**粗银化学分析方法**

第2部分：钯含量的测定

火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（送审稿）

2023年7月

**粗银化学分析方法**

**第2部分：钯含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法**

编制说明

1. **工作简况**

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员（单位）

根据工业和信息化部办公厅关于印发“2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划”（工信厅科函〔2022〕94号）的文件精神，行业标准《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，项目计划编号：2022-0240T-YS，由北矿检测技术股份有限公司牵头起草，该标准计划完成年限2023年。

1.2 项目编制组单位变化情况

2022年7月18日～21日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在河南省洛阳市召开了《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准修订任务落实会，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。会议对本标准的起草工作进展进行说明，协助起草单位包括中金岭南韶关冶炼厂、铜陵有色金属集团控股有限公司、广州有色金属研究院、紫金铜业有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、水口山有色金属集团有限公司、云南铜业西南铜业分公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、郴州质检、大冶有色设计研究院、山西北方铜业有限公司、中船重工黄冈贵金属有限公司、桐柏鸿鑫新材料有限公司。

（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

标准主编单位北矿检测技术股份有限公司，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，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。

中金岭南韶关冶炼厂、铜陵有色金属集团控股有限公司、广州有色金属研究院、紫金铜业有限公司、水口山有色金属集团有限公司担任试验验证的一验工作。

云南铜业西南铜业分公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、郴州质检、大冶有色设计研究院、山西北方铜业有限公司、中船重工黄冈贵金属有限公司、担任试验验证的二验工作。

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 |
| 王皓莹、刘宇 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和各类报告、文本、材料的撰写工作 |
| 吴卓葵、杨建兵等 | 参与标准试验验证一验工作 |
| 周专 、 曾静等 | 参与标准试验验证二验工作 |

（三）主要工作过程

2022年7月18日～21日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在河南省洛阳市召开了《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准修订任务落实会。会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。会议对粗银化学分析方法中第2部分的修订工作进展进行说明，计划在11月前完成样品收集工作和方法草案及实验报告的完成，2023年4月前收到验证报告，6月预审，8月审定。

3.1 预研阶段

2020年开始，对粗银中钯的化学分析方法进行调研和文献检索，增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定Pd含量的方法，确定该方法测定范围由原标准100g/t~4000g/t扩展到20g/t~5000g/t。

3.2 立项阶段

2020年10月，北矿检测技术股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会重金属分会（SAC/TC243/SC2）提交行业标准《粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》项目建议书及标准立项报告等材料。

2022年5月13日，工业和信息化部印发“2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划”（工信厅科函〔2022〕94号），行业标准《粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》立项成功，完成年限为2023年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.3 起草阶段

2022年7月18日～21日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在河南省洛阳市召开了有色标准工作会议，来自北矿检测技术股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、铜陵有色金属集团控股有限公司、广州有色金属研究院、紫金铜业有限公司、水口山有色金属集团有限公司、云南铜业西南铜业分公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、郴州质检、大冶有色设计研究院、山西北方铜业有限公司、中船重工黄冈贵金属有限公司等单位参加了会议，会议对《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了任务落实。

2022年7月至8月，北矿检测技术股份有限公司接收任务后，组建《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准修订小组，主要由单位技术人员组成。标准修订小组对拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集和试验工作，讨论、策划试验方案后安排工作进度并实施，结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定吧含量原理以及试验结果，形成了标准草案。

2022年9月至11月，北矿检测技术股份有限公司根据标准草案，收集和制备了5个钯含量不同梯度的样品。

2022年12月至2023年4月，北矿检测技术股份有限公司进行条件试验论证，得到科学合理的试验条件。

2023年5月标准编制工作组撰写标准文本及试验报告形成讨论稿，并连同统一样品寄给各验证单位，开展验证试验。

2023年6月标准编制工作组陆续收到各验证单位发来的验证报告和反馈意见，对精密度试验数据进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿和编制说明，形成征求意见稿。

2023年7月25日~27日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在浙江宁波召开了《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准讨论会议，会议对标准文本和技术路线进行了讨论。

3.4 征求意见阶段

（1）第一次讨论：2022年7月18日～21日，全国有色金属标准化技术委员会在河南省洛阳市召开有色金属标准工作会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。2023年5月形成了讨论稿，在此之后各验证单位进行实验后，对本标准的主要修改意见如下：

1）“试验报告5.5工作曲线的绘制中的（3.11）表述有误，应该为（3.10）。（中国检验认证集团广西分公司、紫金铜业有限公司）”，采纳。

2）“试验报告5.4.2溶解部分中所用的器皿为30ml的瓷坩埚，试验过程反应剧烈，溶液会溅到杯壁从而造成结果偏低，建议更换为50ml烧杯。（中国检验认证集团广西分公司）”，不采纳。加入溶解金粒的混合酸很少，30mL瓷坩埚已满足体积要求。同时30mL瓷坩埚更贴近火试金日常应用。

3）“标准文本中的方法1中2.4.4.1 灰吹，所用的铅箔为5g与方法2中3.5.1灰吹所用的铅箔为15g，表述不一致。（中国检验认证集团广西分公司）”，不采纳。方法2与方法1的称样量不一致，在除杂能力上所用铅箔也不一致。试验报告有其中相应验证。

4）“向50mL容量瓶中加入0.5mL钯标准溶液（3.9），向100mL容量瓶中加入1.0mL钯标准溶液（3.9）。中钯标准溶液应该为钯标准贮存溶液。（紫金铜业有限公司）”，采纳。

5）“溶解部分中加10mL醋酸（3.4），（3.4）为冰乙酸（ρ1.42g/mL），建议用浓度为（1+3）乙酸清洗，与其他火试金标准保持一致。（中国检验认证集团广西分公司）”，采纳。已更正。“加10mL醋酸（3.8）于放置合粒的瓷坩埚中”。

6）““镁砂灰皿”灰皿的制法没必要在这说明，镁砂灰皿已经有了产品标准（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）”，不采纳。镁砂灰皿产品标准未完全普及，暂时不引入此标准。

7）““3.5.2溶解”中“转移至相应体积的容量瓶中”，建议在前面增加“不同含量的物料对应相应测定体积表”，方便操作。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）”，不采纳。虽然规定定容体积方法操作，也能更好的降低方法的重复性和再限行，但是同时规定后的定容体积使方法应用的灵活性降低，不贴近日常的实际工作。

8）“建议灰吹后与不灰吹直接溶解测定法做比较。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）”，不采纳。灰吹法能解决各种类型的粗银，包括包含各类金属和非金属杂质粗银。直接溶解法不能消除粗银中的共存金属，在测定时，大量的共存金属存在基体干扰风险。

9）“5.4.2中溶解后转移至相应体积的容量瓶中，在做样品之前不知道钯的含量，是不是加个预试验或者按照钯的不同品位进行划分。（大冶有色设计研究院）”，不采纳。样品含量预测，是检测过程中的共性问题，不在此做特别规定。

（2）第二次讨论：2023年7月25日~27日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在浙江宁波召开了本标准讨论会议，对本标准的主要修改意见如下：

1）试剂材料部分ρ1.42g/mL，改为ρ=1.42g/mL，采纳。

2）修改方法提要，使语言表达更明确，采纳。

3）对试剂材料部分“灰皿”建议引用产品标准《灰皿》标准号，不采纳，经咨询《灰皿》标准起草方，未有标准号发布，无法引用。

（2）发函征求意见阶段

2023年7月，本编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《粗银化学分析方法 第2部分：钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准征求意见稿进行意见征询。共发征求意见函10份，其中科研院所7份，占比70%，生产企业3份，占比30%，回函10份，回函有意见或建议的单位6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》。

**各验证单位对本标准的主要修改意见回复：**

3.5 审查阶段

3.6 报批阶段

二、标准编制原则

1．标准编写原则和编写格式

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足粗银中钯含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

主要技术路线：在国内银冶炼行业，循环经济逐渐发展壮大，含有钯的银冶炼原料比例逐年增加，同时原料中钯含量也逐步上升，使冶炼产物粗银中的钯含量范围在发生变化，粗银中钯的含量下限变的更小，而含量上限也变的更大，原标准方法中的原子吸收光谱法已经不能完全覆盖此检测范围，这也是此次标准方法修订的必要性。所以对原标准进行修订，在保留原子吸收光谱法的前提下，增加电感耦合等离子体原子发射光谱法。测定范围由原标准100g/t~4000g/t，扩展到20g/t~5000g/t，并确定方法的准确度及精密度，最终形成行业标准。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

对仪器工作条件的选择、测定介质及浓度的影响、测定基体的影响和基体中各共存离子的干扰情况进行试验，具体结果见试验报告（附件1）。

**1.干扰试验**

粗银的主体是银。灰吹后的银合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对钯有吸附作用，溶液残留的银离子对钯的测定是否有干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg， 200 mg，300mg，400mg，500mg的纯银金属各两份，分别置于100mL烧杯中。加入10mL硝酸（1+1），使银粒完全溶解，加入10mL盐酸，低温加热，摇散氯化银沉淀，蒸至2mL～3 mL。一份转移至50 mL容量瓶中，另一份转移至100 mL容量瓶中，向50mL容量瓶中加入0.5mL钯标准溶液（1000μg/mL），向100mL容量瓶中加入1.0mL钯标准溶液（1000μg/mL），以5%混合酸（盐酸与硝酸体积比3︰1）稀释至刻度，混匀。静置至溶液澄清，测定pd的浓度，结果见表2。

表2 测定基体的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 纯银（mg） | 0 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Pd检出量(mg/L，定容50mL) | 10.05 | 10.06 | 9.93 | 9.92 | 10.08 |
| 回收率（%） | 100.5 | 100.6 | 99.3 | 99.2 | 100.08 |
| Pd检出量(mg/L定容100mL) | 10.08 | 10.10 | 9.98 | 9.91 | 10.03 |
| 回收率（%） | 100.8 | 101.0 | 99.8 | 99.1 | 100.3 |

由表2的数据可以看出，200mg～500mg纯银基体对钯的测定没有影响。

 粗银经灰吹后，大部分贱金属杂质已被除去，得到的银合粒含有贵钯属元素和微量铅、铋、铜、碲。试验移取1mL钯标准溶液（1000μg/mL）于一组100mL容量瓶中，加入10mL混合酸(盐酸与硝酸体积比3︰1)，加入铅、铋、铜、碲和贵金属元素可能存在的量，用水稀释至刻度，混匀。考察共存元素对钯的测定干扰情况，结果见表3。

表3 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量（ug/mL） | Cu100 | Pb100 | Bi100 | Te100 | Au100 | Pt100 | Cu100、Pb100、Bi100、Te100、Au100、Pt100 |
| Pd检出量(mg/L) | 10.05 | 9.90 | 9.91 | 9.99 | 10.09 | 10.02 | 10.03 |
| 回收率（%） | 100.5 | 99.0 | 99.1 | 99.9 | 100.9 | 100.2 | 100.3 |

结果表明：理论最高含量的共存元素存在对钯的测定无影响。

**2.重复性及再现性**

粗银中钯量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》。重复性、再现性计算结果见表3。为了确定《粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》测定方法的重复性和再现性，16个实验室对5个粗银样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004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，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。粗银中钯含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程及结果见附件2。

表3 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pd/(g/t) | 38 | 89 | 753 | 1171 | 1791 | 4657 |
| r/(g/t) | 2 | 3 | 13 | 20 | 32 | 52 |
| R(g/t) | 4 | 5 | 23 | 46 | 57 | 78 |

**3.样品加标回收率**

选取试样，分别加入与样品等同及一倍的纯钯（*w*Au≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表4。

表4 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品/g | 样品含钯量/ug | 加入钯量/ug | 测得钯量/ug | 回收率% |
| 3# | 0.4038 | 119 | 150 | 268 | 99.3 |
| 0.4031 | 118 | 252 | 367 | 98.8 |
| 5# | 0.4034 | 313 | 305 | 614 | 98.7 |
| 0.4022 | 312 | 612 | 926 | 100.3 |

以上结果表明，该方法准确度较高。

四、标准中涉及到的专利

 本标准不涉及相关专利。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性简述

《粗银化学分析方法 第2部分 钯量的测定 火焰原子吸收光谱法》，由北矿检测技术股份有限公司在2014年前负责起草制定。为了使标准方法具有可用性，可推广性，在当时的技术条件下，选择了仪器价格低廉，工厂和科研及检测机构都比较普遍应用的原子吸收法。随着先进检测仪器技术的发展，更先进的电感耦合等离子体原子发射光谱仪已经和原子吸收光谱仪一样，普遍存在于工厂，科研及检测机构，而电感耦合等离子发射光谱法相比较于原子吸收光谱法有灵敏度高，范围宽，稳定性好的特点，高的灵敏度可以使方法具有更低的检测下限，而宽的检测范围，可以增加标准的检测上限。在国内银冶炼行业，循环经济逐渐发展壮大，含有钯的银冶炼原料比例逐年增加，同时原料中钯含量也逐步上升，使冶炼产物粗银中的钯含量范围在发生变化，粗银中钯的含量下限变的更小，而含量上限也变的更大，原标准方法中的原子吸收光谱法已经不能完全覆盖此检测范围，这也是此次标准方法修订的必要性。

（二）项目的可行性简述

北矿检测技术股份有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司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有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

本标准在起草、调研中得到了中金岭南韶关冶炼厂、铜陵有色金属集团控股有限公司、广州有色金属研究院、紫金铜业有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、水口山有色金属集团有限公司等企业的积极响应。

（三）要解决的主要问题

近年来，粗银中的钯含量范围下限变低，上限变高，原标准方法中的原子吸收光谱法已经不能完全覆盖此检测范围，因此在原子吸收光谱法的基础上增加原子发射光谱测定粗银的钯含量的检测分析方法，可为后续生产和市场交易提供依据。

（四）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

经查，目前在国内有色行业中钯量的测定多采用电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收光谱法，如《黑铜化学分析方法 第7部分：铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法》，《铜阳极泥化学分析方法 第3部分:铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法》，《尾气净化用金属载体催化剂中铂、钯和铑量的测定 火焰原子吸收光谱法》等，其所用的测定方法与本标准方法基本一致。《粗银化学分析方法》系列标准的编写符合GB/T 1.1-2020《标准化工作导则》的编制要求，技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

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

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

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

本标准为现有标准的修订，替代《粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

十二、其他应予说明的事项

本标准规定了粗银中钯量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为粗银中钯量的测定提供依据，有利于企业提高对粗银的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

《粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》标准编制组

2023.7

附件1：试验报告

附件2：数据处理汇总表

**附件1：试验报告**

粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱仪

（方法2）

一、实验部分

**1范围**

本文件规定了粗银中钯含量的测定方法。

本文件适用于粗银中钯含量的测定。测定范围为：20g/t~5000g/t。

**2方法提要**

采用火试金包铅灰吹法，分离粗银中的除贵金属外杂质，钯富集于合粒中。合粒经硝酸分解,氯化银沉淀分离银，在5%混合酸介质中使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测定试液中钯的质量浓度，计算钯含量。

**3 试剂和材料**

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。

3.1铅箔:纯铅(wPb≥99.99%)厚度约0.1mm。

3.2盐酸（ρ=1.19g/mL）。

3.3硝酸（ρ=1.42g/mL）。

3.4冰乙酸（ρ=1.05g/mL）。

3.5混合酸：盐酸（3.2）与硝酸（3.3）以体积比3︰1混合配制。

3.6稀混合酸（5+95）：取5份混合酸（3.5）与95份水混合配制。

3.7硝酸（1+7）。

3.8醋酸（1+3）。

3.9钯标准贮存溶液：称取0.1000g钯（wPd≥99.99%）于100mL烧杯中，加入20mL混合酸(3.5)，加热溶解后，加入5滴200g/L氯化钠溶液，于水浴上蒸至近干，加入20mL盐酸溶解，移入100mL容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000μg钯。

3.10钯标准溶液：移取10.00mL钯标准贮存溶液（3.9）于100mL容量瓶中，加10mL混合酸(3.5)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg钯。

**4 仪器设备**

4.1分析天平：感量0.1mg。

4.2试金电炉。

4.3灰皿机。

4.4镁砂灰皿：顶部内径约35mm，底部外径约40mm，高30cm，深约17mm。

制法：85份镁砂与15份水泥（重量比）混匀，加入适量的水搅拌匀，在灰皿机（4.3）上压制成型，阴干两个月后备用。

4.5瓷坩埚：容积为30mL。

4.6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——分辨率：200 nm时光学分辨率不大于 0.010 nm。

——仪器稳定性：用 1.00 μg/mL 的钯标准溶液测量11次其发射强度的相对标准偏差均不超过 2.0%。

——钯元素推荐的分析谱线为340.458nm。

 **5分析步骤**

5.1 试料

称取0.4g试样，精确至0.0001g。

5.2 平行试验

平行进行两次测定，取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1灰吹

试料(5.1)包裹于15.0g铅箔中，放入已在900℃试金炉中预热20min～30min的灰皿中，关闭炉门1 min～2min，待熔铅脱膜后半开炉门，同时控制炉温在880℃进行灰吹，当合粒出现光辉点，灰吹即告结束。取出冷却后，取出合粒置于瓷坩埚（4.5）中。

5.4.2溶解

加10mL醋酸（3.8）于放置合粒的瓷坩埚中，加热微沸后，用水洗净合粒、烘干，将合粒锤平成薄片，放于50mL烧杯中，加入约5mL硝酸（3.7），于电热板上加热，保持近沸，使银溶解。待反应停止后继续加热1min～2min，取下稍冷，加入2mL盐酸(3.2),加热微沸至小体积。冷却后，转移至相应体积的容量瓶中，以稀混合酸（3.6）稀释至刻度，混匀。

5.4.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定

于电感耦合等离子体发射光谱仪上，在仪器运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，用配制好的系列标准溶液(5.5)进行标准化或校准标准工作曲线，钯元素工作曲线相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制系列标准溶液进行标准化。

测定静置后的上清液（5.4.2)。仪器根据标准工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出钯含量。

5.5 工作曲线的绘制

移取0 mL、0.20 mL、0.50，1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL钯标准溶液（3.11），置于一组100mL容量瓶中，用稀混合酸（3.6）稀释至刻度，混匀。

在最佳仪器工作条件下，于选定的的波长处，测定钯元素的发射强度，减去标准系列溶液中“零”浓度溶液的强度，以钯元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

6 **分析结果的计算**

钯量以钯的质量分数*wPd*计，数值以g/t表示，按式（1）计算：

……………………………………………………（1）

式中：

*ρ*—— 自工作曲线上查得的测定溶液中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得空白溶液中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*——试液定容体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

 计算结果表示到整数位。

二、结果与讨论

1、灰吹除杂能力的验证

方法采用火试金包铅灰吹法，消除粗银中除贵金属外的其他金属元素。常见的粗银共存的元素有铅、铜、铋、碲等。为验证方法对其他共存元素的分离能力，称取0.4g纯银，分别加入0.1g铜，0.1g铋，0.1g碲，用15g铅皮包裹，形成多个预灰吹铅球，按照分析步骤进行灰吹，观察是否能正常进行灰吹，并将合粒按照分析步骤进行溶解，测定灰吹后银中残留的铅、铋、铜、碲量。其结果见表1

表1 方法除干扰能力验证表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 杂质元素 | 加入杂质量/g | 能否能正常灰吹 | 残留杂质元素/g | 除杂能力/% | 平均值/% |
| 铅 | 15 | 能 | 0 | 100.00,100.00,100.00 | 100.00 |
| 铜 | 0.1 | 0.0006 | 99.38,99.43,99.26 | 99.36 |
| 铋 | 0.1 | 0.0027 | 97.06,96.93,97.88 | 97.29 |
| 碲 | 0.1 | 0.0034 | 96.16,96.95,96.79 | 96.63 |

2 、仪器工作参数的选择

 本实验室使用的仪器设备型号为岛津9820见表1。

表2 ICP光谱测定参数

| 项目 | 参数 |
| --- | --- |
| 射频功率（W） | 1000 |
| 冷却气流量（L/min） | 14 |
| 护套气流量（L/min） | 0.2 |
| 雾化器气体流量（kPa） | 300 |
| 蠕动泵速（rpm） | 20 |
| 入射狭缝（μm） | 20 |
| 出射狭缝（μm） | 15 |
| 积分时间（s） | 3 |
| 测定模式 | 轴向观测 |

3 、仪器检出限和方法测定下限

将随同试样所做的空白溶液测定11次，以3倍标准偏差所对应的浓度，表示钯元素的检出限，以10倍标准偏差所对应的浓度，表示钯元素的测定下限。结果见表3。

表3 检出限和测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线（nm） | 浓度 | 检出限（μg /ml） | 测定下限（μg /ml） |
| Pd | 340.458 |  | 0.0024 | 0.008 |

4、测定介质及浓度的确定

移取1mL钯标准溶液（3.10）于100mL容量瓶中，改变其介质及浓度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及浓度对其测定的影响，结果见表4。

表4 测定介质及浓度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定介质 | 5%HCL | 10%HCL | 15%HCL | 5%混合酸 | 10%混合酸 | 15%混合酸 |
| Pd检出量（mg/L） | 9.95 | 9.93 | 9.90 | 10.05 | 10.10 | 9.93 |

由表4的数据可以看出，溶液5%～15%的盐酸介质及5%~15%的混合酸介质中对测定均无明显影响。但盐酸浓度升高，会增大样品溶液中氯化银沉淀的溶解，综合考虑，选定5%混合酸作为测定浓度。

5、 测定基体的影响

粗银的主体是银。灰吹后的银合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对钯有吸附作用，溶液残留的银离子对钯的测定是否有干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg， 200 mg，300mg，400mg，500mg的纯银金属各两份，分别置于100mL烧杯中。加入10mL硝酸（1+1），使银粒完全溶解，加入10mL盐酸（3.2），低温加热，摇散氯化银沉淀，蒸至2mL～3 mL。一份转移至50 mL容量瓶中，另一份转移至100 mL容量瓶中，向50mL容量瓶中加入0.5mL钯标准溶液（3.,9），向100mL容量瓶中加入1.0mL钯标准溶液（3.9），以稀混合酸（3.6）稀释至刻度，混匀。静置至溶液澄清，测定pd的浓度，结果见表5

表5 测定基体的影响

| 纯银（mg） | 0 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pd检出量(mg/L，定容50mL) | 10.05 | 10.06 | 9.93 | 9.92 | 10.08 |
| 回收率（%） | 100.5 | 100.6 | 99.3 | 99.2 | 100.08 |
| Pd检出量(mg/L定容100mL) | 10.08 | 10.10 | 9.98 | 9.91 | 10.03 |
| 回收率（%） | 100.8 | 101.0 | 99.8 | 99.1 | 100.3 |

由表5的数据可以看出，200mg～500mg纯银基体对钯的测定没有影响。

6、 共存元素干扰试验

 粗银经灰吹后，大部分贱金属杂质已被除去，得到的银合粒含有贵钯属元素和微量铅、铋、铜、碲。试验移取1mL钯标准溶液（3.9）于一组100mL容量瓶中，加入10mL混合酸(3.5)，加入铅、铋、铜、碲和贵金属元素可能存在的量，用水稀释至刻度，混匀。考察共存元素对钯的测定干扰情况，结果见表6。

表6 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量（ug/mL） | Cu100 | Pb100 | Bi100 | Te100 | Au100 | Pt100 | Cu100、Pb100、Bi100、Te100、Au100、Pt100 |
| Pd检出量(mg/L) | 10.05 | 9.90 | 9.91 | 9.99 | 10.09 | 10.02 | 10.03 |
| 回收率（%） | 100.5 | 99.0 | 99.1 | 99.9 | 100.9 | 100.2 | 100.3 |

结果表明：理论最高含量的共存元素对钯的测定无影响。

7、 灰吹过程钯的损失试验

称取一定量的钯粉和400mg纯银，用铅箔包裹，依试验方法进行灰吹，溶解合粒，溶液定容于100mL容量瓶中，测定结果见表7。

表7 灰吹回收试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入钯量/ug | 测得钯量/ug | 回收率% |
| 423 | 424 | 100.2 |
| 598 | 592 | 99.0 |
| 792 | 789 | 99.6 |

结果表明：灰吹过程钯几乎没有损失，灰皿无需再做补正。

8、加标回收试验

称取3号、5号样品，分别加入与样品等同及2倍的纯钯（*w*Au≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表8。

表8 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品/g | 样品含钯量/ug | 加入钯量/ug | 测得钯量/ug | 回收率% |
| 3# | 0.403675 | 305.1 | 307 | 607.9 | 98.63 |
| 0.410963 | 310.6 | 630 | 935.1 | 99.13 |
| 5# | 0.409512 | 736.9 | 747 | 1479.2 | 99.37 |
| 0.400192 | 720.1 | 1453 | 2168.3 | 99.67 |

1. 重复性

重复性试验结果见表9。

表9 重复性试验

| 样品 | 测得钯的质量分数/g/t | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1# | 37.8 | 38.8 | 38.0 | 41.1 | 39.2 | 1.046 | 2.667 |
| 38.8 | 40.0 | 38.1 | 40.5 |
| 39.1 | 38.9 | 40.2 | 39.5 |
| 2# | 88.4 | 88.4 | 88.5 | 89.0 | 88.0 | 0.834 | 0.947 |
| 87.3 | 86.0 | 89.1 | 87.5 |
| 87.8 | 88.1 | 88.3 | 88.0 |
| 3# | 755.1 | 757.3 | 748.5 | 762.3 | 755.9 | 4.181 | 0.553 |
| 750.5 | 752.9 | 760.3 | 759.1 |
| 760.5 | 754.1 | 754.9 | 755.0 |
| 4# | 1179.0 | 1187.2 | 1173.8 | 1189.3 | 1181.4 | 4.687 | 0.397 |
| 1185.2 | 1175.3 | 1179.5 | 1177.9 |
| 1181.6 | 1183.5 | 1179.9 | 1184.2 |
| 5# | 1794.3 | 1809.2 | 1787.3 | 1805.3 | 1799.5 | 6.917 | 0.384 |
| 1800.5 | 1796.2 | 1790.0 | 1802.9 |
| 1805.9 | 1799.2 | 1796.3 | 1807.1 |
| 6# | 4643.7 | 4620.0 | 4693.3 | 4672.1 | 4657.4 | 21.605 | 0.464 |
| 4655.7 | 4637.9 | 4651.5 | 4690.3 |
| 4644.1 | 4644.9 | 4666.2 | 4668.9 |

10、结论

 以上试验结果表明：采用火试金包铅灰吹法，分离粗银中除贵金属外杂质，钯富集于含银合粒中。合粒经硝酸溶解，氯化银沉淀分离银，在5%混合酸介质中，使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定钯的发射强度，计算钯含量，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在98.63％～99.67％之间，精密度好，适用于粗银中钯含量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

**附件2：数据处理**

**粗银化学分析方法 第2部分 钯含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱仪**

**（方法2）实验数据及处理**

1. **原始数据及检验（2023年共14家）**

| **实验室编号** | **实验室单位名称** |
| --- | --- |
| 1 | 北矿检测技术股份有限公司 |
| 2 | 紫金铜业有限公司 |
| 3 | 中金岭南韶关冶炼厂 |
| 4 | 广州省科学院工业分析检测中心 |
| 5 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 6 | 水口山有色金属集团有限公司 |
| 7 | 中船重工黄冈贵金属有限公司 |
| 8 | 大冶有色设计研究院 |
| 9 | 云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司 |
| 10 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 11 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 12 | 云南铜业股份有限公司 |
| 13 | 郴州市产商品质量监督检验所 |
| 14 | 山西北方铜业有限公司 |

1 数据及统计结果

* 1. 各实验室的实验数据

表1-1 数据及统计结果 （g/t）

| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1北矿检测技术股份有限公司 | 38 | 88 | 755 | 1179 | 1794 | 4644 |
| 39 | 88 | 757 | 1187 | 1809 | 4620 |
| 38 | 89 | 749 | 1174 | 1787 | 4693 |
| 41 | 89 | 762 | 1189 | 1805 | 4672 |
| 39 | 87 | 751 | 1185 | 1801 | 4656 |
| 40 | 86 | 753 | 1175 | 1796 | 4638 |
| 38 | 89 | 760 | 1180 | 1790 | 4652 |
| 41 | 88 | 759 | 1178 | 1803 | 4690 |
| 39 | 88 | 761 | 1182 | 1806 | 4644 |
| 39 | 88 | 754 | 1184 | 1799 | 4645 |
| 40 | 88 | 755 | 1180 | 1796 | 4666 |
| 40 | 88 | 755 | 1184 | 1807 | 4669 |
| 2紫金铜业有限公司 | 42 | 87 | 743 | 1154 | 1818 | 4642 |
| 40 | 88 | 748 | 1136 | 1824 | 4667 |
| 38 | 87 | 755 | 1166 | 1815 | 4689 |
| 40 | 88 | 745 | 1146 | 1812 | 4686 |
| 39 | 88 | 750 | 1138 | 1804 | 4688 |
| 41 | 85 | 743 | 1155 | 1811 | 4686 |
| 39 | 89 | 748 | 1162 | 1804 | 4676 |
| 41 | 88 | 744 | 1144 | 1800 | 4643 |
| 41 | 85 | 752 | 1162 | 1789 | 4659 |
| 39 | 88 | 755 | 1158 | 1800 | 4639 |
| 39 | 89 | 746 | 1164 | 1812 | 4636 |
| 40 | 88 | 743 | 1157 | 1788 | 4660 |
| 3中金岭南韶关冶炼厂 | 36 | 87 | 747 | 1156 | 1774\* | 4609\*\* |
| 36 | 86 | 749 | 1155 | 1776\* | 4656\*\* |
| 37 | 87 | 730 | 1138 | 1773\* | 4685\*\* |
| 35 | 89 | 738 | 1141 | 1770\* | 4706\*\* |
| 36 | 87 | 737 | 1160 | 1799\* | 4623\*\* |
| 36 | 91 | 737 | 1155 | 1756\* | 4645\*\* |
| 37 | 88 | 745 | 1144 | 1766\* | 4613\*\* |
| 37 | 87 | 750 | 1149 | 1789\* | 4685\*\* |
| 36 | 87 | 749 | 1162 | 1795\* | 4695\*\* |
| 37 | 88 | 741 | 1159 | 1806\* | 4671\*\* |
| 37 | 86 | 740 | 1163 | 1811\* | 4623\*\* |
| 4广州省科学院工业分析检测中心 | 36 | 87 | 756 | 1180 | 1803\* | 4652\*\* |
| 35 | 88 | 747 | 1158 | 1793\* | 4571\*\* |
| 35 | 89 | 750 | 1154 | 1779\* | 4596\*\* |
| 36 | 90 | 748 | 1154 | 1785\* | 4656\*\* |
| 37 | 88 | 757 | 1145 | 1791\* | 4662\*\* |
| 36 | 87 | 757 | 1144 | 1745\* | 4579\*\* |
| 36 | 88 | 746 | 1156 | 1757\* | 4612\*\* |
| 36 | 89 | 747 | 1174 | 1780\* | 4667\*\* |
| 37 | 89 | 751 | 1162 | 1779\* | 4668\*\* |
| 37 | 90 | 761 | 1166 | 1767\* | 4654\*\* |
| 37 | 89 | 760 | 1179 | 1789\* | 4653\*\* |
| 37 | 88 | 757 | 1149 | 1805\* | 4667\*\* |
| 5铜陵有色金属集团控股有限公司 | 39 | 87 | 747 | 1165 | 1775 | 4624 |
| 38 | 89 | 758 | 1168 | 1790 | 4621 |
| 39 | 88 | 760 | 1178 | 1780 | 4630 |
| 40 | 90 | 748 | 1173 | 1778 | 4615 |
| 37 | 90 | 768 | 1181 | 1776 | 4574 |
| 38 | 87 | 766 | 1178 | 1789 | 4602 |
| 37 | 91 | 752 | 1163 | 1788 | 4625 |
| 39 | 88 | 761 | 1161 | 1769 | 4633 |
|  | 38 | 88 | 759 | 1154 | 1780 | 4644 |
| 6水口山有色金属集团有限公司 | 37 | 90 | 750 | 1163 | 1769 | 4623 |
| 35 | 93 | 752 | 1175 | 1778 | 4633 |
| 36 | 92 | 761 | 1180 | 1792 | 4661 |
| 36 | 93 | 764 | 1166 | 1791 | 4683 |
| 37 | 90 | 760 | 1177 | 1773 | 4609 |
| 36 | 92 | 755 | 1171 | 1779 | 4665 |
| 39 | 92 | 752 | 1168 | 1788 | 4677 |
| 38 | 92 | 752 | 1167 | 1775 | 4616 |
| 7中船重工黄冈贵金属有限公司 | 38 | 88 | 752 | 1169 | 1784 | 4638 |
| 38 | 89 | 753 | 1167 | 1789 | 4643 |
| 39 | 89 | 750 | 1167 | 1787 | 4638 |
| 38 | 89 | 752 | 1167 | 1795 | 4641 |
| 39 | 89 | 750 | 1165 | 1790 | 4646 |
| 38 | 89 | 752 | 1165 | 1796 | 4636 |
| 38 | 89 | 750 | 1170 | 1790 | 4648 |
| 39 | 89 | 753 | 1168 | 1803 | 4647 |
| 38 | 89 | 751 | 1162 | 1796 | 4642 |
| 38 | 89 | 750 | 1174 | 1791 | 4640 |
| 39 | 89 | 751 | 1170 | 1796 | 4634 |
| 38 | 89 | 752 | 1164 | 1791 | 4643 |
| 8大冶有色设计研究院 | 42 | 90 | 779 | 1225 | 1815 | 4646 |
| 39 | 91 | 772 | 1209 | 1798 | 4625 |
| 40 | 89 | 758 | 1220 | 1810 | 4715 |
| 41 | 91 | 769 | 1211 | 1788 | 4654 |
| 40 | 89 | 765 | 1206 | 1796 | 4665 |
| 40 | 92 | 775 | 1196 | 1785 | 4658 |
| 40 | 88 | 768 | 1204 | 1777 | 4664 |
| 9云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司 | 39 | 88 | 758 | 1183 | 1793 |  4564\*\* |
| 39 | 88 | 759 | 1186 | 1802 | 4655 |
| 39 | 89 | 763 | 1180 | 1790 | 4638 |
| 40 | 88 | 758 | 1186 | 1796 | 4651 |
| 39 | 88 | 763 | 1181 | 1790 | 4684 |
| 39 | 88 | 756 | 1183 | 1798 | 4647 |
| 39 | 88 | 751 | 1184 | 1787 | 4657 |
| 39 | 87 | 757 | 1187 | 1801 | 4645 |
| 39 | 89 | 752 | 1176 | 1790 | 4635 |
| 40 | 87 | 754 | 1187 | 1806 | 4664 |
| 39 | 89 | 752 | 1185 | 1787 | 4673 |
| 10中国检验认证集团广西有限公司 | 38 | 86 | 738 | 1150 | 1744\* | 4529\*\* |
| 39 | 90 | 741 | 1163 | 1766\* | 4621\*\* |
| 38 | 90 | 758 | 1147 | 1750\* | 4556\*\* |
| 39 | 91 | 743 | 1143 | 1731\* | 4528\*\* |
| 39 | 89 | 738 | 1137 | 1742\* | 4549\*\* |
| 39 | 89 | 745 | 1142 | 1755\* | 4564\*\* |
| 39 | 88 | 744 | 1151 | 1758\* | 4570\*\* |
| 39 | 89 | 744 | 1138 | 1743\* | 4600\*\* |
| 39 | 90 | 745 | 1150 | 1750\* | 4579\*\* |
| 39 | 88 | 753 | 1155 | 1756\* | 4599\*\* |
| 38 | 89 | 748 | 1147 | 1744\* | 4560\*\* |
| 11山东恒邦冶炼股份有限公司 | 39 | 88 | 748 | 1172 | 1826 | 4623 |
| 38 | 89 | 747 | 1167 | 1816 | 4657 |
| 37 | 88 | 747 | 1165 | 1781 | 4632 |
| 37 | 88 | 746 | 1162 | 1820 | 4631 |
| 39 | 87 | 745 | 1159 | 1793 | 4651 |
| 39 | 88 | 743 | 1167 | 1800 | 4638 |
| 37 | 89 | 746 | 1162 | 1792 | 4650 |
| 39 | 88 | 747 | 1167 | 1811 | 4639 |
| 39 | 88 | 746 | 1167 | 1809 | 4630 |
| 39 | 89 | 746 | 1166 | 1804 | 4632 |
| 38 | 88 | 744 | 1165 | 1790 | 4642 |
| 12云南铜业西南铜业分公司 | 38 | 92 | 758 | 1178 | 1806 | 4699 |
| 38 | 89 | 759 | 1174 | 1797 | 4713 |
| 39 | 90 | 755 | 1192 | 1797 | 4709 |
| 38 | 92 | 759 | 1183 | 1795 | 4696 |
| 39 | 91 | 767 | 1178 | 1802 | 4720 |
| 38 | 90 | 761 | 1188 | 1808 | 4689 |
| 39 | 90 | 762 | 1173 | 1792 | 4725 |
| 13郴州质检 | 38 | 93 | 769 | 1180 | 1842 | 4651 |
| 38 | 93 | 770 | 1183 | 1826 | 4679 |
| 38 | 91 | 765 | 1178 | 1814 | 4685 |
| 39 | 91 | 763 | 1176 | 1806 | 4649 |
| 39 | 90 | 759 | 1178 | 1818 | 4661 |
| 38 | 90 | 761 | 1182 | 1816 | 4676 |
| 39 | 91 | 764 | 1180 | 1820 | 4654 |
| 14山西北方铜业有限公司 | 38 | 85\* | 755 | 1176 | 1825\*\* | 4643 |
| 39 | 84\* | 748 | 1173 | 1824\*\* | 4644 |
| 38 | 84\* | 753 | 1174 | 1863\*\* | 4658 |
| 40 | 90\* | 749 | 1170 | 1842\*\* | 4661 |
| 39 | 91\* | 759 | 1170 | 1864\*\* | 4671 |
| 39 | 84\* | 753 | 1165 | 1816\*\* | 4678 |
| 37 | 87\* | 754 | 1162 | 1824\*\* | 4683 |
| 36 | 86\* | 750 | 1164 | 1882\*\* | 4646 |
| 38 | 85\* | 749 | 1172 | 1864\*\* | 4682 |
| 39 | 85\* | 748 | 1177 | 1828\*\* | 4691 |
| 39 | 85\* | 751 | 1175 | 1846\*\* | 4671 |

1.2异常值判定

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=12,a=0.05,l临界值2.412,a=0.01,临界值2.636，保留岐离值，（表1-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表1-1中用“\*\*”标出）。以下检验离群值均在表1-1中用“\*\*”标出，岐离值均在表1-1中用“\*”标出，保留岐离值，舍弃离群值。经检验在水平6中，实验室9（云南黄金）最小值为岐离值（用双星号\*\*标出），予以舍弃。

1.2.1曼德尔h-k检验

对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表1-2、表1-3.

表1-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1北矿检测 | 0.75 | -0.49 | 0.33 | 0.72 | 0.21 | 0.29 |
| 2紫金铜业 | 1.35 | -0.66 | -0.38 | -0.65 | 0.53 | 0.51 |
| 3中金岭南 | -1.69 | -0.52 | -0.77 | -0.68 | -0.54 | 0.22 |
| 4广州院 | 1.70 | -0.15 | -0.02 | -0.40 | -0.64 | -0.39 |
| 5铜陵有色 | 0.02 | -0.07 | 0.28 | -0.04 | -0.67 | -0.98 |
| 6水口山 | -1.19 | 1.45 | 0.15 | 0.03 | -0.66 | -0.09 |
| 7中船重工 | 0.02 | 0.05 | -0.14 | -0.11 | -0.12 | -0.24 |
| 8大冶有色 | 1.68 | 0.57 | 1.07 | 1.57 | 0.03 | 0.41 |
| 9云南黄金 | 0.72 | -0.43 | 0.21 | 0.52 | -0.02 | 0.21 |
| 10中检广西 | 0.31 | 0.02 | -0.56 | -0.89 | -2.13 | -2.62 |
| 11山东恒邦 | -0.11 | -0.39 | -0.50 | -0.19 | 0.41 | -0.33 |
| 12西南铜业 | 0.03 | 0.79 | 0.12 | 0.02 | 0.21 | 1.91 |
| 13郴州质检 | -0.07 | 1.22 | 0.73 | 0.37 | 1.17 | 0.53 |
| 14北方铜业 | -0.12 | -1.41 | 0.12 | 0.02 | 2.23 | 0.57 |

查表可知，当p=14,显著性水平为1%时h=2.30，显著性水平5%时，h=1.85。从表1-2可看出水平5实验室10（中检广西）的测定结果为岐离值，（用单星号\*标出），予以保留；水平5实验室14（北方铜业）的测定结果为岐离值，（用单星号\*标出），予以保留；水平6实验室10（中检广西）的测定结果为离群值（用单星号\*\*标出），予以舍弃。

表1-3 曼德尔k统计量的值

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1北矿检测 | 1.28 | 0.67 | 0.84 | 0.66 | 0.57 | 1.00 |
| 2紫金铜业 | 1.41 | 0.89 | 0.61 | 0.57 | 0.90 | 0.96 |
| 3中金岭南 | 0.77 | 1.00 | 0.86 | 0.49 | 1.46 | 1.63 |
| 4 广州院 | 0.95 | 0.66 | 0.74 | 0.68 | 1.45 | 1.69 |
| 5铜陵有色 | 1.22 | 0.93 | 1.00 | 0.51 | 0.58 | 0.95 |
| 6 水口山 | 1.40 | 0.63 | 0.70 | 0.33 | 0.71 | 1.35 |
| 7中船重工 | 0.60 | 0.19 | 0.16 | 0.18 | 0.42 | 0.20 |
| 8大冶有色 | 0.98 | 0.90 | 0.93 | 0.55 | 1.11 | 1.28 |
| 9云南黄金 | 0.55 | 0.49 | 0.55 | 0.19 | 0.51 | 0.70 |
| 10中检广西 | 0.56 | 0.82 | 0.81 | 0.42 | 0.79 | 0 |
| 11山东恒邦 | 0.97 | 0.28 | 0.19 | 0.20 | 1.15 | 0.49 |
| 12西南铜业 | 0.49 | 0.78 | 0.46 | 0.28 | 0.47 | 0.61 |
| 13郴州质检 | 0.64 | 0.74 | 0.53 | 0.13 | 0.94 | 0.69 |
| 14北方铜业 | 1.37 | 1.58 | 0.47 | 0.29 | 1.80 | 0.79 |

查表可知，当p=14,显著性水平为1%时k=1.63，显著性水平5%时，k=1.43。当p=13,显著性水平为1%时k=1.63，显著性水平5%时，k=1.43。从表1-3可看出，水平2实验室14（北方铜业）测定结果为岐离值（用单星号\*标出），予以保留；水平5实验室3和4（中金岭南和广州院）的测定结果为岐离值（用单星号\*标出），予以保留；实验室14（北方铜业）测定结果为为离群值（用双星号\*\*标出），予以舍弃；水平6实验室3和4（中金岭南和广州院）的测定结果为为离群值（用双星号\*\*标出），予以舍弃。

1.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=14，此时柯克伦检验5%临界值为0.232，1%临界值为0.274。C临界值采用n=6，p=13，此时柯克伦检验5%临界值为0.243，1%临界值为0.291。当n=6，p=12， 1%临界值0.310；5%临界值0.262；当n=6，p=11， 1%临界值0.332；5%临界值0.281；检验结果表明：水平2实验室14（北方铜业）为岐离值（用单星号\*标出）。

表1-4柯克伦检验结果

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 1.05 | 0.84 | 4.18 | 4.69 | 6.92 | 21.60 |
| 2紫金铜业 | 1.16 | 1.35 | 4.52 | 10.18 | 11.02 | 20.66 |
| 3中金岭南 | 0.63 | 1.52 | 6.38 | 8.81 | 17.80 | - |
| 4 广州院 | 0.78 | 1.00 | 5.44 | 12.17 | 17.74 | - |
| 5铜陵有色 | 1.00 | 1.41 | 7.37 | 9.11 | 7.14 | 20.42 |
| 6 水口山 | 1.15 | 0.96 | 5.20 | 5.94 | 8.67 | 28.99 |
| 7中船重工 | 0.49 | 0.29 | 1.15 | 3.21 | 5.09 | 4.38 |
| 8大冶有色 | 0.80 | 1.37 | 6.84 | 9.79 | 13.62 | 27.60 |
| 9云南黄金 | 0.45 | 0.75 | 4.08 | 3.31 | 6.27 | 15.14 |
| 10中检广西 | 0.46 | 1.24 | 6.01 | 7.55 | 9.60 | - |
| 11山东恒邦 | 0.80 | 0.43 | 1.41 | 3.56 | 14.06 | 10.57 |
| 12西南铜业 | 0.40 | 1.19 | 3.38 | 5.04 | 5.79 | 13.19 |
| 13郴州质检 | 0.52 | 1.13 | 3.91 | 2.32 | 11.47 | 14.78 |
| 14北方铜业 | 1.12 | 2.41 | 3.44 | 5.08 | - | 16.92 |
| 标准偏差最大值Smax | 1.15 | 2.41 | 7.37 | 12.17 | 17.80 | 28.99 |
| Smax平方 | 1.34 | 5.80 | 54.25 | 148.15 | 316.75 | 840.41 |
| 各实验室偏差平方和 | 9.37 | 21.49 | 330.96 | 712.85 | 1632.52 | 3951.84 |
| 柯克伦检验C值 | 0.143 | 0.270 | 0.164 | 0.207 | 0.194 | 0.213 |

1.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，表1-5一个离群观测值检验结果各实验室单元均值无异常值。

表1-5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 | 水平6 |
| 均值最大值Max | 40.4 | 91.8 | 769.4 | 1210.0 | 1820.3 | 4707.1 |
| 均值最小值Min | 36.2 | 85.9 | 742.0 | 1147.5 | 1748.9 | 4618.7 |
| Gmax | 1.682 | 1.759 | 2.157 | 2.503 | 1.678 | 1.519 |
| Gmin | 1.701 | 1.711 | 1.548 | 1.481 | 2.450 | 1.617 |
| p=14时，a=1%时，G=2.755；a=5%时，G=2.507；p=13时，a=1%时，G=2.699；a=5%时，G=2.466； p=12时，a=1%时G=2.636；a=5%时，G=2.412；p=11时， a=1%时，G=2.564；a=5%时，G=2.355 |

1.2.4精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1-6。

表1-6 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| T1 | 5436.55 | 12579 | 106863 | 165938 | 234569 | 498059 |
| T2 | 208345 | 1114541 | 80427175 | 193938578 | 420054866 | 2318385204 |
| T3 | 142 | 142 | 142 | 142 | 131 | 107 |
| T4 | 1496 | 1496 | 1496 | 1496 | 1375 | 1089 |
| T5 | 87.4 | 193.67 | 2896.66 | 6141.71 | 14777 | 32341 |
| sr2 | 0.6828 | 1.513 | 22.63 | 47.98 | 125.23 | 340.43 |
| sL2 | 1.4829 | 2.060 | 45.35 | 213.18 | 283.89 | 420.48 |
| sR2 | 3.7187 | 3.573 | 67.98 | 261.16 | 409.12 | 760.91 |
| sr | 0.83 | 1.23 | 4.76 | 6.93 | 11.19 | 18.45 |
| sR | 1.47 | 1.89 | 8.25 | 16.16 | 20.23 | 27.58 |
| 平均值 | 38 | 89 | 753 | 1171 | 1791 | 4657 |
| r | 2 | 3 | 13 | 20 | 32 | 52 |
| R | 4 | 5 | 23 | 46 | 57 | 78 |