SD | 0.060 | 0.062 | 0.595 | 0.170 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中检广西 | 3 | 均值 | 0.831 | 1.968 | 7.766 | 9.048 |
| SD | 0.087 | 0.14 | 0.31 | 0.17 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 南通 | 4 | 均值 | 0.788 | 1.993 | 7.087 | 8.426 |
| SD | 0.05 | 0.10 | 0.21 | 0.39 |
| n | 11.00 | 11.00 | 11.00 | 11.00 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 5 | 均值 | 0.761 | 2.006 | 7.297 | 8.799 |
| SD | 0.052 | 0.109 | 0.310 | 0.198 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 山东恒邦冶炼 | 6 | 均值 | 0.79 | 2.05 | 7.16 | 8.54 |
| SD | 0.044 | 0.158 | 0.223 | 0.353 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 中金岭南 | 7 | 均值 | 0.78 | 1.88 | 6.99 | 8.31 |
| SD | 0.042 | 0.045 | 0.111 | 0.178 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 连云港 | 8 | 均值 | 0.82 | 2.01 | 7.14 | 8.57 |
| SD | 0.049 | 0.099 | 0.128 | 0.152 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 兰州海关 | 9 | 均值 | 0.81 | 2.05 | 7.50 | 8.49 |
| SD | 0.048 | 0.171 | 0.292 | 0.688 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 大冶 | 10 | 均值 | 0.78 | 1.88 | 6.91 | 7.92 |
| SD | 0.012 | 0.027 | 0.211 | 0.241 |
| n | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 11 | 均值 | 0.80 | 2.06 | 7.13 | 8.37 |
| SD | 0.055 | 0.040 | 0.063 | 0.150 |
| n | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 广州工业分析检测中心 | 12 | 均值 | 0.78 | 2.02 | 7.09 | 8.22 |
| SD | 0.064 | 0.088 | 0.35 | 0.40 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 13 | 均值 | 0.81 | 2.04 | 6.62 | 8.20 |
| SD | 0.060 | 0.118 | 0.260 | 0.219 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |

表2-Pt 平均值及标准偏差 g/t

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 结果 | 水平 j |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 金川公司 | 1 | 均值 | 0.63 | 9.27 | 1.87 | 17.13 | 4.45 |
| SD | 0.028 | 0.25 | 0.12 | 0.55 | 0.29 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 均值 | 0.64 | 8.71 | 1.82 | 17.14 | 4.36 |
| SD | 0.05 | 0.33 | 0.15 | 0.59 | 0.14 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中检广西 | 3 | 均值 | 0.58 | 8.94 | 1.83 | 17.59 | 4.42 |
| SD | 0.05 | 0.19 | 0.17 | 0.47 | 0.15 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 南通 | 4 | 均值 | 0.62 | 9.15 | 1.94 | 17.20 | 4.78 |
| SD | 0.05 | 0.29 | 0.10 | 0.44 | 0.30 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 5 | 均值 | 0.65 | 8.98 | 1.86 | 17.01 | 4.69 |
| SD | 0.04 | 0.21 | 0.14 | 0.42 | 0.09 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 山东恒邦冶炼 | 6 | 均值 | 0.63 | 9.42 | 1.85 | 17.80 | 4.49 |
| SD | 0.03 | 0.20 | 0.19 | 0.15 | 0.15 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中金岭南 | 7 | 均值 | 0.62 | 9.18 | 1.82 | 17.68 | 4.75 |
| SD | 0.03 | 0.17 | 0.04 | 0.28 | 0.10 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 连云港 | 8 | 均值 | 0.66 | 9.43 | 1.84 | 17.94 | 4.64 |
| SD | 0.03 | 0.31 | 0.14 | 0.47 | 0.40 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 兰州海关 | 9 | 均值 | 0.62 | 9.49 | 1.73 | 18.28 | 4.37 |
| SD | 0.03 | 0.27 | 0.15 | 0.48 | 0.33 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 大冶 | 10 | 均值 | 0.59 | 8.80 | 1.89 | 16.89 | 4.41 |
| SD | 0.02 | 0.15 | 0.09 | 0.25 | 0.12 |
| n | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 11 | 均值 | 0.64 | 9.53 | 1.79 | 17.22 | 4.55 |
| SD | 0.03 | 0.44 | 0.073 | 0.15 | 0.35 |
| n | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 广州工业分析检测中心 | 12 | 均值 | 0.58 | 8.26 | 1.79 | 17.07 | 4.32 |
| SD | 0.05 | 0.38 | 0.10 | 0.95 | 0.28 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 13 | 均值 | 0.60 | 9.36 | 1.80 | 16.87 | 4.40 |
| SD | 0.04 | 0.28 | 0.09 | 0.49 | 0.19 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |

表2-Pd 平均值及标准偏差 g/t

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 结果 | 水平 j |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 金川公司 | 1 | 均值 | 2.54 | 25.74 | 0.59 | 22.00 | 10.23 |
| SD | 0.09 | 0.50 | 0.05 | 0.50 | 0.46 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 均值 | 2.71 | 25.81 | 0.67 | 22.64 | 10.79 |
| SD | 0.07 | 0.96 | 0.04 | 0.37 | 0.48 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中检广西 | 3 | 均值 | 2.39 | 25.18 | 0.61 | 22.60 | 10.41 |
| SD | 0.09 | 0.64 | 0.04 | 0.36 | 0.23 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 南通 | 4 | 均值 | 2.53 | 25.86 | 0.64 | 22.13 | 10.27 |
| SD | 0.10 | 0.35 | 0.05 | 0.42 | 0.71 |
| n | 11.00 | 11.00 | 11.00 | 11.00 | 11.00 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 5 | 均值 | 2.71 | 26.02 | 0.63 | 21.67 | 11.09 |
| SD | 0.04 | 0.52 | 0.02 | 0.49 | 0.11 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 山东恒邦冶炼 | 6 | 均值 | 2.66 | 27.47 | 0.66 | 23.17 | 10.78 |
| SD | 0.102 | 0.82 | 0.04 | 0.39 | 0.27 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中金岭南 | 7 | 均值 | 2.48 | 24.69 | 0.62 | 21.18 | 10.05 |
| SD | 0.05 | 0.32 | 0.02 | 0.21 | 0.17 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 连云港 | 8 | 均值 | 2.6671 | 26.45 | 0.66 | 22.20 | 10.83 |
| SD | 0.0541 | 0.682 | 0.012 | 0.460 | 0.647 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 兰州海关 | 9 | 均值 | 2.57 | 27.02 | 0.62 | 22.99 | 10.37 |
| SD | 0.06 | 0.44 | 0.03 | 0.61 | 0.81 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 大冶 | 10 | 均值 | 2.55 | 25.54 | 0.65 | 21.75 | 10.03 |
| SD | 0.02 | 0.40 | 0.03 | 0.32 | 0.19 |
| n | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 11 | 均值 | 2.60 | 25.88 | 0.61 | 22.67 | 10.28 |
| SD | 0.068 | 0.22 | 0.041 | 0.49 | 0.21 |
| n | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 广州工业分析检测中心 | 12 | 均值 | 2.56 | 24.90 | 0.65 | 22.08 | 10.11 |
| SD | 0.07 | 0.75 | 0.03 | 0.64 | 0.42 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 13 | 均值 | 2.53 | 25.94 | 0.60 | 21.94 | 10.45 |
| SD | 0.08 | 0.66 | 0.03 | 1.07 | 0.45 |
| n | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |

**2.1 实验室内数据的检验**

对各实验室内每个水平的数据进行格拉布斯检验，防止一个实验室内较高的变异来自某一个数据。各实验室精密度原始数据见实验报告和验证报告。检验结果为：

金的精密度数据经检验，中检广西在水平1的最大值1.013为岐离值，予以保留；桂林矿产在水平3的最小值0.72为岐离值，予以保留。

铂的精密度数据经检验，金川集团在水平2的最小值8.67为岐离值，予以保留；山东恒邦冶炼厂在水平1最大值0.69为岐离值，予以保留；中金岭南在水平5的最大值4.95为岐离值，予以保留；广州工业检测中心在水平4的最大值19.10为离群值，删除；连云港在水平5，最小两个值3.91和4.23为离群值，删除。

钯的精密度数据经检验，连云港在水平1的最小值2.55和水平5的最小值9.38为离群值，删除；中检广西在水平3的最小值0.530为岐离值，予以保留；长沙矿冶院在水平5的最大值10.65为离群值，删除。

**2.2 柯克伦检验**

对各实验室内每个水平的标准偏差s进行柯克伦检验，离群值用\*\*标出、岐离值用\*标出。各实验室提供的数据有5次（1家）、6次（1家）、7次（8家）和11次（3家），因GB/T 6379.2-2004只提供到n=6的C临界值，因此采用C临界值为n=6，p=16，1%为0.246，5%为0.208进行检验。检验结果见表3-Au、表3-Pt、表3-Pd。

表3-Au 柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | No. i | 水平1 | 水平2 | 水平4 | 水平5 |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 金川集团 | 1 | 0.074 | 11 | 0.15 | 11 | 0.34 | 11 | 0.34 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 0.060 | 11 | 0.06 | 11 | **0.60\*\*** | 11 | 0.17 | 11 |
| 中检广西 | 3 | 0.087 | 7  | 0.14 | 7 | 0.31 | 7 | 0.17 | 7 |
| 南通 | 4 | 0.049 | 11  | 0.10 | 11 | 0.21 | 11 | 0.39 | 11 |
| 紫金矿业 | 5 | 0.052 | 7 | 0.11 | 7 | 0.31 | 7 | 0.20 | 7 |
| 山东恒邦 | 6 | 0.044 | 7 | 0.16 | 7 | 0.22 | 7 | 0.35 | 7 |
| 中金岭南 | 7 | 0.042 | 7 | 0.05 | 7 | 0.11 | 7 | 0.18 | 7 |
| 连云港 | 8 | 0.049 | 7 | 0.10 | 7 | 0.13 | 7 | 0.15 | 7 |
| 兰州海关 | 9 | 0.048 | 7 | 0.17 | 7 | 0.29 | 7 | **0.69\*\*** | 7 |
| 大冶 | 10 | 0.012 | 6 | 0.03 | 6 | 0.21 | 6 | 0.24 | 6 |
| 长沙矿冶 | 11 | 0.055 | 5 | 0.04 | 5 | 0.06 | 5 | 0.15 | 5 |
| 广州检测 | 12 | 0.064 | 7 | 0.09 | 7 | 0.35 | 6 | 0.40 | 7 |
| 桂林矿产 | 13 | 0.060 | 7 | 0.12 | 7 | 0.26 | 7 | 0.22 | 7 |
| max（s） | 0.087 | 0.171 | **0.60** | **0.69** |
| max（s2） | 0.008 | 0.029 | 0.355 | 0.474 |
| S2的和 | 0.041 | 0.159 | 1.109 | 1.311 |
| C | 0.185 | 0.184 | **0.320** | **0.361** |

金的检验结果表明：水平4，实验室2（北矿院）最大值为离群值，剔除；水平5，实验室9（兰州海关 ）最大值为离群值，剔除。对剔除后数据再做柯克伦检验，无异常值。

表3-Pt 柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | No. i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 金川集团 | 1 | 0.028 | 11 | 0.252 | 11 | 0.122 | 11 | 0.551 | 11 | 0.288 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 0.050 | 11 | 0.325 | 11 | 0.147 | 11 | 0.586 | 11 | 0.141 | 11 |
| 中检广西 | 3 | 0.045 | 7 | 0.194 | 7 | 0.173 | 7 | 0.474 | 7 | 0.151 | 7 |
| 南通 | 4 | 0.052 | 11 | 0.289 | 11 | 0.097 | 11 | 0.441 | 11 | 0.352 | 11 |
| 紫金矿业 | 5 | 0.037 | 7 | 0.206 | 7 | 0.144 | 7 | 0.422 | 7 | 0.088 | 7 |
| 山东恒邦 | 6 | 0.031 | 7 | 0.196 | 7 | 0.186 | 7 | 0.149 | 7 | 0.154 | 7 |
| 中金岭南 | 7 | 0.031 | 7 | 0.169 | 7 | 0.039 | 7 | 0.281 | 7 | 0.098 | 7 |
| 连云港 | 8 | 0.028 | 7 | 0.308 | 7 | 0.140 | 7 | 0.469 | 7 | 0.062 | 5 |
| 兰州海关 | 9 | 0.029 | 7 | 0.268 | 7 | 0.148 | 7 | 0.484 | 7 | 0.327 | 7 |
| 大冶 | 10 | 0.015 | 6 | 0.151 | 6 | 0.089 | 6 | 0.253 | 6 | 0.119 | 6 |
| 长沙矿冶 | 11 | 0.028 | 5 | 0.421 | 5 | 0.060 | 5 | 0.146 | 5 | 0.350 | 5 |
| 广州检测 | 12 | 0.045 | 7 | 0.384 | 7 | 0.100 | 7 | 0.343 | 6 | 0.277 | 7 |
| 桂林矿产 | 13 | 0.035 | 7 | 0.283 | 7 | 0.091 | 7 | 0.489 | 7 | 0.191 | 7 |
| max（s） | 0.052 | 0.421 | 0.186 | 0.586 | 0.352 |
| max（s2） | 0.00266 | 0.177 | 0.035 | 0.344 | 0.124 |
| S2的和 | 0.017 | 0.993 | 0.204 | 2.243 | 0.652 |
| C | 0.154 | 0.178 | 0.170 | 0.153 | 0.191 |

铂的检验结果无异常值。

表3-Pd 柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | No. i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij | sij | nij |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 金川集团 | 1 | 0.087 | 11 | 0.50 | 11 | 0.047 | 11 | 0.495 | 11 | 0.464 | 11 |
| 北矿院 | 2 | 0.075 | 11 | 0.96 | 11 | 0.038 | 11 | 0.373 | 11 | 0.478 | 11 |
| 中检广西 | 3 | 0.086 | 7 | 0.64 | 7 | 0.039 | 7 | 0.358 | 7 | 0.230 | 7 |
| 南通 | 4 | 0.103 | 11 | 0.35 | 11 | 0.055 | 11 | 0.422 | 11 | 0.710 | 11 |
| 紫金矿业 | 5 | 0.039 | 7 | 0.52 | 7 | 0.021 | 7 | 0.488 | 7 | 0.110 | 7 |
| 山东恒邦 | 6 | 0.102 | 7 | 0.82 | 7 | 0.037 | 7 | 0.393 | 7 | 0.275 | 7 |
| 中金岭南 | 7 | 0.046 | 7 | 0.32 | 7 | 0.019 | 7 | 0.215 | 7 | 0.166 | 7 |
| 连云港 | 8 | 0.054 | 6 | 0.68 | 7 | 0.012 | 7 | 0.460 | 7 | 0.647 | 6 |
| 兰州海关 | 9 | 0.056 | 7 | 0.44 | 7 | 0.029 | 7 | 0.614 | 7 | **0.815\*** | 7 |
| 大冶 | 10 | 0.020 | 6 | 0.40 | 6 | 0.027 | 6 | 0.325 | 6 | 0.190 | 6 |
| 长沙矿冶 | 11 | 0.068 | 5 | 0.22 | 5 | 0.041 | 5 | 0.485 | 5 | 0.208 | 4 |
| 广州检测 | 12 | 0.067 | 7 | 0.75 | 7 | 0.033 | 7 | 0.644 | 7 | 0.419 | 7 |
| 桂林矿产 | 13 | 0.081 | 7 | 0.66 | 7 | 0.026 | 7 | **1.067\*\*** | 7 | 0.449 | 7 |
| max（s） | 0.103 | 0.96 | 0.055 | 1.067 | 0.815 |
| max（s2） | 0.011 | 0.913 | 0.003 | 1.140 | 0.664 |
| S2的和 | 0.067 | 4.579 | 0.016 | 3.614 | 2.654 |
| C | 0.157 | 0.199 | 0.190 | **0.315** | **0.250** |

检验结果表明：水平4，实验室13（桂林矿产）为离群值，删除后，继续检验无异常值；水平5，实验室9（兰州海关）为岐离值，暂时保留。

**2.3实验室间格拉布斯检验**

对各实验室的均值进行格拉布斯检验，离群值用\*\*标注、岐离值用\*标注。各实验室的统计检验结果见表4-Au、4-Pt、4-Pd和5-Au、5-Pt、5-Pd。

表4-Au 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平4 | 水平5 |
| 最大值 | 0.83 | 2.06 | 7.77 | 9.05 |
| 最小值 | 0.76 | 1.88 | 6.62 | 7.92 |
| Gmax | 1.733 | 1.189 | 2.161 | 2.111 |
| Gmin | 1.713 | 1.894 | 1.837 | 1.538 |
| p | 13 | 13 | 12 | 12 |
| 临界值G（p=12） | α=5% 2.412； α=1% 2.636  |
| 临界值G（p=13） | α=5% 2.462； α=1% 2.699  |

表4-Pt 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 最大值 | 0.66 | 9.49 | 1.94 | 18.28 | 4.85 |
| 最小值 | 0.58 | 8.26 | 1.73 | 16.73 | 4.32 |
| Gmax | 1.535 | 1.115 | 1.935 | 2.009 | 1.836 |
| Gmin | 1.533 | 2.344 | 2.096 | 1.278 | 1.077 |
| p | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| 临界值G（p=13） | α=5% 2.462； α=1% 2.699  |

表4-Pd 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 最大值 | 2.71 | 27.47 | 0.67 | 23.17 | 11.09 |
| 最小值 | 2.39 | 24.69 | 0.59 | 21.18 | 10.03 |
| Gmax | 1.434 | 2.056 | 1.443 | 1.585 | 1.932 |
| Gmin | 2.030 | 1.541 | 1.690 | 1.861 | 1.231 |
| p | 13 | 13 | 13 | 12 | 13 |
| 临界值G（p=12） | α=5% 2.412； α=1% 2.636  |
| 临界值G（p=13） | α=5% 2.462； α=1% 2.699  |

由表4-Au、4-Pt、4-Pd的检验结果可知，一个离群观测值的检验，无异常值。对两个离群观测值情形再进行检验。

表5-Au 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平4 | 水平5 |
| s02 | 0.00491 | 0.04382 | 0.04563 | 0.89747 |
| s2p-1,p | 0.00263 | 0.03370 | 0.02308 | 0.30078 |
| s21,2 | 0.00307 | 0.01295 | 0.03314 | 0.50161 |
| Gp-1,p | 0.5352 | 0.7690 | 0.5059 | 0.3351 |
| G1，2 | 0.6250 | 0.2954 | 0.7262 | 0.5589 |
| p | 13 | 13 | 12 | 12 |
| 临界值G（p=12） | α=5% 0.2537； α=1% 0.1738 |
| 临界值G（p=13） | α=5% 0.2836； α=1% 0.2016 |

表5-Pt 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| s02 | 0.00773 | 1.50361 | 0.03448 | 2.65751 | 0.38936 |
| s2p-1,p | 0.00454 | 1.20042 | 0.01708 | 1.21369 | 0.18831 |
| s21,2 | 0.00455 | 0.50611 | 0.01862 | 1.95400 | 0.30683 |
| Gp-1,p | 0.5879 | 0.7984 | 0.4952 | 0.4567 | 0.4836 |
| G1，2 | 0.5891 | 0.3366 | 0.5401 | 0.7353 | 0.7881 |
| p | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| 临界值G（p=13） | α=5% 0.2836； α=1% 0.2016 |

表5-Pd 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| s02 | 0.09983  | 7.18734  | 0.00747  | 3.68962  | 1.35861  |
| s2p-1,p | 0.05896  | 2.70759  | 0.00489  | 2.05096  | 0.67435  |
| s21,2 | 0.05010  | 4.34413  | 0.00462  | 1.90548  | 0.98003  |
| Gp-1,p | 0.5906  | 0.3767  | 0.6546  | 0.5559  | 0.4963  |
| G1，2 | 0.5019  | 0.6044  | 0.6175  | 0.5164  | 0.7213  |
| p | 13 | 13 | 13 | 12 | 13 |
| 临界值G（p=12） | α=5% 0.2537； α=1% 0.1738 |
| 临界值G（p=13） | α=5% 0.2836； α=1% 0.2016 |

由表5-Au、5-Pt、5-Pd的检验结果可知，两个离群观测值的检验，无异常值。

**2.4精密度计算**

剔除离群值后，精密度计算结果见表6-Au、6-Pt、6-Pd。

表6-Au 精密度计算结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 79.608 | 199.014 | 636.263 | 780.517 |
| T2 | 63.699 | 397.450 | 4560.017 | 6564.382 |
| T3 | 100 | 100 | 89 | 93 |
| T4 | 816 | 816 | 695 | 767 |
| T5 | 0.287 | 1.093 | 5.117 | 6.110 |
| Sr2 | 0.0033 | 0.013 | 0.066 | 0.075 |
| SL2 | 0.00310 | 0.013 | 0.131 | 0.153 |
| SR2 | 0.006 | 0.026 | 0.197 | 0.228 |
| SR | 0.080 | 0.161 | 0.444 | 0.478 |
| Srj | 0.057 | 0.112 | 0.258 | 0.275 |
| **m** | **0.80** | **1.99** | **7.15** | **8.39** |
| **r** | **0.16** | **0.31** | **0.72** | **0.77** |
| **R** | **0.22** | **0.45** | **1.24** | **1.34** |

表6-Pt 精密度计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 62.105 | 909.249 | 183.808 | 1716.130 | 443.091 |
| T2 | 38.625 | 8278.397 | 338.140 | 29766.93 | 2006.345 |
| T3 | 100 | 100 | 100 | 99 | 98 |
| T4 | 816 | 816 | 816 | 803 | 792 |
| T5 | 0.125 | 6.593 | 1.391 | 16.601 | 4.550 |
| Sr2 | 0.0014 | 0.076 | 0.016 | 0.193 | 0.05353 |
| SL2 | 0.00040 | 0.111 | 0.001 | 0.177 | 0.026 |
| SR2 | 0.002 | 0.186 | 0.017 | 0.370 | 0.080 |
| SR | 0.0429 | 0.432 | 0.130 | 0.608 | 0.282 |
| Srj | 0.038 | 0.275 | 0.126 | 0.439 | 0.231 |
| **m** | **0.62** | **9.09** | **1.84** | **17.33** | **4.52** |
| **r** | **0.11** | **0.77** | **0.35** | **1.23** | **0.65** |
| **R** | **0.12** | **1.21** | **0.37** | **1.70** | **0.79** |

表6-Pd 精密度计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 255.368 | 2587.870 | 63.127 | 2069.580 | 1024.398 |
| T2 | 659.510 | 67021.010 | 39.914 | 46098.18 | 10719.598 |
| T3 | 99 | 100 | 100 | 93 | 98 |
| T4 | 803 | 816 | 816 | 767 | 794 |
| T5 | 0.472 | 32.333 | 0.117 | 16.521 | 16.970 |
| Sr2 | 0.0055 | 0.372 | 0.001 | 0.207 | 0.200 |
| SL2 | 0.00801 | 0.499 | 0.001 | 0.474 | 0.102 |
| SR2 | 0.014 | 0.87 | 0.0019 | 0.68 | 0.30 |
| SR | 0.1162 | 0.933 | 0.043 | 0.825 | 0.549 |
| Srj | 0.074 | 0.610 | 0.037 | 0.454 | 0.447 |
| **m** | **2.58** | **25.88** | **0.63** | **22.25** | **10.45** |
| **r** | **0.21** | **1.71** | **0.10** | **1.27** | **1.25** |
| **R** | **0.33** | **2.61** | **0.12** | **2.31** | **1.54** |

**2.5 重复性和再现性**

由于标准起草过程中，对验证样品的精密度试验相对日常分析还是有所不同，考虑到验证样品的情况和实际分析测试误差，结合日常分析的数据波动情况，经论证确定重复性r和再现性R值见表7。

表7 重复性r和再现性R

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /（g/t） | 0.80 | 1.99 | 7.15 | 8.39 |  |
| r/（g/t） | 0.20 | 0.40 | 0.85 | 1.00 |  |
| R/（g/t） | 0.30 | 0.60  | 1.30 | 1.50 |  |
| *w*Pt/（g/t） | 0.62 | 1.84 | 4.52 | 9.09 | 17.33 |
| r/（g/t） | 0.15 | 0.40 | 0.65 | 1.00 | 1.23 |
| R/（g/t） | 0.20 | 0.60 | 0.90 | 1.50 | 2.06 |
| *w*Pd /（g/t） | 0.63 | 2.58 | 10.45 | 22.25 | 25.88 |
| r/（g/t） | 0.15 | 0.50 | 1.25 | 1.80 | 2.00 |
| R/（g/t） | 0.20 | 0.80 | 1.60 | 2.50 | 2.70 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益

**（一）项目的必要性简述**

目前，全球已探明的镍储量约为1.6亿吨，其中硫化矿约占30%，红土镍矿约占70%，由于硫化镍矿资源品质好，工艺技术成熟，现约60%的镍产量来源于硫化镍矿。镍精矿是硫化镍矿通过选矿方法浮选得到，矿石中伴生的金、铂和钯也得到相应的富集。世界镍精矿主要生产企业有俄罗斯诺里尔斯克、巴西淡水河谷、英国斯特拉塔、金川集团有限公司等。自2006年以来，随着镍冶炼技术的进步，镍精矿生产量及进口量逐年增加，现阶段我国的镍消费量约占世界总消费量40%以上，为世界镍消费第一大国。仅金川集团股份有限公司2017年所用国内外镍精矿就有近48万吨，金铂钯作为镍精矿的主要伴生计价元素，金、铂和钯合计约2000Kg，总价值在亿元以上。但对于镍精矿中金、铂、钯量的分析方法，目前没有对应的国际标准或国外先进标准，也没有相关的国家或行业标准。

研究建立行业认可的镍精矿中金、铂、钯含量的标准分析方法，对镍冶炼工艺中贵金属的回收利用，指导后续冶炼生产具有重要的意义，在镍精矿进出口贸易中，起到避免和减少贸易纠纷的作用。因此，该标准项目具有很重要的现实性和必要性，以及很好的经济效益和社会效益。

**（二）项目的可行性简述**

金川集团股份有限公司是中国的镍钴生产基地、铂族金属提炼中心和国内第三大铜生产企业，镍精矿是公司的重要原料，主产品镍、铜、钴广泛应用于电力电气、机械制造、航空航天、石油化工、电子电池及国防等国民经济等重要领域；铂族金属金、银、铂、钯、锇、铱、钌、铑均有相应的产品。

公司设有专门的检测机构，即检测中心，具有ISO/IEC国家认可实验室（CNASL17025）认可资质”，负责集团公司最终产品、外购镍铜钴及贵金属原料、厂际结算物料的采样、制样和化验分析等业务，实验室拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与国际标准、国家标准及有色行业标准的起草、验证等工作，制定标准的经验丰富。自实验室成立至今，一直开展镍精矿中金铂钯的检测，检测的镍精矿物料涉及国内外十几个产地，几十年内，方法研究得到逐步完善，有坚实的技术储备和丰富的检测经验，在镍精矿贸易中金铂钯的检测结果得到双方的认可。

**（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益**

经过资料搜索，镍精矿化学分析方法无国际标准，有色行业标准有两个系列的镍精矿分析方法标准：《镍精矿、钴硫精矿化学分析方法》YS/T 472-2005，检测的项目为铅、砷、铬、镉、汞；《镍精矿化学分析方法》YS/T 341.1~.3-2006、YS/T 341.4-2016，检测项目为镍、铜、氧化镁、锌，没有镍精矿中金铂钯含量测定相关的分析标准。本标准首次规定了镍精矿中金、铂、钯含量的测定方法。在标准制定过程中，充分调研国内生产企业和国内外的贸易情况和技术方法，制定标准方法技术先进，可操作性强，适用性好，综合水平达到了？？先进水平，为金铂钯含量的测定提供了依据，有利于企业提高对镍精矿中金铂钯的综合利用和生产，对今后的进出口贸易也将带来很好的经济效益和社会效益，完全满足国内外生产企业和贸易的需求。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准属于有色金属标准体系“金属化学分析方法”类，“重金属及其合金分析方法”系列。

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关规范，符合GB/T 1.1的有关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无

九、标准性质的建议说明

建议该标准作为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

无

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

十二、其他应予说明的事项

无。