镓基液态金属化学分析方法

第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

**编 制 说 明**

（预审稿）

国标（北京）检验认证有限公司

2022年12月

一、工作简况

1、任务来源

2021年8月，国家标准化管理委员会下达了《2021年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》-国标委发﹝2021﹞23号文件，其中《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》的制定工作由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，项目计划编号为20213149-T-610，项目周期24个月，完成年限2023年8月。

2、项目编制组单位及变化情况

编制组成员包括中宣液态金属科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、韶关市质量计量监督检测所、紫金矿业集团有限公司、北矿检测技术有限公司、广东先导稀材股份有限公司、郴州市产商品质量监督检测所、广东省工业分析检测中心、株洲科能新材料股份有限公司。

3、主要参加单位和工作成员及其所做的工作

3.1主要参加单位情况

国标（北京）检验认证有限公司是本标准的起草单位。在工作前期，对现阶段液态金属的产品标准及检测需求、检测现状及国内外相关检测标准进行了充分的调研，并设计了采用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定镓基液态金属铅、镉、汞、砷含量的实验方案。项目计划下达后，积极联系产品生产单位中宣液态金属科技有限公司制备镓基液态金属样品；完成ICP-MS测定方法的研究并形成研究报告及《讨论稿》；发放样品并协调验证单位完成验证报告，并在综合各验证单位意见的基础上提出《征求意见稿》；负责汇总精密度数据，完成数理统计工作；负责意见征集与汇总；并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、韶关市质量计量监督检测所是方法的一验单位，负责逐条验证《研究报告》的内容，对方法的可行性进行论证并给出结论；负责提供统一样品的原始测定数据；协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。中宣液态金属科技有限公司为本项目提供统一样品。

紫金矿业集团有限公司、北矿检测技术有限公司、广东先导稀材股份有限公司、郴州市产商品质量监督检测所、广东省工业分析检测中心、株洲科能新材料股份有限公司是方法的二验单位，主要按照《研究报告》中的试验步骤完成统一样品的测定并提供原始测定数据，对于试验中发现的问题及时反馈给起草单位。

3.2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 主要起草人及工作职责

| 起草人 | 工作职责 |
| --- | --- |
| 墨淑敏 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、标准会议答辩等。 |
| 祝利红、郑佳乐 | 协助完成ICP-MS的相关试验。 |
| 李爱嫦、陈雄飞 | 与验证单位联系及数据统计、参加标准会议。 |
| 蔡昌礼、陈道通、谭秀丽、左鸿毅、刘凯、顾续盛、袁齐、林滨钰 | 负责方法一验工作，对ICP-MS的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。负责制备液态金属公共样品。 |
| 陈祝海、孙梦荷、邱文思、陈晶晶、谢磊、周姣连、周明俊、金智宏、谭意成 | 负责二验，提供精密度数据。 |

4、主要工作过程

4.1 起草阶段

（1）任务落实

2021年8月，国家标准化管理委员会正式批复本项目，项目计划编号为20213149-T-610。2021年10 月 25 日～10 月 28 日在江苏省常州市召开工作会议，对本项目进行了任务落实。会议明确了项目的时间进度安排，并确定国标（北京）检验认证有限公司为起草单位，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司等10家单位参与方法的验证。

（2）样品收集及试验研究

任务落实会议后，起草单位成立项目研发组。经调研，最新颁布实施的GB/T 39859-2021《镓基液态金属》产品标准规定了5种型号的镓基液态金属，其典型工艺配比见表2。2021年11月，中宣液态金属科技有限公司将5种型号的镓基液态金属统一样品邮寄至国标（北京）检验认证有限公司。

表2 镓基液态金属产品分类

 2022年1月~5月，编制组人员对样品的称量、溶解方法、质谱干扰、测定模式的选择、基体效应、检出限等进行条件实验，确定了采用ICP-MS分析镓基液态金属样品的试验步骤。按照确定的实验方法，对5个公共样品进行精密度测试，并对数据的平均值和相对标准偏差进行整理汇总。

2022年5月下旬，起草单位撰写完成本项目的《研究报告》，并按照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》的规定撰写了GB/T《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（讨论稿）。

（3）验证单位验证

2022年6月初，起草单位将样品和方法研究报告邮寄给各验证单位进行数据的验证工作。2022年8月，各验证单位陆续完成验证工作并返回验证报告。验证单位主要针对试剂纯度要求、酸的用量、水浴温度、内标元素的选择提出意见，同时由于使用不同仪器厂商的设备灵敏度不一样，有验证单位建议灵活调整定容体积。起草单位认真考虑各验证单位意见，并在项目工作群进行反馈、讨论，对《讨论稿》进行修改完善后形成GB/T《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（征求意见稿）。

起草单位工作人员对各单位精密度数据进行了整理汇总，并对数据进行柯克伦检验剔除精密度离群值，对数据进行格拉布斯检验剔除准确度离群值，在此基础上完成了重复性限和再现性限的计算。

4.2 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、召开工作会议等方式对GB/T 《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（征求意见稿）征求意见。

2022年8月24日~26日在湖北省宜昌市召开标准工作会议。来自有色金属技术经济研究院、赣州有色冶金研究所、西安汉唐分析检测有限公司、广东省工业分析检测中心、云南锡业集团有限责任公司等单位的40多位专家对GB/T《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（征求意见稿）进行了讨论，并提出了宝贵意见。

202X年XX月XX日~XX日有色标委会在XXXX召开预审会。来自XXXXXX、XXXXXX、XXXXXX等单位的XX多位专家对《镓基液态金属化学分析方法 第1部分：铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法法》《预审稿》进行了讨论，并提出了宝贵意见。

202X年XX月XX日至 202X年 XX月XX日，全国有色金属标准化技术委员会将征求意见资料在国家标准化管理委员会的“公共信息服务平台”上挂网，向社会公开征求意见。同时，全国有色金属标准化技术委员会通过工作群、邮件向委员单位征求意见，并将征求意见资料在 www.cnsmq.com 网站上挂网。征求意见的单位包括主要生产、经销、使用、科研、检验等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性，征求意见时间大于 2 个月。

4.3 审定阶段

4.4 报批阶段

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照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》进行数理统计分析。

（二）先进性：标准采用电感耦合等离子体质谱法同时测定镓基液态金属中铅、镉、汞、砷的含量，采用碰撞反应池技术消除基体对镉、砷的质谱干扰。本标准在国内外均为首次制定，具有前瞻性和引领性。

（三）适用性：本标准以满足我国镓基液态金属产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足《镓基液态金属》产品标准规定的不同型号液态金属中杂质元素的测定，对生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

（四）合规性：充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本标准为首次制定标准。在标准的制定过程中主要对测定范围、样品的称量与溶解、质谱干扰、基体效应、内标元素、方法检出限和测定下限以及重复性限和再现性限等几个方面进行了确认：

1. 测定范围

本标准规定了镓基液态金属中As、Cd、Hg、Pb含量的测定方法。As、Cd、Hg、Pb属于有害元素，根据RoHS指令，Hg、Cd的限制为小于100 ppm，Pb的限制为小于1000 ppm。2019年国家新材料测试评价平台建设项目（有色金属材料行业）计划内课题要求建立典型GaInSn液态金属中As、Cd、Hg、Pb的测试方法并形成相应的标准方法。本标准拟采用电感耦合等离子体质谱法测定镓基液态金属中As、Cd、Hg、Pb含量，测定范围为0.0001%～0.010%。

2、样品称量与溶解

通常采用ICP-MS测定高纯金属及其合金时称样量为0.10 g，实验发现镓基液态金属称取时不宜准确控制到0.10g，为了提高方法的可操作性，建议采用注射器、移液器或滴管移取0.08 g～0.10 g试样至离心管或试管中，精确至0.0001 g。该称量范围对质量分数在0.0001 %～0.010 %范围内的As、Cd、Hg、Pb含量的测定无影响。

经条件实验确定，镓基液态金属可采用硝酸+氢氟酸或硝酸+盐酸混酸进行溶解。0.1g样品加入1mL硝酸和1mL氢氟酸，低温加热可溶解至澄清；加入1 mL盐酸和1 mL硝酸，低温加热后也能够溶解至澄清。

硝酸+氢氟酸方案需要配备耐氢氟酸装置，韶关市质量计量监督检测所、紫金矿业集团有限公司等验证单位反馈设备不具备上述装置。为了便于方法的推广应用，实验最终选定加入1 mL硝酸和1 mL盐酸沸水浴加热溶解样品。

3、质谱干扰及测定模式选择

ICP-MS中通常选择丰度高且无干扰的同位素质量数进行测定。在GaInSn样品溶液中，Hg、Pb不受到基体的质谱干扰，直接选择丰度最高的202Hg和208Pb进行测定。Cd和As各同位素质量数及其丰度和所受到的质谱干扰详见表3。由表可知，106Cd、108Cd和110Cd均受到Pd同量异位素干扰；112Cd、113Cd、114Cd、116Cd受到基体Sn和In的同量异位素干扰，无法准确定量，只能选择111Cd进行测定。111Cd+受71Ga40Ar+双原子离子干扰，75As+受35Cl40Ar+、37Cl38Ar+双原子离子干扰，可在碰撞反应池模式下测定消除干扰。

表3 待测元素同位素丰度及质谱干扰情况

| 元素 | 同位素 | 丰度 | 质谱干扰 | 测定模式 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Hg | 202 | 29.86 | — | 氩气 |
| Pb | 208 | 52.4 | — | 氩气 |
| Cd | 106 | 1.25 | 106Pd+ | — |
| 108 | 0.89 | 108Pd+ | — |
| 110 | 12.49 | 110Pd+ | — |
| 111 | 12.80 | 71Ga40Ar+ | 碰撞反应池 |
| 112 | 24.13 | 112Sn+ | — |
| 113 | 12.22 | 113In+ | — |
| 114 | 28.73 | 114Sn+ | — |
| 116 | 7.49 | 116Sn+ | — |
| As | 75 | 100 | 35Cl40Ar+、37Cl38Ar+ | 碰撞反应池 |

1. 基体效应

以Ga-22In-16Sn（牌号LMG-2，不额外添加As、Cd、Hg、Pb）为例，研究基体对杂质元素的影响。当基体浓度分别为0mg/mL、0.2mg/mL、0.5mg/ml、1.0mg/mL时，分别加入20ng/mL的As、Cd、Hg、Pb，在相同的试验条件下测定待测元素的CPS，并绘制趋势变化图，见图1。由图可知，随着基体浓度的增加，待测元素CPS逐渐降低，基体对信号强度表现抑制作用。

图 1 基体浓度对测定元素的影响

1. 内标校正

由于不同产品型号的GaInSn液态金属工艺配比不同，基体匹配配制标准溶液难度大，因此优先选择内标法校正基体效应，尽量选择与待测元素质量数相近的内标元素进行测定。试验比较了铯、铑、铊3种内标元素的校正效果。

结果发现：GaInSn样品溶液中的116Sn17O+、117Sn16O+ 对133Cs+产生质谱干扰，其CPS异常升高，导致待测元素测定结果偏低。当基体浓度为1.0mg/mL 时，As、Cd以103Rh为内标，Hg、Pb以205Tl为内标计算20ng/mL的As、Cd、Hg、Pb的校正效果，见表4。由数据可知，内标校正可以获得准确结果。

表4 内标校正结果

| 元素 | 加入量/(ng/mL) | 内标元素 | 校正结果/(ng/mL) | 回收率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| As | 20.0 | 103Rh | 19.5 | 97.5 |
| Cd | 20.0 | 103Rh | 20.1 | 100.5 |
| Hg | 20.0 | 205Tl | 19.7 | 98.5 |
| Pb | 20.0 | 205Tl | 20.4 | 102.0 |

5、工作曲线及检出限

配制系列标准溶液，以待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素与内标元素信号强度的比值为纵坐标，绘制标准工作曲线。各杂质元素线性方程及相关系数见表5。对11份全流程空白溶液进行测定，计算标准偏差，以3倍标准偏差对应浓度计算检出限，以10倍标准偏差对应浓度计算定量限，结果见表5。

表5 方法的检出限和检测下限

| 元素 | 范围（ng/mL） | 线性方程 | 相关系数 | 方法检出限（ng/mL） | 方法定量限（ng/mL） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| As | 0.0001%～0.010% | Y=0.0036X+0.0027 | 1.0000 | 0.061 | 0.17 |
| Cd | 0.0001%～0.010% | Y=0.0099X+0.0005 | 0.9993 | 0.008 | 0.03 |
| Hg | 0.0001%～0.010% | Y=0.0102X+0.0004 | 0.9993 | 0.018 | 0.06 |
| Pb | 0.0001%～0.010% | Y=0.0509X+0.0002 | 0.9998 | 0.005 | 0.02 |

6、精密度数据的确定

本标准基于对5个水平的镓基液态金属中As、Cd、Hg、Pb含量的测定数据计算重复性限和再现性限。样品由宣液态金属科技有限公司提供。精密度数据是在2022年由10家试验室进行共同试验确定的。实验室代码见表6。每个实验室对每个水平的杂质含量均独立测定7次。测量的原始数据见附录A。

表6 实验室代码

| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 3 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |
| 4 | 广东省韶关市质量计量监督检测所 | 5 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 6 | 北矿检测技术有限公司 |
| 7 | 郴州市产商品质量监督检验所 | 8 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 9 | 株洲科能新材料股份有限公司 |
| 10 | 广东先导稀材股份有限公司 |  |  |  |  |

在对原始测定数据进行柯克伦检验及格拉布斯检验，剔除离群值后，进行精密度数据计算，从而确定重复性限和再现性限。各杂质元素统计分析后结果可接受的实验室个数、可接受的数据个数、平均值、及重复性标准差、再现性标准差、重复性限、再现性限见表7。根据表7对重复性限和再现性限进行综合评定，确定方法的重复性限和再现性限，分别见表8、表9。

表7 不同水平统计结果表

| 元素 | 水平 | 离群 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值/% | 重复性标准差*Sr* | 再现性标准差*SR* | 重复性限*r*/% | 再现性限*R*/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| As | 1 | 2、4、7 | 7 | 49 | 0.0003  | 0.00002  | 0.00005  | 0.0001  | 0.0001  |
| 2 | 7、8 | 8 | 56 | 0.0011  | 0.00005  | 0.00014  | 0.0002  | 0.0004  |
| 3 | 5、8 | 8 | 56 | 0.0041  | 0.00012  | 0.00016  | 0.0003  | 0.0005  |
| 4 | 2、8 | 8 | 56 | 0.0071  | 0.00023  | 0.00024  | 0.0006  | 0.0007  |
| 5 | 2 | 9 | 63 | 0.010  | 0.00031  | 0.00062  | 0.001  | 0.002  |
| Cd | 1 | 7 | 9 | 63 | 0.0003  | 0.00002  | 0.00003  | 0.0001  | 0.0001  |
| 2 | 4 | 9 | 63 | 0.0010  | 0.00004  | 0.00005  | 0.0001  | 0.0002  |
| 3 | 2、7 | 8 | 56 | 0.0041  | 0.00007  | 0.00010  | 0.0002  | 0.0003  |
| 4 | 无 | 10 | 70 | 0.0071  | 0.00016  | 0.00026  | 0.0004  | 0.0007  |
| 5 | 2 | 9 | 63 | 0.010  | 0.00014  | 0.00023  | 0.001  | 0.001  |
| Hg | 1 | 2、7 | 8 | 56 | 0.0003  | 0.00002  | 0.00004  | 0.0001  | 0.0002  |
| 2 | 2、4、7 | 7 | 49 | 0.0010  | 0.00003  | 0.00009  | 0.0001  | 0.0003  |
| 3 | 2、7、8 | 7 | 49 | 0.0040  | 0.00012  | 0.00015  | 0.0003  | 0.0005  |
| 4 | 2、8 | 8 | 56 | 0.0070  | 0.00013  | 0.00029  | 0.0004  | 0.0008  |
| 5 | 2、7、8 | 7 | 49 | 0.010  | 0.00031  | 0.00037  | 0.001  | 0.002  |
| Pb | 1 | 5、7、8 | 7 | 49 | 0.0004  | 0.00003  | 0.00006  | 0.0001  | 0.0002  |
| 2 | 2、8 | 8 | 56 | 0.0009  | 0.00005  | 0.00011  | 0.0001  | 0.0003  |
| 3 | 2、7 | 8 | 56 | 0.0041  | 0.00008  | 0.00014  | 0.0002  | 0.0005  |
| 4 | 2、7 | 8 | 56 | 0.0081  | 0.00009  | 0.00024  | 0.0003  | 0.0007  |
| 5 | 2、4 | 8 | 56 | 0.010  | 0.00015  | 0.00087  | 0.001  | 0.002  |

表8 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* /% | 0.0003 | 0.0010 | 0.0040 | 0.0070 | 0.010 |
| *r*/% | 0.0001 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0006 | 0.001 |

表9 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* /% | 0.0003 | 0.0010 | 0.0040 | 0.0070 | 0.010 |
| *R*/% | 0.0002 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0008 | 0.002 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性

国家统计局编写的《战略性新兴产业分类（2018）》（代码：3.6.6）及工信部发布的2018版《重点新材料首批次应用示范指导目录》（序号164）均明确指出“液态金属及其电子浆料”属于前沿新材料，是国家“十三五”重点发展的新兴产业。国家出台了多项政策，持续进行液态金属新材料制备工艺的研发及产业化应用示范，加快液态金属科技成果的产业化。《2022年原材料工业标准工作要点》中指出推动开展高熵合金、液态金属等新材料领域的标准研究。

液态金属是一大类在常温或工作状态下为液态的金属或合金，如汞（-39℃）、铷（38℃）、铯（28℃）钫（27℃）和镓（29℃）等。其中，铷、钫化学性质活泼，铯具有放射性，汞毒性高，因此限制了其应用。镓基液态金属因表面自钝化层的存在，表现出较高的化学稳定性，具有液态温度宽、导热率高、导电性能号等特性，广泛应用于热控与能源、印刷电子、生物医疗等领域。液态金属在受外力作用下容易变形且具有很好的流动性，因此在柔性电子领域也得到了广泛应用。当前液态金属研究的重要领域是镓基液态金属，由镓与铟、锡等金属按照不同的配比配制而成。如镓铟锡液态金属目前已被大范围应用于CPU散热器、高压输电线路限流器以及新型体温计等领域。

国外关于液态金属的相关标准颁布的较少，目前可检索到的仅有EN 577-1995《 铝和铝合金液态金属规范》。国内液态金属产业尚处于发展初期，评价体系尚未完全建立。相关的标准主要有4项，分别为GB/T 39859-2021《镓基液态金属》、GB/T 41079.1~3《液态金属物理性能测定方法 第1部分：密度的测定》、《液态金属物理性能测定方法 第2部分：电导率的测定》、《液态金属物理性能测定方法 第3部分：粘度的测定》。上述标准为产品标准及物理参数的检测方法标准，化学参数的检测标准尚为空白。工信部“国家新材料测试评价平台——有色金属材料行业中心”项目拟建立液态金属中铅、镉、汞、砷等4种有害元素的化学分析方法。

健全检测标准，弥补行业空白，必将助力产品质量提升，为生产制造业以及进出口贸易保驾护航。

（二）项目的可行性

电感耦合等离子体质谱仪具有多元素同时测定、检出限低等优点，已广泛应用于有色金属及其化合物中痕量杂质元素的测定。随着科学技术的进步，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）在分析检测行业占有举足轻重的地位。方法多元素同时检测，能够大大缩短检测时间，节省人力、物力；方法能够提供更低的检出限，适用于痕量杂质元素的定量分析其结果更加准确。

采用ICP-MS测定高纯金属或合金中痕量杂质元素在技术上是可行的，可检索到相关标准。例如， YS/T 902-2013《高纯铼及铼酸铵化学分析方法》、GB/T 32650-2016《电感耦合等离子质谱法检测石英砂中痕量元素》、GB/T 39145-2020《硅片表面金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》等。

镓的化学分析方法主要有YS/T 473《工业镓化学分析方法》、YS/T 520《镓化学分析方法》、YS/T 38《高纯镓化学分析方法》 系列等。铟的化学分析方法主要有YS/T 276《铟化学分析方法》系列、YS/T 981《高纯铟化学分析方法》系列等。这些方法既包含经典的分光光度法、原子吸收法，也涉及新兴的电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法。上述方法可为液态金属中铅、镉、汞、砷杂质元素含量的测定提供技术参考。

因此，依托产品性质，建立电感耦合等离子体质谱法测定镓铟锡液态金属中铅、镉、汞、砷含量的测试方法，在国家发展战略层面上是急需解决的，在技术上也是可行的。

（三）标准预期的作用和效益

镓基液态金属因具备极佳的电性能和热力学性能，是电学性能和热力学性能要求较高的行业首先，已经广泛的应用于电子制造行业、散热、生物医药、智能机器、国防等领域。随着人们关注度的增加和研究的深入，液态金属市场未来可期，必将带来可观的经济效益。

目前，北京梦之墨科技有限公司、云南中宣液态金属有限公司、云南科威液态金属有限公司、成都先锋材料有限公司等已经形成一定的产业规模。中国科学技术大学、美国卡内基梅隆大学等多家研究机构也在研究镓基液态金属新的应用领域。

分析方法是服务于产业制造的，其建立不能产生立竿见影的经济效益，但对经济和社会发展必将起到助推作用。GB/T《镓基液态金属化学分析方法 铅、镉、汞、砷含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准的颁布实施将更好的促进液态金属相关产业的发展，为As、Cd、Hg、Pb提供必要的检测手段。同时，本标准的颁布实施有助于各检测机构实现标准化检测，提高数据的准确度。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于镓基液态金属化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。GB/T 39859-2021《镓基液态金属》是镓基液态金属产品标准，本标准规定的检测方法适用于该产品标准中规定的各型号的液态镓基金属。

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准涉及镓基液态金属中As、Cd、Hg、Pb的同时测定，采用的检测设备为电感耦合等离子体质谱仪。该设备目前在各高校院所、企事业单位均具有较高的市场占有率。建议镓基液态金属的生产和使用单位及各检测机构积极组织本标准的学习与宣贯，并向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。标准使用过程中出现疑问，标准的起草单位有义务进行必要的解释，可通过网络会议、讲座等形式进行标准内容的讲解。建议标准发布6个月后实施。同时，标准要与时俱进，标准颁布实施后要定期进行复审，必要时启动修订程序。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，不涉及相关标准的废止。

十二、其它应予说明的事项

本标准为分析方法标准，待测元素测定下限低，标准验证过程中发现部分厂家的酸试剂无法满足空白要求，因此实验前首先要对所用试剂进行验收，满足测试需求才能使用。

同时，镓基液态金属种As、Cd的测定存在多原子离子质谱干扰，由于各单位所用设备厂家、型号不一致，质谱干扰情况不尽相同，测定前需要对测定条件进行优化，确定干扰消除以后才能进行测定。

**附件A：**各实验室原始数据

表A.1 As精密度数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水平数 | 实验室 | As 的质量分数/%，（n=7） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00033 | 0.00032 | 0.00028 | 0.00030 | 0.00031 |
| 2 | 0.00051 | 0.00053 | 0.00023 | 0.00045 | 0.00056 | 0.00018 | 0.00031 |
| 3 | 0.00031 | 0.00031 | 0.00034 | 0.00031 | 0.00038 | 0.00034 | 0.00033 |
| 4 | 0.00033 | 0.00040 | 0.00042 | 0.00039 | 0.00047 | 0.00042 | 0.00035 |
| 5 | 0.00027 | 0.00027 | 0.00025 | 0.00028 | 0.00033 | 0.00027 | 0.00029 |
| 6 | 0.00035 | 0.00032 | 0.00031 | 0.00033 | 0.00028 | 0.00028 | 0.00029 |
| 7 | 0.00066 | 0.00057 | 0.00045 | 0.00063 | 0.00055 | 0.00049 | 0.00035 |
| 8 | 0.00046 | 0.00043 | 0.00044 | 0.00043 | 0.00042 | 0.00042 | 0.00043 |
| 9 | 0.00031 | 0.00029 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00030 | 0.00030 |
| 10 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00031 | 0.00033 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00033 |
| 2 | 1 | 0.00103 | 0.00101 | 0.00098 | 0.00105 | 0.00104 | 0.00097 | 0.00106 |
| 2 | 0.00133 | 0.00118 | 0.00128 | 0.00133 | 0.00122 | 0.00133 | 0.00131 |
| 3 | 0.00099 | 0.00099 | 0.00097 | 0.00094 | 0.00108 | 0.00108 | 0.00101 |
| 4 | 0.00121 | 0.00135 | 0.00125 | 0.00119 | 0.00126 | 0.00120 | 0.00134 |
| 5 | 0.00103 | 0.00099 | 0.00107 | 0.00107 | 0.00114 | 0.00099 | 0.00097 |
| 6 | 0.00099 | 0.00092 | 0.00098 | 0.00099 | 0.00104 | 0.00095 | 0.00103 |
| 7 | 0.00112 | 0.00120 | 0.00095 | 0.00098 | 0.00125 | 0.00119 | 0.00095 |
| 8 | 0.00137 | 0.00140 | 0.00134 | 0.00138 | 0.00142 | 0.00133 | 0.00138 |
| 9 | 0.00099 | 0.00098 | 0.00103 | 0.00104 | 0.00105 | 0.00096 | 0.00102 |
| 10 | 0.00093 | 0.00090 | 0.00088 | 0.00095 | 0.00090 | 0.00091 | 0.00088 |
| 3 | 1 | 0.00405 | 0.00409 | 0.00412 | 0.00397 | 0.00395 | 0.00411 | 0.00416 |
| 2 | 0.00417 | 0.00415 | 0.00415 | 0.00430 | 0.00427 | 0.00424 | 0.00374 |
| 3 | 0.00396 | 0.00409 | 0.00410 | 0.00408 | 0.00405 | 0.00395 | 0.00408 |
| 4 | 0.00425 | 0.00433 | 0.00429 | 0.00413 | 0.00422 | 0.00419 | 0.00404 |
| 5 | 0.00355 | 0.00349 | 0.00419 | 0.00396 | 0.00413 | 0.00342 | 0.00358 |
| 6 | 0.00407 | 0.00415 | 0.00396 | 0.00430 | 0.00393 | 0.00420 | 0.00418 |
| 7 | 0.00394 | 0.00383 | 0.00361 | 0.00418 | 0.00405 | 0.00389 | 0.00405 |
| 8 | 0.00477 | 0.00474 | 0.00459 | 0.00476 | 0.00475 | 0.00475 | 0.00469 |
| 9 | 0.00403 | 0.00410 | 0.00394 | 0.00395 | 0.00398 | 0.00405 | 0.00410 |
| 10 | 0.00434 | 0.00433 | 0.00437 | 0.00426 | 0.00437 | 0.00432 | 0.00422 |
| 4 | 1 | 0.00707 | 0.00712 | 0.00700 | 0.00706 | 0.00718 | 0.00723 | 0.00710 |
| 2 | 0.00519 | 0.00746 | 0.00711 | 0.00664 | 0.00700 | 0.00720 | 0.00750 |
| 3 | 0.00713 | 0.00718 | 0.00703 | 0.00712 | 0.00718 | 0.00706 | 0.00718 |
| 4 | 0.00690 | 0.00706 | 0.00662 | 0.00698 | 0.00703 | 0.00709 | 0.00692 |
| 5 | 0.00785 | 0.00706 | 0.00696 | 0.00705 | 0.00702 | 0.00774 | 0.00723 |
| 6 | 0.00719 | 0.00682 | 0.00689 | 0.00709 | 0.00694 | 0.00694 | 0.00725 |
| 7 | 0.00662 | 0.00641 | 0.00686 | 0.00629 | 0.00752 | 0.00726 | 0.00705 |
| 8 | 0.00813 | 0.00816 | 0.00828 | 0.00830 | 0.00810 | 0.00816 | 0.00813 |
| 9 | 0.00703 | 0.00697 | 0.00702 | 0.00705 | 0.00712 | 0.00720 | 0.00705 |
| 10 | 0.00716 | 0.00706 | 0.00709 | 0.00715 | 0.00709 | 0.00724 | 0.00716 |
| 5 | 1 | 0.0100 | 0.0099 | 0.0100 | 0.0099 | 0.0102 | 0.0102 | 0.0103 |
| 2 | 0.0116 | 0.0105 | 0.0112 | 0.0105 | 0.0123 | 0.0129 | 0.0123 |
| 3 | 0.0104 | 0.0104 | 0.0107 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0105 | 0.0106 |
| 4 | 0.0107 | 0.0102 | 0.0104 | 0.0109 | 0.0112 | 0.0105 | 0.0118 |
| 5 | 0.0098 | 0.0103 | 0.0101 | 0.0103 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0097 |
| 6 | 0.0097 | 0.0100 | 0.0096 | 0.0100 | 0.0104 | 0.0096 | 0.0098 |
| 7 | 0.0104 | 0.0104 | 0.0102 | 0.0108 | 0.0116 | 0.0111 | 0.0098 |
| 8 | 0.0117 | 0.0117 | 0.0117 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0117 |
| 9 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0102 |
| 10 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0102 |

表A.1 Cd精密度数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水平数 | 实验室 | Cd 的质量分数/%，（n=7） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00031 | 0.00030 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00035 |
| 2 | 0.00028 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00030 | 0.00025 | 0.00035 | 0.00032 |
| 3 | 0.00030 | 0.00035 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00037 | 0.00033 | 0.00033 |
| 4 | 0.00031 | 0.00024 | 0.00028 | 0.00033 | 0.00030 | 0.00031 | 0.00029 |
| 5 | 0.00035 | 0.00036 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00031 | 0.00034 | 0.00035 |
| 6 | 0.00027 | 0.00032 | 0.00029 | 0.00029 | 0.00034 | 0.00027 | 0.00029 |
| 7 | 0.00041 | 0.00043 | 0.00045 | 0.00033 | 0.00035 | 0.00032 | 0.00036 |
| 8 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00032 |
| 9 | 0.00033 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00030 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00034 |
| 10 | 0.00032 | 0.00035 | 0.00036 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00033 |
| 2 | 1 | 0.00100 | 0.00102 | 0.00104 | 0.00103 | 0.00106 | 0.00105 | 0.00103 |
| 2 | 0.00099 | 0.00101 | 0.00097 | 0.00108 | 0.00098 | 0.00101 | 0.00102 |
| 3 | 0.00097 | 0.00093 | 0.00096 | 0.00098 | 0.00099 | 0.00103 | 0.00097 |
| 4 | 0.00104 | 0.00112 | 0.00118 | 0.00105 | 0.00104 | 0.00126 | 0.00129 |
| 5 | 0.00106 | 0.00109 | 0.00117 | 0.00112 | 0.00112 | 0.00102 | 0.00106 |
| 6 | 0.00106 | 0.00109 | 0.00097 | 0.00099 | 0.00104 | 0.00100 | 0.00101 |
| 7 | 0.00105 | 0.00114 | 0.00098 | 0.00095 | 0.00107 | 0.00105 | 0.00102 |
| 8 | 0.00112 | 0.00110 | 0.00111 | 0.00111 | 0.00107 | 0.00108 | 0.00110 |
| 9 | 0.00102 | 0.00100 | 0.00103 | 0.00099 | 0.00105 | 0.00106 | 0.00102 |
| 10 | 0.00100 | 0.00107 | 0.00100 | 0.00101 | 0.00102 | 0.00105 | 0.00100 |
| 3 | 1 | 0.00409 | 0.00406 | 0.00412 | 0.00409 | 0.00418 | 0.00415 | 0.00423 |
| 2 | 0.00390 | 0.00392 | 0.00392 | 0.00380 | 0.00370 | 0.00405 | 0.00427 |
| 3 | 0.00409 | 0.00405 | 0.00409 | 0.00411 | 0.00391 | 0.00397 | 0.00401 |
| 4 | 0.00405 | 0.00411 | 0.00395 | 0.00410 | 0.00403 | 0.00396 | 0.00391 |
| 5 | 0.00423 | 0.00424 | 0.00443 | 0.00420 | 0.00424 | 0.00419 | 0.00423 |
| 6 | 0.00418 | 0.00392 | 0.00427 | 0.00407 | 0.00421 | 0.00414 | 0.00402 |
| 7 | 0.00402 | 0.00360 | 0.00350 | 0.00388 | 0.00373 | 0.00353 | 0.00394 |
| 8 | 0.00404 | 0.00409 | 0.00409 | 0.00405 | 0.00408 | 0.00413 | 0.00406 |
| 9 | 0.00405 | 0.00395 | 0.00396 | 0.00405 | 0.00406 | 0.00410 | 0.00396 |
| 10 | 0.00401 | 0.00408 | 0.00410 | 0.00407 | 0.00398 | 0.00416 | 0.00406 |
| 4 | 1 | 0.00706 | 0.00707 | 0.00712 | 0.00697 | 0.00715 | 0.00709 | 0.00714 |
| 2 | 0.00721 | 0.00714 | 0.00698 | 0.00700 | 0.00646 | 0.00677 | 0.00644 |
| 3 | 0.00720 | 0.00697 | 0.00709 | 0.00724 | 0.00709 | 0.00707 | 0.00716 |
| 4 | 0.00718 | 0.00716 | 0.00722 | 0.00683 | 0.00692 | 0.00705 | 0.00707 |
| 5 | 0.00759 | 0.00738 | 0.00748 | 0.00736 | 0.00747 | 0.00778 | 0.00764 |
| 6 | 0.00717 | 0.00705 | 0.00688 | 0.00687 | 0.00724 | 0.00697 | 0.00708 |
| 7 | 0.00635 | 0.00676 | 0.00684 | 0.00632 | 0.00682 | 0.00680 | 0.00694 |
| 8 | 0.00706 | 0.00711 | 0.00699 | 0.00713 | 0.00697 | 0.00708 | 0.00709 |
| 9 | 0.00702 | 0.00696 | 0.00710 | 0.00705 | 0.00711 | 0.00705 | 0.00703 |
| 10 | 0.00686 | 0.00689 | 0.00692 | 0.00703 | 0.00705 | 0.00704 | 0.00713 |
| 5 | 1 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0099 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0098 |
| 2 | 0.0098 | 0.0095 | 0.0105 | 0.0102 | 0.0099 | 0.0101 | 0.0093 |
| 3 | 0.0103 | 0.0106 | 0.0102 | 0.0101 | 0.0104 | 0.0101 | 0.0103 |
| 4 | 0.0096 | 0.0097 | 0.0094 | 0.0099 | 0.0098 | 0.0097 | 0.0098 |
| 5 | 0.0103 | 0.0103 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0101 |
| 6 | 0.0097 | 0.0101 | 0.0096 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0096 | 0.0101 |
| 7 | 0.0096 | 0.0099 | 0.0097 | 0.0099 | 0.0100 | 0.0097 | 0.0102 |
| 8 | 0.0100 | 0.0099 | 0.0099 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0099 | 0.0099 |
| 9 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 |
| 10 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0103 | 0.0101 |

表A.1 Hg精密度数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水平数 | 实验室 | Hg 的质量分数/%，（n=7） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00035 | 0.00034 | 0.00032 | 0.00031 | 0.00034 |
| 2 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00026 | 0.00020 | 0.00028 | 0.00027 |
| 3 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00032 |
| 4 | 0.00022 | 0.00028 | 0.00025 | 0.00019 | 0.00027 | 0.00025 | 0.00030 |
| 5 | 0.00030 | 0.00029 | 0.00027 | 0.00028 | 0.00029 | 0.00029 | 0.00029 |
| 6 | 0.00034 | 0.00030 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00033 | 0.00032 | 0.00028 |
| 7 | 0.00019 | 0.00021 | 0.00024 | 0.00021 | 0.00013 | 0.00028 | 0.00022 |
| 8 | 0.00044 | 0.00039 | 0.00037 | 0.00037 | 0.00036 | 0.00035 | 0.00035 |
| 9 | 0.00035 | 0.00031 | 0.00031 | 0.00035 | 0.00033 | 0.00033 | 0.00034 |
| 10 | 0.00033 | 0.00033 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00036 | 0.00034 |
| 2 | 1 | 0.00102 | 0.00104 | 0.00103 | 0.00098 | 0.00104 | 0.00110 | 0.00105 |
| 2 | 0.00098 | 0.00100 | 0.00073 | 0.00061 | 0.00060 | 0.00069 | 0.00060 |
| 3 | 0.00099 | 0.00093 | 0.00094 | 0.00093 | 0.00097 | 0.00092 | 0.00094 |
| 4 | 0.00095 | 0.00089 | 0.00102 | 0.00085 | 0.00094 | 0.00105 | 0.00082 |
| 5 | 0.00094 | 0.00095 | 0.00094 | 0.00096 | 0.00094 | 0.00096 | 0.00096 |
| 6 | 0.00097 | 0.00103 | 0.00092 | 0.00098 | 0.00105 | 0.00099 | 0.00095 |
| 7 | 0.00076 | 0.00066 | 0.00062 | 0.00060 | 0.00078 | 0.00075 | 0.00074 |
| 8 | 0.00118 | 0.00119 | 0.00121 | 0.00120 | 0.00118 | 0.00119 | 0.00116 |
| 9 | 0.00101 | 0.00102 | 0.00100 | 0.00101 | 0.00098 | 0.00103 | 0.00102 |
| 10 | 0.00102 | 0.00101 | 0.00100 | 0.00106 | 0.00103 | 0.00103 | 0.00105 |
| 3 | 1 | 0.00400 | 0.00410 | 0.00404 | 0.00420 | 0.00397 | 0.00406 | 0.00415 |
| 2 | 0.00344 | 0.00376 | 0.00348 | 0.00125 | 0.00121 | 0.00216 | 0.00235 |
| 3 | 0.00406 | 0.00403 | 0.00410 | 0.00405 | 0.00411 | 0.00411 | 0.00416 |
| 4 | 0.00401 | 0.00422 | 0.00410 | 0.00385 | 0.00372 | 0.00405 | 0.00337 |
| 5 | 0.00385 | 0.00385 | 0.00386 | 0.00387 | 0.00388 | 0.00382 | 0.00384 |
| 6 | 0.00402 | 0.00387 | 0.00392 | 0.00387 | 0.00382 | 0.00397 | 0.00409 |
| 7 | 0.00316 | 0.00270 | 0.00232 | 0.00330 | 0.00277 | 0.00265 | 0.00368 |
| 8 | 0.00481 | 0.00475 | 0.00479 | 0.00476 | 0.00479 | 0.00479 | 0.00472 |
| 9 | 0.00401 | 0.00405 | 0.00403 | 0.00398 | 0.00395 | 0.00405 | 0.00410 |
| 10 | 0.00410 | 0.00408 | 0.00402 | 0.00408 | 0.00405 | 0.00414 | 0.00405 |
| 4 | 1 | 0.00712 | 0.00704 | 0.00717 | 0.00723 | 0.00719 | 0.00706 | 0.00721 |
| 2 | 0.00644 | 0.00673 | 0.00692 | 0.00514 | 0.00616 | 0.00547 | 0.00494 |
| 3 | 0.00716 | 0.00726 | 0.00720 | 0.00719 | 0.00716 | 0.00732 | 0.00706 |
| 4 | 0.00686 | 0.00690 | 0.00681 | 0.00707 | 0.00699 | 0.00687 | 0.00712 |
| 5 | 0.00698 | 0.00693 | 0.00709 | 0.00723 | 0.00720 | 0.00701 | 0.00720 |
| 6 | 0.00708 | 0.00713 | 0.00693 | 0.00726 | 0.00691 | 0.00705 | 0.00724 |
| 7 | 0.00619 | 0.00651 | 0.00650 | 0.00593 | 0.00641 | 0.00662 | 0.00668 |
| 8 | 0.00797 | 0.00804 | 0.00802 | 0.00803 | 0.00809 | 0.00813 | 0.00810 |
| 9 | 0.00705 | 0.00706 | 0.00701 | 0.00697 | 0.00698 | 0.00705 | 0.00710 |
| 10 | 0.00722 | 0.00708 | 0.00744 | 0.00719 | 0.00716 | 0.00710 | 0.00724 |
| 5 | 1 | 0.0099 | 0.0099 | 0.0102 | 0.0099 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0102 |
| 2 | 0.0088 | 0.0082 | 0.0063 | 0.0069 | 0.0078 | 0.0078 | 0.0068 |
| 3 | 0.0098 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0104 | 0.0103 | 0.0102 |
| 4 | 0.0100 | 0.0104 | 0.0108 | 0.0089 | 0.0099 | 0.0108 | 0.0111 |
| 5 | 0.0099 | 0.0098 | 0.0097 | 0.0097 | 0.0098 | 0.0097 | 0.0098 |
| 6 | 0.0096 | 0.0100 | 0.0096 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0096 | 0.0098 |
| 7 | 0.0093 | 0.0096 | 0.0094 | 0.0097 | 0.0098 | 0.0095 | 0.0010 |
| 8 | 0.0125 | 0.0125 | 0.0126 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0125 |
| 9 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0102 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0102 | 0.0101 |
| 10 | 0.0103 | 0.0103 | 0.0104 | 0.0105 | 0.0104 | 0.0105 | 0.0104 |

表A.1 Pb精密度数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 水平数 | 实验室 | Pb 的质量分数/%，（n=7） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | 0.00032 | 0.00029 | 0.00028 | 0.00030 | 0.00034 | 0.00032 | 0.00036 |
| 2 | 0.00044 | 0.00042 | 0.00033 | 0.00041 | 0.00036 | 0.00027 | 0.00032 |
| 3 | 0.00029 | 0.00029 | 0.00028 | 0.00027 | 0.00029 | 0.00027 | 0.00028 |
| 4 | 0.00028 | 0.00035 | 0.00031 | 0.00029 | 0.00035 | 0.00025 | 0.00031 |
| 5 | 0.00076 | 0.00076 | 0.00075 | 0.00075 | 0.00076 | 0.00076 | 0.00077 |
| 6 | 0.00039 | 0.00032 | 0.00036 | 0.00033 | 0.00033 | 0.00029 | 0.00030 |
| 7 | 0.00071 | 0.00078 | 0.00077 | 0.00060 | 0.00073 | 0.00068 | 0.00075 |
| 8 | 0.00070 | 0.00069 | 0.00071 | 0.00072 | 0.00070 | 0.00072 | 0.00071 |
| 9 | 0.00028 | 0.00029 | 0.00030 | 0.00029 | 0.00031 | 0.00031 | 0.00028 |
| 10 | 0.00020 | 0.00020 | 0.00020 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00020 | 0.00020 |
| 2 | 1 | 0.00096 | 0.00094 | 0.00098 | 0.00104 | 0.00089 | 0.00095 | 0.00090 |
| 2 | 0.00088 | 0.00086 | 0.00165 | 0.00171 | / | / | / |
| 3 | 0.00094 | 0.00092 | 0.00092 | 0.00087 | 0.00088 | 0.00096 | 0.00087 |
| 4 | 0.00118 | 0.00100 | 0.00097 | 0.00094 | 0.00096 | 0.00104 | 0.00101 |
| 5 | 0.00100 | 0.00102 | 0.00099 | 0.00102 | 0.00100 | 0.00100 | 0.00101 |
| 6 | 0.00106 | 0.00094 | 0.00101 | 0.00108 | 0.00106 | 0.00101 | 0.00104 |
| 7 | 0.00068 | 0.00071 | 0.00068 | 0.00061 | 0.00084 | 0.00075 | 0.00075 |
| 8 | 0.00248 | 0.00245 | 0.00249 | 0.00246 | 0.00247 | 0.00248 | 0.00248 |
| 9 | 0.00093 | 0.00090 | 0.00091 | 0.00094 | 0.00091 | 0.00093 | 0.00089 |
| 10 | 0.00091 | 0.00088 | 0.00089 | 0.00091 | 0.00090 | 0.00089 | 0.00090 |
| 3 | 1 | 0.00421 | 0.00412 | 0.00408 | 0.00422 | 0.00425 | 0.00427 | 0.00415 |
| 2 | 0.00350 | 0.00384 | 0.00345 | 0.00386 | 0.00543 | 0.00371 | 0.00412 |
| 3 | 0.00418 | 0.00416 | 0.00420 | 0.00424 | 0.00432 | 0.00428 | 0.00426 |
| 4 | 0.00396 | 0.00433 | 0.00402 | 0.00417 | 0.00388 | 0.00424 | 0.00414 |
| 5 | 0.00387 | 0.00381 | 0.00382 | 0.00390 | 0.00381 | 0.00387 | 0.00384 |
| 6 | 0.00418 | 0.00429 | 0.00417 | 0.00438 | 0.00406 | 0.00418 | 0.00414 |
| 7 | 0.00338 | 0.00310 | 0.00302 | 0.00342 | 0.00356 | 0.00331 | 0.00358 |
| 8 | 0.00408 | 0.00404 | 0.00406 | 0.00405 | 0.00407 | 0.00407 | 0.00408 |
| 9 | 0.00416 | 0.00418 | 0.00415 | 0.00420 | 0.00422 | 0.00418 | 0.00417 |
| 10 | 0.00420 | 0.00415 | 0.00415 | 0.00414 | 0.00411 | 0.00414 | 0.00408 |
| 4 | 1 | 0.00821 | 0.00803 | 0.00812 | 0.00799 | 0.00825 | 0.00808 | 0.00804 |
| 2 | 0.00721 | 0.00753 | 0.00781 | 0.00644 | 0.00712 | 0.00650 | 0.00610 |
| 3 | 0.00818 | 0.00812 | 0.00804 | 0.00809 | 0.00803 | 0.00810 | 0.00801 |
| 4 | 0.00819 | 0.00820 | 0.00808 | 0.00794 | 0.00820 | 0.00813 | 0.00810 |
| 5 | 0.00793 | 0.00812 | 0.00802 | 0.00798 | 0.00793 | 0.00785 | 0.00790 |
| 6 | 0.00840 | 0.00843 | 0.00829 | 0.00876 | 0.00840 | 0.00860 | 0.00850 |
| 7 | 0.00654 | 0.00706 | 0.00700 | 0.00647 | 0.00710 | 0.00751 | 0.00758 |
| 8 | 0.00766 | 0.00769 | 0.00759 | 0.00762 | 0.00765 | 0.00764 | 0.00764 |
| 9 | 0.00812 | 0.00810 | 0.00809 | 0.00802 | 0.00812 | 0.00798 | 0.00796 |
| 10 | 0.00806 | 0.00806 | 0.00816 | 0.00801 | 0.00804 | 0.00799 | 0.00805 |
| 5 | 1 | 0.0109 | 0.0110 | 0.0111 | 0.0112 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0110 |
| 2 | 0.0095 | 0.0089 | 0.0075 | 0.0079 | 0.0089 | 0.0092 | 0.0078 |
| 3 | 0.0104 | 0.0108 | 0.0106 | 0.0107 | 0.0110 | 0.0109 | 0.0108 |
| 4 | 0.0110 | 0.0118 | 0.0105 | 0.0114 | 0.0121 | 0.0103 | 0.0109 |
| 5 | 0.0099 | 0.0098 | 0.0100 | 0.0099 | 0.0099 | 0.0098 | 0.0098 |
| 6 | 0.0113 | 0.0113 | 0.0109 | 0.0113 | 0.0109 | 0.0110 | 0.0114 |
| 7 | 0.0091 | 0.0092 | 0.0092 | 0.0094 | 0.0096 | 0.0093 | 0.0098 |
| 8 | 0.0090 | 0.0089 | 0.0090 | 0.0090 | 0.0089 | 0.0089 | 0.0089 |
| 9 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0109 | 0.0107 | 0.0108 |
| 10 | 0.0109 | 0.0110 | 0.0111 | 0.0111 | 0.0110 | 0.0112 | 0.0111 |