粗硒化学分析方法

第5部分：铂、钯含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

**编制说明**

（送审稿）

**主编单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂**

**2023年9月**

粗硒化学分析方法

第5部分：铂和钯含量的测定 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

根据工信厅科函【2022】94号文件精神，全国有色金属标准化技术委员会于2022年7月22日于河南洛阳召开有色金属标准工作会议，会议确定了《粗硒化学分析方法 第5部分：铂和钯含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的制定工作由深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂负责起草，落实了验证单位及各项工作时间进度要求(会议纪要见有色标秘【2022】46号），该项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：（工信厅科函【2022】94号（2022-0444T-YS），项目周期为24个月，项目计划完成年限为 2024 年。

二）试验方法概述

2.1 项目的必要性简述

《粗硒化学分析方法 第5部分：铂和钯含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》是配套粗硒的产品标准而起草的产品分析检测标准。

铂、钯是贵金属。钯元素钯是航天、航空、航海、兵器和核能等高科技领域以及汽车制造业不可缺少的关键材料，钯是汽车排气系统机外净化装置催化转化器的关键成分，能将有毒气体CO\CO2转化为危害较轻的物质。随着环保意识的增强，国际国内对钯的需求有增无减，导致钯的市场价格已高于金的价格。

铂兼具工业金属和贵金属双重身份，不仅是首饰的原料和投资品，也是燃料电池的心脏。燃料电池汽车将成为新能源汽车的重要构成，因此推长了铂的需求增长。

粗硒一般是从有色金属冶金行业中富集而成的物料，特别是铜冶炼是主要的硒元素的来源途径，而贵金属金、铂、钯往往是一起和铜矿伴生的元素，特别是铜冶炼行业使用的阳极泥往往含有较高含量的贵金属及硒、碲稀散元素。粗硒是硒及硒化合物的生产原料，硒是一种稀散金属，全球市场上流通和使用的硒主要由铜、铅、锌等冶金工业中将硒作为伴生元素富集加工而得来的。国内硒的产量占有全世界较大的份额。

硒从有色金属冶金的矿成品原料中伴生的稀散的硒元素到单质硒再到纯度较高的硒或硒的化合物，需要有一个富集的过程。在富集成粗硒的过程中，铂钯等贵金属也逐步累积，粗硒中铂、钯含量范围达范围：0.0005%～0.03%，因此粗硒中的铂钯具有较高的提炼价值。其铂钯含量就成了买卖双方关注的焦点。因此准确分析粗硒中铂钯的含量显得尤为重要。

经标准查新，现有的YS/T1154-2016《粗硒》已配套制定的分析检测方法标准有《粗硒化学分析方法》3个部分行业标准，3个部分别是硒、金、银的测定方法。无铂钯分析方法。

目前，粗硒中铂钯分析，各企业采用各自的企业标准，有的参考阳极泥分析方法、有的参考铅冶炼分银渣的分析方法……方法不统一，导致贸易时有纷争。

综上所述，因此亟待建立粗硒中铂钯的含量测定方法，来指导生产和规范贸易。

2.2 项目的可行性简述

该方法作为企业标准 已应用多年年，对复杂物料较适用。电感耦合等离子体原子发射光谱法已广泛应用于其他物料。本方法作为企业标准方法已经应用实施多年了，较成熟。

2.3 标准的适用范围

本方法适用于含有铂、钯元素的粗硒物料，测定范围为：铂0.00020%～0.0550%，钯：0.00020%～0.1200%。

2.4 拟要解决的主要问题

目前，粗硒中铂钯分析，各企业采用各自的企业标准，有的参考阳极泥分析方法、有的参考铅冶炼分银渣的分析方法……方法不统一，导致贸易时有纷争。综上所述，因此亟待建立粗硒中铂钯的含量测定方法，来指导生产和规范贸易。

2.5 国内外标准情况

粗硒中的铂、钯检测方法现还没有国家标准或行业标准予以规定，国外也无此类标准方法。现国内外一般的粗硒中铂、钯分析方法主要ICP仪器检测方法、AAS仪器检测方法。

本标准是与粗硒的产品标准配套的检测分析标准，该方法的建立，填补了粗硒标准化检测分析的空白，可达到国际、国内先进水平。

完善粗硒标准标准体系，规范行业的检测方法，促进行业的科技进步，使我国全面提升粗硒加工水平、加快产品结构调整和技术进步有着更大的发展。

三）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

3.1 主要参加单位情况

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂拥有国家级技术中心，设立了“博士后科研工作站”、“院士工作站”。公司为国家高新技术企业，拥有享受国务院特殊津贴的专家共19人。多年来，公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。目前，持有自行研究开发所获得的专利近两百项，其中有效发明专利48项。拥有世界先进、国内首创的大规模锌氧压浸出生产线，对我国铅锌冶炼生产工艺的改造和技术提升具有示范性的推动作用。

中心实验室配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、、X射线荧光光谱仪、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。具有优良的科研传统和较强的研究能力，开发的分析方法上百种，主编过多项国家标准和行业标准。

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 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 |  |  |
| 3 | 江西铜业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 4 | 广东先导稀材股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 广东省科学院分析测试中心 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 国标(北京）检验认证有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 大冶有色设计研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 昆明冶金研究院有限责任公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 11 | 北矿检测技术有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 山东中金岭南铜业公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 紫金铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 15 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 中国有色桂林矿产地质院研究有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 山西北方铜业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 防城港市东途矿产检测有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 20 | 金隆铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 21 | 郴州质量监督检测所 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 22 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 23 | 广西南丹南方金属有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 24 | 辽宁中科力勒检测技术服务有限公司 |  |  |

3.3、主要工作过程

**3.3.1 预研阶段**

2020年1月-2020年12月，起草单位对《粗硒中铂和钯含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的含量范围及各企业所用方法以电话和书面问卷进行了全面调研，确定了含量范围和初步方案，经过为期近1年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

**3.3.2 立项阶段**

2021年4月全国有色金属标准化技术委员会在 召开了项目论证，该项目的论证结论：亟待建立粗硒中铂和钯含量的测定方法，来指导生产和规范贸易。2021年，全国有色金属标准化技术委员会向工信厅提出了立项申请，2022年，工信厅下发计划（工信厅科函【2022】94号（2022-0444T-YS）），项目周期为24个月，项目计划完成年限为 2024 年。

**3.3.3 任务落实及起草阶段**

2022年7月，有色金属标准工作会议对标准计划《粗硒中铂和钯含量的测定》进行任务落实。会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准制定项目的进度安排和分工。样品由江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司等单位提供。由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、负责制备、准备（包括均匀性、粒度等），提供了5个水平试验样品。

深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂在接到任务后立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，包括溶样酸用量的考察、酸度的影响、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2023年2月将完成的试验报告发至各验证单位，各单位开始验证工作，在此期间起草单位根据各单位反馈情况，不断优化试验，确定了最终试验报告和方法文本。

**3.3.4 征求意见阶段**

1）预审会：2023年6月25-28 日全国有色金属标准化技术委员会在沈阳 召开会议《粗硒中铂和钯含量的测定 》标准第一次会议。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了系列标准研究的后续工作。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司 、中色桂林地质研究院、广西分析测试研究中心、紫金铜业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、北矿检测技术有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、云南云铜锌业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司等30多家企事业单位，70多名专家代表参加了会议，对标准提出了如下意见，

1. 发函征求意见：共发征求意见函18份，其中用户单位9份，占比50%；科研院所3份，占比17%；经销商0份，占比0%；检验院所6份，占比34%；大专院校0份，占比0%；回函18份，回函有意见或建议的单位14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》，详细内容见《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

2023年9月25日~28日，全国有色金属标准化技术委员会在重庆召开了粗硒系列标准审定会，山东环保股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、云南华联锌铟股份有限公司质检中心、广东省科学院工业分析检测中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、酒泉钢铁（集团）有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、山西北方铜业股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、浙江华友钴业股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业股份有限公司、水口山有色金属有限责任公司、中余山有色金属集团有限公司、广西华锡矿业有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、昆明冶金研究所院、广东先导稀材股份有限公司、紫金矿业集团、黑龙江紫金铜业有限公司、云锡研发中心、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、济源市万洋冶炼集团有限公司、云南锡业锡化工材料有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限公司、云南驰宏锌锗股份有限公司、中铝沈阳有色金属加工有限公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、安徽国家钢铅锌及制品质量中心等40多家单位的68名代表出席了会议。会议对对该标准送审稿制定原则、适用范围、试验方法、标准方法文本格式、标准水平进行了审定，并对标准的文字结构、相关技术内容逐条逐句的进行了讨论和审议，形成会议纪要，主要内容如下，

**具体内容见审定会会议纪要**。

**2）委员审查阶段：**

2024年x月x日，全国有色金属标准化技术委员会在XXX召开了全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会年会。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员大会应到会委员共计 64 名，实际到会委员 \* 名。与会委员对该标准制修订程序、征求意见的过程、以及技术内容的确定等多方面进行了审查。

与会 \* 名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查。

**3.6 报批阶段**

标准编制组按照审查意见对标准文本进一步完善后，于 2024年\*\*月最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》，提交到有色标委会秘书处。

## 标准编制原则

符合性：本标准严格根据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；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

适用性和先进性：根据国际标准，确定测定方法及测定范围，提高本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好的满足行业对镍合金中钒含量的分析测试要求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、标准主要内容的确定依据

## 1.1样品溶解、测定下限及称样量的确定依据

## 1）溶解试样

粗硒中主元素硒和次量元素碲溶于王水，铂钯则需王水才能溶解完全，因此方案选择15mL王水溶解样品。考虑到1g样品定容100ml容量瓶，样品的盐浓度达10mg/mL，为避免盐浓度过大，导致测定不稳定，试验选择加入10mL高氯酸冒烟或者硫酸冒烟，除去大量的硒基体（H2SeO3的沸点为260℃，高氯酸冒烟温度为210℃左右，硫酸冒烟温度为330℃左右）

**表1 样品溶解方式及现象**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品溶解方案 | | 实验现象 | 样品中残余的硒/g | 测得结果 | | |
| Pt | Pd | |
| 2#（加了2.5%的粗碲样品)  碲含量1.59% | 15mL王水 | | 样品溶解清，少量黑色不溶物趴杯壁上 | 0.95 | 21.6 | 700.6 | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（1次）冒烟至残留0.5～1mL体积 | | 样品溶解清 | 0.1-0.25 | 24.8 | 705.3 | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（2次） | 冒烟至近干，无流动液体 | 样品略浑 | 0.02-0.1 | 23.9 | 714.6 | |
| 15mL王水+10mL高氯酸+0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.05-0.2 | 22.9 | 709.8 | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品略浑 | 0.005-0.1 | 23.4 | 721.3 | |
| 15mL王水 +0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.005-0.5 | 25.4 | 711.4 | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品略浑 | 0.005-0.1 | 23.5 | 715.6 | |
| 1#（实际样品，含碲0.1%） | 15mL王水 | | 样品溶解清，少量黑色不溶物趴杯壁上 | 0.92-0.95 | 1.3 | **25.8** | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（1次）冒烟至残留0.5～1mL体积 | | 样品溶解清 | 0.12～0.25g | 1.3 | **26.3** | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（2次） | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.19～0.21g | 1.3 | **27.4** | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.05 | 1.5 | **28.3** | |
| 15mL王水+10mL高氯酸+0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.06～0.10 | 1.6 | **28.6** | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.04 | 1.4 | **28.7** | |
| 15mL王水 +0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.08～0.11 | 1.6 | **27.9** | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.06 | 1.5 | **28.3** | |
| 试验用7#（实际样品+7%粗碲样品，含碲约5.9%）  没寄 | 15mL王水 | | 样品溶解清，少量黑色不溶物趴杯壁上 | 0.92-0.95 | 92.5 | / | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（1次）冒烟至残留0.5～1mL体积 | | 样品溶解清 | 0.12～0.25g | 90.9 | / | |
| 15mL王水+10mL高氯酸（2次） | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.19～0.21g | 92.5 | / | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶液略浑 | 0.02～0.05 | 89.8 | / | |
| 15mL王水+10mL高氯酸+0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.06～0.10 | 91.6 | / | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶液略浑 | 0.02～0.04 | 90.7 | / | |
| 15mL王水 +0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.08～0.11 | 92.6 | / | |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶液略浑 | 0.02～0.06 | 90.1 | / | |
| 3#（实际样品，含碲约3.5%） | 15mL王水 | | 样品溶解清，少量黑色不溶物趴杯壁上 | 0.92-0.95 | 70.3 | / |
| 15mL王水+10mL高氯酸（1次）冒烟至残留0.5～1mL体积 | | 样品溶解清 | 0.12～0.25g | 73.6 | / |
| 15mL王水+10mL高氯酸（2次） | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.19～0.21g | 74.1 | / |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.05 | 74.8 | / |
| 15mL王水+10mL高氯酸+0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.06～0.10 | 73.9 | / |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.04 | 74.3 | / |
| 15mL王水 +0.5mL硫酸 | 冒烟至残留0.5～1mL体积 | 样品溶解清 | 0.08～0.11 | 72.6 | / |
| 冒烟至近干，无流动液体 | 样品溶解清 | 0.02～0.06 | 73.5 | / |

结论：大部分样品用王水能溶解清亮，部分样品会有少量不溶物趴杯壁，需多次王水冲洗才能溶入溶液中，耗时较长，且硒基本上没有挥发。用王水+高氯酸能将黑色不溶物很快溶解，且硒基体挥发较快，保留0.5mL体积左右时，1g粗硒样品最高残余硒基体0.25g,冒烟至干则残余硒基体低至0.005g，但是个别配制的样品（含碲高）会出现浑浊现象，但不影响测定结果。王水+高氯酸+硫酸冒烟，现象一致。考虑到ICP测定贵金属，尽量少引入硫酸根离子， 因此试验选择15mL王水+10mL高氯酸（1次）冒烟至残留体积0.5mL左右。

2）测定下限的确定依据

根据调研结果，各生产单位的粗硒中铂钯含量，范围较宽： 铂0.0001%～0.05%，钯：0.0001%～0.1200%。为了确保分析方法的适用性，本文件结合实际样品含量，调研了22家单位仪器的检出限见下表： 表2 检出限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位编号 | 使用仪器及型号 | 仪器在不同波长（nm)处的检出限/ug/mL | | | | |
| Pt /265.945 | Pt /299.797 | Pd/340.458 | Pd/360.955 | 其他波长/pt/214.423 |
| 1 | 斯派克 | 0.0094 | 0.015 | 0.004 | 0.011 | 0.0029 |
| 2 | 斯派克 | 0.0087 | 0.011 | 0.0025 | 0.0097 | 0.0023 |
| 3 | Agilent-5800 |  | 0.0565 | 0.0086 | 0.0188 | 0.0044 |
| 4 | 赛默飞：ICAP 7400 | 0.0094 | 0.031 | 0.0045 | 0.0073 | 0.0016 |
| 5 |  | 0.0063 | 0.011 | 0.003 | 0.0042 | 1 |
| 6 | JY UMTIMA 2 | 0.0072 | 0.014 | 0.0023 | 0.0052 | 0.0033 |
| 7 |  | 0.006 | 0.014 | 0.00088 | 0.0029 | 0.0013 |
| 8 |  |  |  |  |  |  |
| 9 | 赛默飞：ICAP 7000 | 0.0058 |  | 0.0092 | 0.0078 |  |
| 10 |  | 0.0027 | 0.0065 | 0.0008 | 0.0018 |  |
| 11 |  |  |  | 0.009 |  | 0.013 |
| 12 | 赛默飞：ICAP 7000 | 0.0456 |  | 0.0138 |  | 0.0230 |
| 13 | 美国赛默飞:iCAP7400 | 0.0053 | \_\_\_ | 0.0018 | 0.0029 | 0.0006 |
| 14 | 安捷伦：5800 | 0.0066 |  | 0.0012 | 0.0018 | 0.0021 |
| 15 | 美国赛默飞:ICAP 6300 | 0.015 | 0.014 | 0.012 | 0.013 | 0.0037 |
| 16 |  | 0.0063 | 0.005 | 0.0034 | 0.0064 |  |
| 17 |  |  |  |  |  |  |
| 18 | 赛默飞：ICAP 6300 | 0.0069 | \_\_\_ | 0.0025 | 0.0031 | 0.0026 |
| 19 | 赛默飞：ICAP PRO Xr | 0.0047 |  | 0.0016 |  |  |
| 20 | 美国利曼：Prodijy | 0.0401 | 0.1295 | 0.0094 | 0.0221 | 0.0112 |
| 21 | 赛默飞icap6300 | 0.009 |  | 0.0024 | 0.0057 |  |
| 22 |  | 0.028 | 0.052 | 0.006 |  |  |
| 23 | 赛默飞：ICAP 7400 | 0.0086 | 0.021 | 0.0031 | 0.0069 |  |

将各家仪器的测定下限按高低顺序排列见下表3

表3 按本方法在不同波长（nm)处的测定下限(ppm)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定下限(ppm) | Pt /265.945 | Pt /299.797 | Pd/340.458 | Pd/360.955 | 其他波长/pt/214.423 |
| 1 | 15.20 | 43.17 | 4.60 | 7.37 | 3.73 |
| 2 | 13.37 | 18.83 | 4.00 | 6.27 | 1.47 |
| 3 | 9.33 | 17.33 | 3.13 | 4.33 | 1.23 |
| 4 | 5.00 | 10.33 | 3.07 | 3.67 | 0.97 |
| 5 | 3.13 | 7.00 | 3.00 | 3.23 | 0.77 |
| 6 | 3.13 | 5.00 | 2.87 | 2.60 | 0.00 |
| 7 | 3.00 | 4.67 | 2.00 | 2.43 | 0.53 |
| 8 | 2.90 | 4.67 | 1.50 | 2.30 | 0.00 |
| 9 | 2.87 | 4.67 | 1.33 | 2.13 | 0.00 |
| 10 | 2.40 | 3.67 | 1.13 | 1.90 | 0.00 |
| 11 | 2.30 | 3.67 | 1.03 | 1.73 | 1.10 |
| 12 | 2.20 | 2.17 | 1.00 | 1.40 | 0.00 |
| 13 | 2.10 | 1.67 | 0.83 | 1.03 | 0.87 |
| 14 | 2.10 | 0.00 | 0.83 | 0.97 | 0.43 |
| 15 | 2.00 | 0.00 | 0.80 | 0.97 | 0.20 |
| 16 | 1.93 | 0.00 | 0.77 | 0.60 | 0.00 |
| 17 | 1.77 | 0.00 | 0.60 | 0.60 | 0.70 |
| 18 | 1.57 | 0.00 | 0.53 | 0.00 | 0.00 |
| 19 | 0.90 | 0.00 | 0.40 | 0.00 | 4.33 |
| 20 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 0.00 | 7.67 |
| 21 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 0.00 |
| 22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 23 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

由表3可知，1克样品定容100mL,有一半以上的仪器应用本方法时，测定下限在Pt /265.945 能达2.5ppm，在pt/214.423能基本都达2.0ppm.钯在Pd/340.458处有17家能达到2.0ppm，因此本方法铂钯的测定下限定为0.0002%，如果仪器的灵敏度不能满足测定下限，可将样品溶液定容为50ml 容量瓶。

**3 称样量的确定依据**

**样品按照本方法分别进行了称样量试验，试验结果见下表4**

表4 称样量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量 | 0.2g | 0.3g | 0.5 | 1.0 |
| 3# | 铂测定值/g/T | 71.9 | 69.2 | 73.2 | 71.3 |
| 溶解现象 | 溶解快速，清亮 | 溶解快速，清亮 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮 |
| 6# | 钯测定值/g/T | 1043.6 | 1067.2 | 1083.6 | 1063.6 |
| 溶解现象 | 溶解快速，清亮 | 溶解稍慢，清亮 | 溶解缓慢，用酸量多，少许浑浊 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮 |

由称样量试验可知样品的均匀性较好。在试验中，称样量在0.2~1.0g之间，结果都满意。为了满足方法的适用范围，统一重量为1.0g。

## **2 仪器工作条件的选择的依据**

2.1仪器及工作条件

型电感耦合等离子体发射光谱仪(斯派克）。

工作条件：分析功率为1.3 kW，辅助气流量为0.2L/min，载气流量为0.55L/min，冷却气流量为15 L/min，样品提升量为1.5 mL/min；径向观测；峰面积积分；预燃时间为35 s，积分时间为5s，

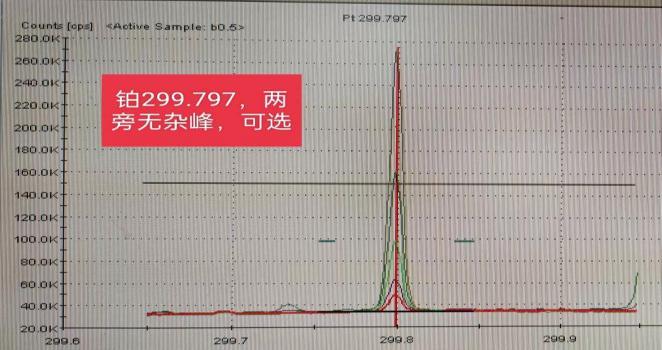
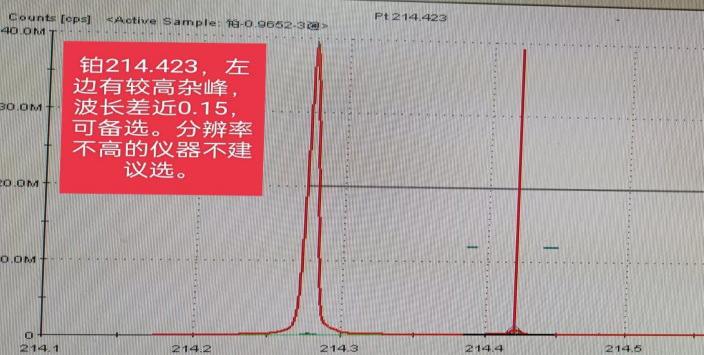
|  |  |
| --- | --- |
| Pt | Pd |
| Pt 265.945/299.797 | 340.458/360.955 |

## **2.2 仪器工作条件**

本方法采用轴向观测，保持观测高度为线圈上方 15mm和泵提升速度为1.5mL/min不变，通过铂钯标准级差溶液做工作曲线，改变分析功率（1.1～1.3 kw)、辅助气流量（0．15～0．3L/min）、载气流量（0.7～0.9L/min），观测在铂钯元素分析线的波长处，考察上述参数的变化，对样品测定的质量浓度值影响情况。结果表明：改变上述参数对铂钯质量浓度值测定影响不大但是改变载气流量时雾化器实际压力变化很大。所以选择仪器最佳工器工作条件如下：分析功率为1.3kw，辅 助气流量为0.2L/min，载气流量为0.8L/min。

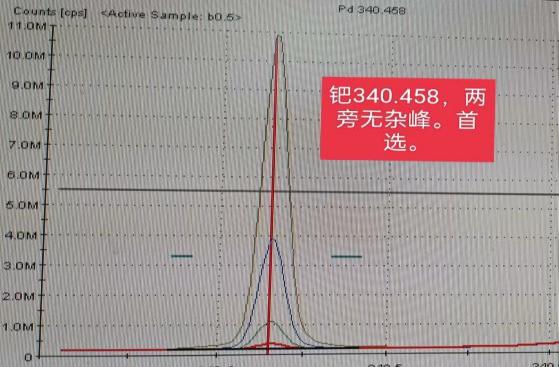
## **2.3 分析线选择 的确定依据**

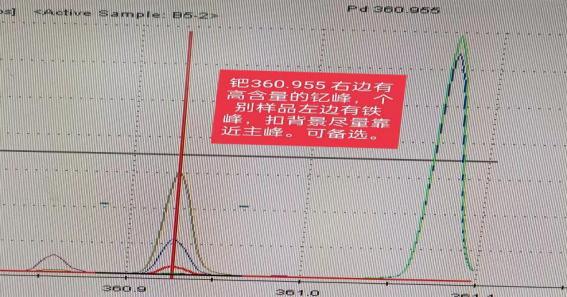
试验考察了基体及其他杂质元素对待测元素铂钯的干扰，配制:铂钯0.5ug/mL+硒基体0+Y 5ug/mL、铂钯2.5ug/mL+硒基体0mg/mL+Y 0ug/mL、铂钯10ug/mL+硒基体20mg/mL+Y 5ug/mL的标准溶液及2个典型的粗硒样品。在铂钯较灵敏的各分析线处对上述溶液进行测定，铂测定结果列于图1。

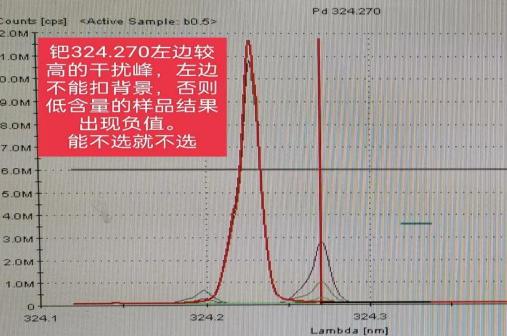
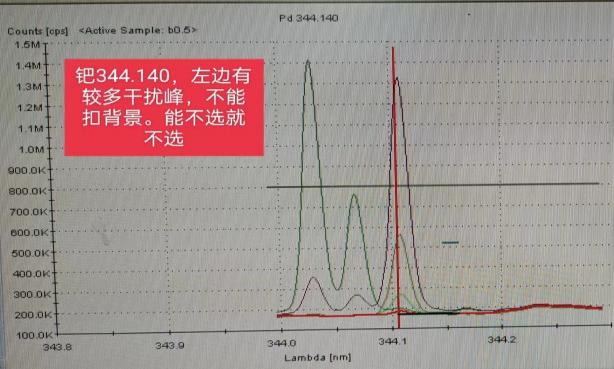


Pt214.423nm处，灵敏度最高，左边有较高的杂峰，仪器分辨率达0.02nm不受影响，可考虑备选，最后由杂质干扰试验确定是否可选；Pt265.945nm处，灵敏度稍低，周边完全无杂峰，可选； Pt299.797nm灵敏度稍低，周边完全无杂峰，但是空白较高，也可考虑备选。

**钯的测定结果见图2：**







Pd340.458nm，灵敏度最高，周边无杂峰，首选；

Pd360.955nm处，右边有较高的氯（360.972nm）峰，理论上可分辨,左边部分样品的Cr(360.948nm)高，存在干扰峰，扣背景宜靠近主峰，否则结果偏高。

Pd 229.651nm处，虽然灵敏度可达要求，但是附近有Ni229.655nm,仪器无法分辨，不可用。

综上所述：

1）、本试验铂元素测定：选择Pt265.945nm或Pt299.797nm，当样品中碲含量低于5mg/mL时，也可选Pt214.423nm（后续干扰试验可知，碲含量高时，在Pt214.423nm干扰低含量铂的测定）。钯元素测定：Pd340.458nm或Pd360.955nm分析线测定。

**注：1、各家可根据自家仪器选择合适的分析线。基本原则：灵敏度高，干扰少。**

2）、溶液的配制原则，标准溶液要有高、中、低浓度，基体要有最高浓度的，又有0基体，考虑到后续方案用了钇内标，需有钇内标和无钇内标对照及选典型实际样品。

## **3 基体干扰及杂质干扰**

粗硒的主要元素为硒（80%-99%），其次含有少量的碲（最高达15%），SO42-（最高11%），其他杂质铜（1%），铁0.3%，银0.3%，铅0.1%，金<0.05%,铝<0.01%,砷<0.02%,铋<0.01%，锑<0.01%，硅<0.01%，锡<0.005%。

## **3.1 硒基体干扰及内标校正**

分别配制铂钯为0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.40 μg/mL的标准溶液4份，加入不同浓度的硒基体，测定结果如表2（各测定值减去各自空白，都与0硒基体的标准溶液比较）

表4 不同浓度基体对铂钯不同分析线测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准浓度/μg/mL | 测定元素及波长 | 待测元素的回收率% | | | | |
| 硒基体0mg/mL | 硒基体3mg/mL | 硒基体5mg/mL | 硒基10mg/mL | 硒基20mg/mL |
| 0.05 | Pt214.423 | 100 | 100 | 100 | 99 | 81 |
| Pt299.797 | 100 | 97 | 95 | 100 | 91 |
| Pt265.945 | 100 | 100 | 98 | 98 | 95 |
| Pd340.458 | 100 | 104 | 106 | 109 | 111 |
| Pd360.955 | 100 | 94 | 105 | 105 | 103 |
| **同步得钇标的回收率（%）** | | **100** | **100** | **105** | **103** | **98** |
| 0.10 | Pt214.423 | 100 | 100 | 101 | 100 | 95 |
| Pt299.797 | 100 | 96 | 102 | 99 | 96 |
| Pt265.945 | 100 | 102 | 101 | 104 | 103 |
| Pd340.458 | 1.00 | 103 | 104 | 105 | 110 |
| Pd360.955 | 1.00 | 102 | 104 | 105 | 106 |
| 同步得钇标的回收率（%） | | 100% | 102 | 100 | 102 | 103 |
| 0.4 | Pt214.423 | 100 | 100 | 101 | 102 | 103 |
| Pt299.797 | 100 | 100 | 101 | 102 | 104 |
| Pt265.945 | 100 | 99 | 101 | 102 | 103 |
| Pd340.458 | 100 | 103 | 105 | 106 | 107 |
| Pd360.955 | 100 | 102 | 105 | 105 | 106 |
| 同步测得钇内标的回收率 | | 100 | 100 | 98 | 100 | 102 |
| **结论：考虑±5%的误差，硒基体浓度低于**5mg/mL**，铂钯回收率正常，10～**20mg/mL的硒基体会使低含量钯的回收率略偏高。本实验选择高氯酸冒烟至湿盐状（0.5mL体积左右），硒基体浓度普遍低于3mg/mL，不影响铂钯的测定。**同步加入的钇内标并不能校正高含量硒基体对钯的干扰。** | | | | | | |

## **3.2 碲的干扰**

分别配制铂钯为0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.4 μg/mL的标准溶液4份，加入不同浓度的碲，测定结果如表3（各测定值减去各自空白，都与0碲基体的标准溶液比较）

表5 碲基体干扰

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液浓度/μg/mL | 测定元素及波长 | 待测元素的回收率 | | | |  |
| 碲基体0mg/mL | 碲基体0.5mg/mL | 碲基体1mg/mL | 碲基体1.5mg/mL | 碲基体1.5mg/mL+硒基体10mg/mL |
| 0.050 | Pt214.423 | 100 | 63 | 64/57 | 66/52 | 56/64 |
| Pt299.797 | 100 | 99/96 | 98/97 | 98/99 | 99/97 |
| Pt265.945 | 100 | 102/97 | 102/99 | 100 | 97/103 |
| Pd340.458 | 100 | 99/102 | 105/104 | 105/101 | 102 |
| Pd360.955 | 1.00 | 97/101 | 103/101 | 91/98 | 111 |
| **同步得钇标的回收率（%）** | | **100%** | **101%** | **100%** | **102%** | **103** |
| **结论：碲基体在Pt214.423处，会使极低含量铂回收率偏低，其他选择的铂钯分析线处回收正常。同步加入的钇内标并不能校正碲的干扰。** | | | | | | |
| 0.10 | Pt214.423 | 100 | 84 | 83 | 79 | 81 |
| Pt299.797 | 100 | 100 | 105 | 100 | 98 |
| Pt265.945 | 100 | 97 | 106 | 101 | 102 |
| Pd340.458 | 100 | 101 | 109 | 104 | 105 |
| Pd360.955 | 100 | 101 | 102 | 104 | 104 |
| 同步测得钇内标的回收率 | | 100 | 101 | 104 | 101 |  |
| **结论：碲基体在Pt214.423处，会使极低含量铂回收率偏低，其他选择的铂钯分析线处回收正常。同步加入的钇内标并不能校正碲的干扰。** | | | | | | |
| 0.40 | Pt214.423 | 100 | 92 | 93 | 90 | 98 |
| Pt299.797 | 100 | 109 | 106 | 107 | 103 |
| Pt265.945 | 100 | 100 | 101 | 101 | 104 |
| Pd340.458 | 100 | 105 | 106 | 106 | **107** |
| Pd360.955 | 100 | 105 | 105 | 106 | **109** |
| 同步测得钇内标的回收率 | | 100 | 103 | 102 | 102 | 102 |
| **结论：碲基体在Pt214.423处，会使低含量铂回收率偏低一点点，其他选择的铂钯分析线处回收正常。碲含量过高，使钯的结果略偏高。同步加入的钇内标并不能校正碲的干扰** | | | | | | |

**结论：**1、当样品中无碲时，低含量铂（低于0.1 μg/mL）测定可以选择Pt214.423，此分析线处铂灵敏度最高。样品中含碲达5%时，建议选择Pt265.945。当样品中铂含量达0.4 μg/mL，铂三条线都可选。

**本文推荐选择Pt265.945nm。**

**2、常用内标钇元素不能校正高含量基体的干扰，本文通过高氯酸冒烟驱赶大部分硒基体，少量硒基体存在不干扰测定。试验选择不加内标。**

## **3.3 硫酸根的干扰**

除主基体硒、碲外，其他杂质最高为硫酸根，按1g样品最高含15%的硫酸根计，约等于0.083 mL浓硫酸（98%），分别配制铂钯为0.05 μg/mL、0.10 μg/mL、0.40 μg/mL的标准溶液4份，加入不同体积的硫酸，测定结果如表6 （各测定值减去各自空白，都与0 mL硫酸的标准溶液比较）

表6 硫酸根的干扰

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液浓度/μg/mL | 测定元素及波长 | 待测元素的回收率% | | |
| 硫酸加入量0mL | 硫酸加入量0.2mL | 硫酸加入量0.5mL |
| 0.050 | Pt214.423 | 100 | 102 | 98 |
| Pt299.797 | 100 | 103 | 96 |
| Pt265.945 | 100 | 102 | 101 |
| Pd340.458 | 100 | 110 | 112 |
| Pd360.955 | 100 | 104 | 107 |
| 同步测得钇内标的回收率（%） | | 100% | 100% | 102% |
| 0.10 | Pt214.423 | 100 | 100 | 98 |
| Pt299.797 | 100 | 102 | 102 |
| Pt265.945 | 100 | 101 | 97 |
| Pd340.458 | 100 | 102 | 104 |
| Pd360.955 | 100 | 101 | 103 |
| 同步测得钇内标的回收率 | | 100% | 103% | 102% |
| 0.40 | Pt214.423 | 100 | 103 | 99 |
| Pt299.797 | 100 | 102 | 103 |
| Pt265.945 | 100 | 99 | 104 |
| Pd340.458 | 100 | 109 | 108 |
| Pd360.955 | 100 | 99 | 102 |
| 同步测得钇内标的回收率 | | 100% | 103% | 103% |

## **由表6可知，少量硫酸根不干扰铂钯的测定。**

## **3.4 其他杂质的干扰**

1克样品中最高含杂质离子为： 10mg铜，3mg铁，3mg银，1mg铅，0.5mg金,0.1mg铝%,0.2mg砷,0.1mg铋,0.1mg锑，0.1mg硅，0.05mg锡。

**表7 其他杂质元素对铂钯的干扰测定**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 杂质元素 | 100mL容量瓶中杂质元素加入量/**mg** | Pt265.945 回收率% | | Pd340.458回收率% | |
| 0.05ug/mL | 5.0ug/mL | 0.05ug/mL | 10.0ug/mL |
| 铜 | **10mg** | 109.3 | 103.7 | 103.0 | 104.8 |
| 银 | **3mg** | 103.4 | 101.8 | 104.5 | 103.9 |
| 铅 | 1**mg** | 102.5 | 100.9 | 105.9 | 101.6 |
| 金 | 0.5 | 102.9 | 100.6 | 101.1 | 102.6 |
| 铝 | 0.1 | 100.1 | 102.6 | 102.6 | 103.2 |
| 砷 | 0.2 | 100.6 | 103.2 | 102.9 | 101.3 |
| 铋 | 0.1 | 100.9 | 101.5 | 102.4 | 102.8 |
| 锑 | 0.1 | 100.6 | 99.8 | 103.5 | 101.9 |
| 硅 | 0.1 | 99.8 | 99.7 | 101.9 | 101.6 |
| 锡 | 0.1 | 99.9 | 100.9 | 100.5 | 100.6 |
| 砷 | 0.2 | 100.6 | 100.7 | 101.8 | 103.2 |
| 铁 | 3 |  |  |  |  |
| 上述离子混合加入 | | 103.2 | 100.9 | 104.1 | 102.3 |

由表7可知，其他少量杂质离子不干扰测定。

## **3.5 酸度选择的依据**

酸的引入会使分析试液的提升速率和测定元素的谱线强度发生变化，从而影响测定结果。试验考察了5%、10%、15%和20%的盐酸和王水浓度对测定元素的影响，测定结果见表8。由表8可知，盐酸介质和王水介质的测定值接近，考虑到部分样品蒸至近干后，溶解铂钯盐类宜用王水，因此测定介质选用王水。

5%王水酸度的测定值最大，随着酸度的增大，铂钯元素的测定值也略微偏低，10%～15%王水对铂钯元素测定影响不大，为了保证标准溶液储存时间长一些，本实验选择10%王水为标准溶液和样品溶液介质。

表8 测定介质及介质酸度试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素浓度/μg/mL | 元素波长 | 测定介质 | 介质酸度（体积比）/ % | | | |
| 5 | 10 | 15 | 20 |
| 0.10 | Pt265.945 | 盐酸 | 2269 | 2202 | 2178 | 2039 |
| 王水 | 2203 | 2156 | 2032 | 2008 |
| Pd340.458 | 盐酸 | 40434 | 41551 | 41936 | 41663 |
| 王水 | 43159 | 42254 | 43177 | 42883 |
| 1.0 | Pt265.945 | 盐酸 | 24863 | 21793 | 21687 | 20687 |
| 王水 | 24542 | 22958 | 21445 | 20082 |
| Pd340.458 | 盐酸 | 416434 | 401551 | 401936 | 406663 |
| 王水 | 422159 | 412254 | 410177 | 407883 |

**3.6 背景干扰更正**

光谱仪有自动背景校正功能用合成样或试样进样做光谱图，参照计算机屏幕上所显示的每条谱线子陈列图及标识的谱线，背景与校正后的强度值，在谱线峰两侧选择背景扣除的最低值波长位置，并输入计算机分析时自动进行背景校正。

**3.7 校准曲线和检出限**

按照仪器设定的工作条件对标准级差溶液系列进行测定，以待测元素铂的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制校准曲线，线性范围、线性回归方程和相关系数见表9。在仪器最佳条工作件下对空白溶液连续测定11次，以3倍标准偏差计算铂钯的检出限，以10倍标准偏差计算铂钯的测定下限（按本方法1g定容100mL容量瓶，换算到百分含量），结果列于表9。

表9 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素/波长/nm | 线性回归方程 | 相关系数 | 检出限/μg/mL | 方法的测定下限%（1g/100mL容量瓶） |
| Pt214.423 | Y=80431X-1251 | 0.999999 | 0.0029 | 0.000096%（0.96ppm） |
| Pt 299.797 | Y=23352X-161 | 0.99995 | 0.015 | 0.00050%（5.0ppm） |
| Pt 265.945 | Y=21816X-424 | 0.99993 | 0.0094 | 0.00031%（3.1ppm） |
| Pd 340.458 | Y=360920X+158 | 0.99999 | 0.0040 | 0.00013%（1.3ppm） |
| Pd 360.955 | Y=76037X+996 | 0.99998 | 0.011 | 0.00038%（3.8ppm） |

**3.8 加标回收试验**

通过加标回收来验证方法的准确度。称取 样品4份，按照实验方法处理后定容100mL，1份为本底值，其余3份加入不同质量浓度铂钯元素，结果列于表10，从表10计算得到的加标回收率为98.8%～102%。

表10加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Pt | | | | Pd | | | |
| 本底值 | 加入量/ug | 回收量/ug | 回收率/% | 本底值 | 加入量/ug | 回收量/ug | 回收率/% |
| 1# | 1.6 | 50.0 | 50.99 | 98.8 | 25.8 | 50.0 | 76.8 | 102 |
| 1.6 | 100.0 | 101.2 | 99.6 | 25.8 | 100.0 | 124.8 | 99 |
| 1.6 | 200.0 | 202.8 | 100.6 | 25.8 | 200.0 | 226.3 | 100.25 |
| 4# | 20.5 | 50.0 | 71.2 | 101.4 | 292.3 | 100.0 | 392.9 | 100.6 |
| 20.5 | 100.0 | 120.1 | 99.6 | 292.3 | 200.0 | 491.8 | 99.75 |
| 20.5 | 200.0 | 220.3 | 99.9 | 292.3 | 400.0 | 691.5 | 99.8 |

**3.9 精密度试验(验证单位的精密度数据，铂、钯分开报，小数点保留位数按下表）**

平行称取样品各7-11份，按照实验方法处理后测定Pt、Pd的质量分数%，并进行精密度统计，结果列于表11，从表11得出：精密度结果为1.29～0.565%。

表11 精密度试验结果(*n*=7) %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素/波长 | （Pt）测定值*w*/% | | | | | | | 平均值 | RSD |
| 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 |  |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00048 | 0.00049 | 0.00048 | 0.00047 | 0.00048 | 0.0005 | 0.00048 | 0.00048 |  |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 | 0.00259 |  |
| 4#（粗硒-3#） | 0.012 | 0.0121 | 0.0123 | 0.0124 | 0.0118 | 0.0119 | 0.0124 | 0.01213 |  |
| 5#（粗硒-4#） | 0.027 | 0.0273 | 0.0269 | 0.0268 | 0.0264 | 0.0271 | 0.0279 | 0.02706 |  |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0538 | 0.0528 | 0.0534 | 0.0537 | 0.0527 | 0.0532 | 0.0521 | 0.05310 |  |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素/波长 | 测定值（Pd）*w*/% | | | | | | | 平均值(*n*=7) | RSD |
| 1#（） |  |  |  |  |  |  |  | 0.00 02x |  |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0027 | 0.00270 |  |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0131 | 0.0133 | 0.0135 | 0.0128 | 0.0129 | 0.0136 | 0.0135 | 0.01324 |  |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0276 | 0.0265 | 0.0271 | 0.0264 | 0.0268 | 0.0259 | 0.0263 | 0.02666 |  |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0723 | 0.0723 | 0.0736 | 0.0746 | 0.0738 | 0.0735 | 0.0743 | 0.07349 |  |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1086 | 0.1076 | 0.1096 | 0.1088 | 0.1086 | 0.1097 | 0.1102 | 0.10901 |  |

**4 结论**

本文采用王水加高氯酸溶解样品，建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法准确快速测定粗硒中铂钯含量的方法。对测定谱线，基体影响，仪器最佳测定条件等进行优化选择，提高了方法准确度和精密度。本方法测定范围为：0.0005%~0.05%，加标回收率为：98.8%～102%，相对标准偏差<1%。方法准确、快速、简便。用于实际样品分析，结果满意。

**5、 R、r确定的依据见附件1 精密度数据处理情况表**

**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。

## 标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

铂、钯是贵金属。钯元素钯是航天、航空、航海、兵器和核能等高科技领域以及汽车制造业不可缺少的关键材料，钯是汽车排气系统机外净化装置催化转化器的关键成分，能将有毒气体CO\CO2转化为危害较轻的物质。随着环保意识的增强，国际国内对钯的需求有增无减，导致钯的市场价格已高于金的价格。

铂兼具工业金属和贵金属双重身份，不仅是首饰的原料和投资品，也是燃料电池的心脏。燃料电池汽车将成为新能源汽车的重要构成，因此推长了铂的需求增长。

粗硒一般是从有色金属冶金行业中富集而成的物料，特别是铜冶炼是主要的硒元素的来源途径，而贵金属金、铂、钯往往是一起和铜矿伴生的元素，特别是铜冶炼行业使用的阳极泥往往含有较高含量的贵金属及硒、碲稀散元素。粗硒是硒及硒化合物的生产原料，硒是一种稀散金属，全球市场上流通和使用的硒主要由铜、铅、锌等冶金工业中将硒作为伴生元素富集加工而得来的。国内硒的产量占有全世界较大的份额。

硒从有色金属冶金的矿成品原料中伴生的稀散的硒元素到单质硒再到纯度较高的硒或硒的化合物，需要有一个富集的过程。在富集成粗硒的过程中，铂钯等贵金属也逐步累积，粗硒中铂、钯含量范围达范围：0.0005%～0.03%，因此粗硒中的铂钯具有较高的提炼价值。其铂钯含量就成了买卖双方关注的焦点。因此准确分析粗硒中铂钯的含量显得尤为重要。

5.2 标准预期的作用和效益

本标准充分考虑了目前国内粗硒生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后，将在国内形成对粗硒中铂钯化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国硒产业的发展发挥着十分重要的作用。

## 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

1）本方法铂钯测定改变了传统方法即贵金属就用火试金富集的方法，采用加大称样量，冒烟除去硒基体，达到富集铂钯的效果，既简化了操作难度，缩短了分析流程，又避免使用氧化铅试剂及减少其他试剂用量，对环境友好，保护人体健康。

2）与时俱进，应用了灵敏度高，线性范围广的电感耦合等离子体原子发射光谱法。

3）针对贵重金属，采用称重法定容，比体积法定容更精准。有利于贸易结算更公平公正。

## 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于镍合金化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。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行业标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向硒研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

## 十一、废止现行有关标准的建议

本标准不涉及相关标准的废止。

## 十二、其它应予说明的事项

无。

附件：

精密度试验数据处理

1 各实验室实验数据 表1铂精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00048 | 0.00049 | 0.00048 | 0.00047 | 0.00048 | 0.0005 | 0.00048 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0120 | 0.0121 | 0.0123 | 0.0124 | 0.0118 | 0.0119 | 0.0124 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0270 | 0.0273 | 0.0269 | 0.0268 | 0.0264 | 0.0271 | 0.0279 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0538 | 0.0528 | 0.0534 | 0.0537 | 0.0527 | 0.0532 | 0.0521 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00017 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00017 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00016 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00050 | 0.0005 | 0.00048 | 0.00049 | 0.00048 | 0.00051 | 0.00048 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0026 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.012 | 0.0121 | 0.0123 | 0.0124 | 0.0118 | 0.0119 | 0.0124 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.027 | 0.0273 | 0.0269 | 0.0268 | 0.0264 | 0.0271 | 0.0279 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0538 | 0.0528 | 0.0534 | 0.0537 | 0.0527 | 0.0532 | 0.0521 |
| 江西铜业股份有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00016 | 0.00018 | 0.00018 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00049 | 0.00051 | 0.0005 | 0.00048 | 0.00048 | 0.00049 | 0.00048 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0111 | 0.0108 | 0.0108 | 0.0109 | 0.011 | 0.0108 | 0.011 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0265 | 0.0264 | 0.0264 | 0.0265 | 0.0265 | 0.0264 | 0.0263 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0529 | 0.0529 | 0.0529 | 0.0527 | 0.0528 | 0.0528 | 0.0528 |
| 广东先导稀材股份有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00014 | 0.00013 | 0.00016 | 0.00017 | 0.00017 | 0.00019 | 0.00017 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00043 | 0.00043 | 0.00042 | 0.00039 | 0.00042 | 0.00041 | 0.00041 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0024 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0118 | 0.0118 | 0.0121 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0120 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0280 | 0.0280 | 0.0279 | 0.0281 | 0.0281 | 0.0280 | 0.0281 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0522 | 0.0522 | 0.0519 | 0.0527 | 0.0523 | 0.0524 | 0.0523 |
| 紫金矿业集团股份有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00015 | 0.00015 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00044 | 0.00045 | 0.00046 | 0.00045 | 0.00046 | 0.00046 | 0.00046 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0121 | 0.012 | 0.0118 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.0119 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0263 | 0.0263 | 0.0261 | 0.0259 | 0.0261 | 0.026 | 0.0257 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0516 | 0.0529 | 0.0519 | 0.0519 | 0.0521 | 0.0514 | 0.0519 |
| 广东省科学院分析测试中心（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00015 | 0.00013 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00016 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.0004 | 0.00047 | 0.00046 | 0.00041 | 0.00044 | 0.00041 | 0.00044 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0024 | 0.0024 | 0.0027 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0024 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0121 | 0.0121 | 0.0121 | 0.0122 | 0.0121 | 0.012 | 0.012 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0270 | 0.0270 | 0.0270 | 0.0269 | 0.0269 | 0.027 | 0.0271 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0527 | 0.0529 | 0.0528 | 0.0529 | 0.053 | 0.0527 | 0.053 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00021 | 0.00022 | 0.00019 | 0.00019 | 0.00019 | 0.00019 | 0.00019 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00058 | 0.00059 | 0.00058 | 0.00058 | 0.00059 | 0.00058 | 0.00058 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0028 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0117 | 0.0117 | 0.0115 | 0.0116 | 0.0117 | 0.0118 | 0.0117 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0267 | 0.0268 | 0.0269 | 0.0267 | 0.0267 | 0.0265 | 0.0267 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0533 | 0.0534 | 0.0533 | 0.0534 | 0.0534 | 0.0534 | 0.0032 |
| 国标(北京）检验认证有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00018 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00017 | 0.00014 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00046 | 0.00048 | 0.00045 | 0.00050 | 0.00046 | 0.00044 | 0.00048 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0118 | 0.012 | 0.0121 | 0.0117 | 0.0119 | 0.0121 | 0.0118 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0271 | 0.0271 | 0.0272 | 0.0265 | 0.0269 | 0.0271 | 0.0272 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0541 | 0.0531 | 0.0534 | 0.0531 | 0.0536 | 0.0536 | 0.0535 |
| 大冶有色设计研究院有限公司（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00016 | 0.00015 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00016 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.0005 | 0.00048 | 0.00049 | 0.00049 | 0.00051 | 0.00048 | 0.00049 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0128 | 0.0122 | 0.0127 | 0.0125 | 0.0128 | 0.0129 | 0.0126 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0279 | 0.027 | 0.0274 | 0.0273 | 0.0275 | 0.0273 | 0.0278 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0548 | 0.0549 | 0.0543 | 0.0544 | 0.0542 | 0.0547 | 0.0548 |
| 昆明冶金院（一验） | 1#（粗硒-1#） | 0.00017 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00018 | 0.00015 | 0.00016 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00054 | 0.00049 | 0.00053 | 0.00048 | 0.0005 | 0.00051 | 0.00053 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0028 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0029 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0106 | 0.0106 | 0.011 | 0.0108 | 0.0104 | 0.0099 | 0.0095 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0262 | 0.0266 | 0.0264 | 0.0262 | 0.0255 | 0.0265 | 0.0254 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0532 | 0.0525 | 0.0527 | 0.052 | 0.0511 | 0.0516 | 0.0517 |
| 北矿检测技术有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00025 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00036 | 0.00026 | 0.00022 | 0.00025 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00075 | 0.00077 | 0.00085 | 0.00087 | 0.00078 | 0.00075 | 0.00078 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0024 | 0.0029 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0120 | 0.0116 | 0.0115 | 0.0119 | 0.0118 | 0.0121 | 0.0118 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0265 | 0.0281 | 0.0274 | 0.0263 | 0.0269 | 0.0275 | 0.0266 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0527 | 0.0568 | 0.0538 | 0.0549 | 0.0536 | 0.0541 | 0.0533 |
| 山东中金岭南铜业公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00024 | 0.00027 | 0.00018 | 0.00022 | 0.00023 | 0.00017 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00065 | 0.00062 | 0.00054 | 0.00058 | 0.00051 | 0.00055 | 0.00053 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0026 | 0.002 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0026 | 0.0024 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0117 | 0.012 | 0.0113 | 0.0112 | 0.0114 | 0.0124 | 0.0117 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0267 | 0.0273 | 0.028 | 0.0264 | 0.0266 | 0.0262 | 0.0271 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0533 | 0.0529 | 0.053 | 0.0531 | 0.0527 | 0.0523 | 0.0528 |
| 紫金铜业有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00019 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00014 | 0.0002 | 0.00021 | 0.00018 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00051 | 0.00048 | 0.00049 | 0.00052 | 0.00051 | 0.00051 | 0.00047 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0135 | 0.0129 | 0.0134 | 0.0132 | 0.0134 | 0.0134 | 0.0133 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0222 | 0.0222 | 0.0224 | 0.0221 | 0.0223 | 0.0223 | 0.0222 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0541 | 0.0544 | 0.0541 | 0.0545 | 0.055 | 0.0543 | 0.0546 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00018 | 0.00019 | 0.00016 | 0.00019 | 0.00017 | 0.00021 | 0.00016 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00051 | 0.00049 | 0.0005 | 0.00052 | 0.00049 | 0.00048 | 0.00046 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0117 | 0.0117 | 0.0117 | 0.0119 | 0.0119 | 0.0117 | 0.0118 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0261 | 0.0262 | 0.026 | 0.0273 | 0.0276 | 0.0267 | 0.0264 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0509 | 0.0509 | 0.0525 | 0.0519 | 0.0516 | 0.0521 | 0.0515 |
| 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00019 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00043 | 0.00049 | 0.00051 | 0.00059 | 0.00067 | 0.00036 | 0.0004 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.002 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0021 | 0.0028 | 0.0025 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0119 | 0.0118 | 0.012 | 0.0115 | 0.0121 | 0.012 | 0.0119 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0274 | 0.0276 | 0.0274 | 0.0272 | 0.0275 | 0.0274 | 0.0275 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.054 | 0.055 | 0.0547 | 0.0533 | 0.0538 | 0.0529 | 0.0534 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00017 | 0.00014 | 0.00018 | 0.00017 | 0.00015 | 0.00014 | 0.00016 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00059 | 0.00063 | 0.00055 | 0.00064 | 0.00066 | 0.00061 | 0.00060 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0122 | 0.0119 | 0.0123 | 0.0127 | 0.0122 | 0.0127 | 0.0122 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0277 | 0.0278 | 0.0275 | 0.0283 | 0.0281 | 0.0281 | 0.0278 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0564 | 0.0559 | 0.0579 | 0.0564 | 0.0568 | 0.057 | 0.0567 |
| 中国有色桂林矿产地质院研究有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 | 0.00020 | 0.00020 | 0.00020 | 0.00020 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.0005 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0006 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0024 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0024 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0118 | 0.0119 | 0.0119 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0119 | 0.0118 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0267 | 0.0264 | 0.0263 | 0.0265 | 0.0265 | 0.0266 | 0.0269 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0531 | 0.0525 | 0.0523 | 0.0531 | 0.0524 | 0.0528 | 0.0526 |
| 山西北方铜业股份有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00012 | 0.00014 | 0.00012 | 0.00011 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00013 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00049 | 0.00051 | 0.00057 | 0.00052 | 0.00058 | 0.00058 | 0.00051 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0025 | 0.0026 | 0.0024 | 0.0027 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0119 | 0.0121 | 0.0119 | 0.0123 | 0.012 | 0.0121 | 0.0121 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0261 | 0.026 | 0.0268 | 0.0268 | 0.0267 | 0.026 | 0.0264 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0522 | 0.0524 | 0.0519 | 0.0519 | 0.0521 | 0.0528 | 0.053 |
| 防城港市东途矿产检测有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00014 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00015 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00052 | 0.0005 | 0.00051 | 0.00051 | 0.00052 | 0.00054 | 0.00054 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0026 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0118 | 0.0117 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0118 | 0.0116 | 0.0115 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0268 | 0.0264 | 0.0271 | 0.0265 | 0.027 | 0.0265 | 0.0265 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0538 | 0.0541 | 0.0546 | 0.0541 | 0.0534 | 0.0546 | 0。0537 |
| 金隆铜业有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00015 | 0.00016 | 0.00015 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00016 | 0.00014 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00035 | 0.00030 | 0.00035 | 0.00034 | 0.00031 | 0.00033 | 0.00035 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0028 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0030 | 0.0031 | 0.0030 | 0.0031 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0124 | 0.0123 | 0.0122 | 0.0133 | 0.0135 | 0.0133 | 0.0130 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0269 | 0.0265 | 0.0265 | 0.0267 | 0.0264 | 0.0270 | 0.0267 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0563 | 0.0567 | 0.0554 | 0.0556 | 0.0565 | 0.0550 | 0.0558 |
| 郴州质量监督检测所 | 1#（粗硒-1#） | 0.00018 | 0.00015 | 0.00016 | 0.00013 | 0.00017 | 0.00013 | 0.0002 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00052 | 0.00054 | 0.00052 | 0.00052 | 0.00048 | 0.00051 | 0.0005 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0026 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0117 | 0.0113 | 0.0114 | 0.0114 | 0.0119 | 0.0117 | 0.0117 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0259 | 0.0264 | 0.026 | 0.026 | 0.0259 | 0.0258 | 0.0257 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0527 | 0.0521 | 0.0533 | 0.0519 | 0.0534 | 0.0528 | 0.0522 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00014 | 0.00013 | 0.00015 | 0.00013 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00012 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00042 | 0.00045 | 0.00047 | 0.00049 | 0.00052 | 0.00043 | 0.00048 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0024 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0024 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0116 | 0.0118 | 0.0121 | 0.0122 | 0.0119 | 0.0122 | 0.012 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0264 | 0.0266 | 0.027 | 0.0262 | 0.0272 | 0.0261 | 0.0267 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0523 | 0.053 | 0.0527 | 0.0527 | 0.0526 | 0.0529 | 0.0523 |
| 广西南丹南方金属有限公司 | 1#（粗硒-1#） | 0.00016 | 0.00019 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00011 | 0.00011 |
| 2#（粗硒-5#） | 0.00049 | 0.00048 | 0.00053 | 0.00053 | 0.0005 | 0.0005 | 0.00047 |
| 3#（粗硒-2#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 4#（粗硒-3#） | 0.0121 | 0.0119 | 0.0122 | 0.0121 | 0.0121 | 0.0121 | 0.0122 |
| 5#（粗硒-4#） | 0.0267 | 0.0268 | 0.0272 | 0.0268 | 0.027 | 0.0272 | 0.027 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.0534 | 0.0535 | 0.055 | 0.0539 | 0.0541 | 0.0543 | 0.0543 |

表1.1 钯的精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 1#（） | 0.00022 | 0.00026 | 0.00022 | 0.00023 | 0.00022 | 0.00024 | 0.00023 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0027 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0131 | 0.0133 | 0.0135 | 0.0128 | 0.0129 | 0.0136 | 0.0135 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0276 | 0.0265 | 0.0271 | 0.0264 | 0.0268 | 0.0259 | 0.0263 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0723 | 0.0723 | 0.0736 | 0.0746 | 0.0738 | 0.0735 | 0.0743 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1086 | 0.1076 | 0.1096 | 0.1088 | 0.1086 | 0.1097 | 0.1102 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 | 1#（） | 0.00023 | 0.00025 | 0.00024 | 0.00023 | 0.00023 | 0.00024 | 0.00024 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0027 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0139 | 0.0133 | 0.0133 | 0.0127 | 0.0129 | 0.0136 | 0.0135 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0272 | 0.0264 | 0.0275 | 0.0268 | 0.0275 | 0.0268 | 0.0276 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0719 | 0.0713 | 0.0726 | 0.0733 | 0.0729 | 0.0725 | 0.0733 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1081 | 0.1096 | 0.1078 | 0.1092 | 0.1099 | 0.1107 | 0.1105 |
| 先导司（一验） | 1#（） | 0.00024 | 0.00024 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00025 | 0.00022 | 0.00026 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0028 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0125 | 0.0125 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0127 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0258 | 0.0257 | 0.0261 | 0.0259 | 0.0259 | 0.0261 | 0.0261 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0745 | 0.0742 | 0.0747 | 0.0748 | 0.0743 | 0.0743 | 0.0745 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1077 | 0.1077 | 0.1081 | 0.1087 | 0.1089 | 0.1088 | 0.1091 |
| 江西铜业股份有限公司（一验） | 1#（） | 0.00025 | 0.00026 | 0.00024 | 0.00024 | 0.00026 | 0.00023 | 0.00026 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0118 | 0.0118 | 0.0123 | 0.0125 | 0.0121 | 0.012 | 0.0119 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0238 | 0.0246 | 0.0252 | 0.0238 | 0.0258 | 0.0239 | 0.0237 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0703 | 0.0706 | 0.0704 | 0.0708 | 0.0703 | 0.0702 | 0.0709 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1077 | 0.108 | 0.1096 | 0.1079 | 0.1081 | 0.1083 | 0.1096 |
| 紫金矿业集团股份有限公司（一验） | 1#（） | 0.00025 | 0.00024 | 0.00026 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00025 | 0.00025 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0025 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.0116 | 0.012 | 0.0121 | 0.0124 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0263 | 0.0263 | 0.0261 | 0.0259 | 0.0261 | 0.026 | 0.0257 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0737 | 0.0734 | 0.0757 | 0.0746 | 0.0751 | 0.073 | 0.0741 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1071 | 0.11 | 0.1083 | 0.1073 | 0.1105 | 0.1082 | 0.1096 |
| 广东省科学院分析测试中心（一验） | 1#（） | 0.00024 | 0.00025 | 0.00026 | 0.00026 | 0.00029 | 0.00027 | 0.0003 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0024 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0128 | 0.0123 | 0.0128 | 0.0126 | 0.0124 | 0.0125 | 0.0127 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0272 | 0.0274 | 0.0275 | 0.0274 | 0.0276 | 0.0273 | 0.027 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0719 | 0.0719 | 0.0706 | 0.0717 | 0.0725 | 0.0724 | 0.0723 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1125 | 0.1118 | 0.1104 | 0.1124 | 0.1114 | 0.1123 | 0.1135 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司（一验） | 1#（） | 0.00023 | 0.00024 | 0.00023 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00026 | 0.00023 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.0119 | 0.0119 | 0.0119 | 0.0121 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0237 | 0.0235 | 0.0236 | 0.0235 | 0.0234 | 0.0235 | 0.0236 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0716 | 0.0715 | 0.0719 | 0.0715 | 0.0713 | 0.0716 | 0.0717 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1058 | 0.1038 | 0.1049 | 0.1024 | 0.1024 | 0.1065 | 0.1055 |
| 国标(北京）检验认证有限公司（一验） | 1#（） |  |  |  |  |  |  |  |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0134 | 0.0131 | 0.0129 | 0.0133 | 0.0129 | 0.0132 | 0.0131 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0244 | 0.0257 | 0.0234 | 0.0251 | 0.0243 | 0.0252 | 0.0241 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0741 | 0.0737 | 0.0753 | 0.0766 | 0.0741 | 0.0754 | 0.0738 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1067 | 0.1064 | 0.1073 | 0.1047 | 0.1055 | 0.1061 | 0.1054 |
| 大冶有色设计研究院有限公司（一验） | 1#（） | 0.00024 | 0.00023 | 0.00025 | 0.00025 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00023 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0116 | 0.0118 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0115 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0242 | 0.0237 | 0.0242 | 0.0236 | 0.024 | 0.0238 | 0.024 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.073 | 0.0725 | 0.0722 | 0.0728 | 0.0718 | 0.0728 | 0.0726 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1047 | 0.1046 | 0.104 | 0.1052 | 0.1048 | 0.1048 | 0.1051 |
| 昆明冶金院（一验） | 1#（） |  |  |  |  |  |  |  |
| 2#（粗硒-1#） | 0.00249 | 0.00246 | 0.00267 | 0.00273 | 0.00267 | 0.0028 | 0.00284 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0124 | 0.0126 | 0.0129 | 0.0131 | 0.0126 | 0.0128 | 0.0125 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0249 | 0.0258 | 0.0253 | 0.0251 | 0.0256 | 0.0259 | 0.026 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0747 | 0.076 | 0.075 | 0.0748 | 0.0755 | 0.0759 | 0.0759 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1066 | 0.1108 | 0.11 | 0.1077 | 0.1128 | 0.1088 | 0.1093 |
| 北矿检测技术有限公司 | 1#（） | 0.00025 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00026 | 0.00026 | 0.00025 | 0.00024 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0028 | 0.0027 | 0.0025 | 0.0029 | 0.003 | 0.0026 | 0.0029 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0128 | 0.0122 | 0.0125 | 0.0126 | 0.0129 | 0.0130 | 0.0131 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0263 | 0.0265 | 0.0263 | 0.0264 | 0.0261 | 0.0264 | 0.0260 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0708 | 0.0735 | 0.0752 | 0.0726 | 0.0734 | 0.0725 | 0.0738 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1096 | 0.1088 | 0.1074 | 0.1078 | 0.1063 | 0.1084 | 0.1087 |
| 山东中金岭南铜业公司 | 1#（） | 0.00023 | 0.00024 | 0.00023 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00025 | 0.00024 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0025 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0028 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0124 | 0.0123 | 0.0121 | 0.0122 | 0.0125 | 0.0119 | 0.0127 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0259 | 0.0254 | 0.0263 | 0.0251 | 0.025 | 0.0261 | 0.0258 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0702 | 0.0711 | 0.0721 | 0.0718 | 0.0714 | 0.0712 | 0.0716 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1052 | 0.1064 | 0.1071 | 0.1055 | 0.1069 | 0.1083 | 0.1067 |
| 紫金铜业有限公司 | 1#（） | 0.00027 | 0.00028 | 0.00027 | 0.00028 | 0.00027 | 0.00027 | 0.00028 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.003 | 0.0025 | 0.003 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0126 | 0.0124 | 0.0118 | 0.0122 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0242 | 0.0253 | 0.0265 | 0.0238 | 0.0249 | 0.0255 | 0.0257 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0757 | 0.0753 | 0.0729 | 0.0751 | 0.0745 | 0.0747 | 0.0751 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1052 | 0.1053 | 0.1043 | 0.1067 | 0.1079 | 0.1066 | 0.1057 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 1#（） | 0.00025 | 0.00024 | 0.00025 | 0.00026 | 0.00024 | 0.00024 | 0.00025 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0026 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0122 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0128 | 0.0126 | 0.0126 | 0.0121 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0267 | 0.0256 | 0.0251 | 0.0263 | 0.0253 | 0.0264 | 0.0263 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0724 | 0.0721 | 0.0723 | 0.0728 | 0.0720 | 0.0729 | 0.0725 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1018 | 0.1020 | 0.1035 | 0.1062 | 0.1043 | 0.1030 | 0.1024 |
| 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 1#（） |  |  |  |  |  |  |  |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0025 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0025 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0121 | 0.0122 | 0.0119 | 0.012 | 0.0119 | 0.012 | 0.0119 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.024 | 0.0241 | 0.0238 | 0.0239 | 0.0241 | 0.0239 | 0.0243 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0706 | 0.0711 | 0.0713 | 0.071 | 0.0723 | 0.0726 | 0.0718 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1053 | 0.1057 | 0.1064 | 0.1049 | 0.1034 | 0.1042 | 0.1049 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 1#（） |  |  |  |  |  |  |  |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0028 | 0.0028 | 0.003 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0029 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0132 | 0.0142 | 0.0132 | 0.0143 | 0.0137 | 0.0132 | 0.0136 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0247 | 0.0259 | 0.0262 | 0.0264 | 0.0241 | 0.0245 | 0.0255 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0757 | 0.0755 | 0.0751 | 0.0762 | 0.0766 | 0.0766 | 0.0758 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1174 | 0.1168 | 0.119 | 0.1145 | 0.1151 | 0.1166 | 0.1166 |
| 中国有色桂林矿产地质院研究有限公司 | 1#（） | 0.00021 | 0.00022 | 0.00022 | 0.00024 | 0.00023 | 0.00022 | 0.00021 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0119 | 0.012 | 0.0119 | 0.0119 | 0.0121 | 0.0119 | 0.012 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0287 | 0.0289 | 0.0283 | 0.0284 | 0.0287 | 0.0288 | 0.0286 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0767 | 0.0764 | 0.0765 | 0.0768 | 0.0762 | 0.0764 | 0.0762 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1028 | 0.101 | 0.1011 | 0.1021 | 0.102 | 0.1011 | 0.1022 |
| 山西北方铜业股份有限公司 | 1#（） | 0.00022 | 0.00024 | 0.00024 | 0.00023 | 0.00022 | 0.00024 | 0.00024 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0028 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0028 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0123 | 0.0117 | 0.0118 | 0.012 | 0.0121 | 0.0123 | 0.012 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0261 | 0.0266 | 0.0265 | 0.0267 | 0.0259 | 0.0264 | 0.0266 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0711 | 0.0711 | 0.0714 | 0.0705 | 0.0708 | 0.0711 | 0.0712 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1055 | 0.1064 | 0.1048 | 0.1043 | 0.1061 | 0.1049 | 0.1057 |
| 防城港市东途矿产检测有限公司 | 1#（） | 0.00024 | 0.00022 | 0.00022 | 0.00022 | 0.00024 | 0.00024 | 0.00022 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0028 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.012 | 0.012 | 0.0123 | 0.0121 | 0.0121 | 0.0121 | 0.0121 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0266 | 0.0262 | 0.0269 | 0.0264 | 0.0268 | 0.0261 | 0.0265 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0722 | 0.0724 | 0.0716 | 0.0725 | 0.0727 | 0.0727 | 0.0721 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1087 | 0.1074 | 0.1075 | 0.1076 | 0.1072 | 0.1089 | 0.1067 |
| 金隆铜业有限公司 | 1#（） | 0.00026 | 0.00028 | 0.00025 | 0.00027 | 0.00026 | 0.00028 | 0.00027 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0030 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0135 | 0.0131 | 0.0133 | 0.0135 | 0.0136 | 0.0142 | 0.0144 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0258 | 0.0238 | 0.0240 | 0.0243 | 0.0238 | 0.0243 | 0.0260 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0785 | 0.0774 | 0.0777 | 0.0783 | 0.0794 | 0.0787 | 0.0777 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1082 | 0.1089 | 0.1093 | 0.1078 | 0.1069 | 0.1085 | 0.1102 |
| 郴州质量监督检测所 | 1#（） | 0.00024 | 0.00023 | 0.00023 | 0.00026 | 0.00025 | 0.00025 | 0.00026 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0032 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0115 | 0.0119 | 0.0115 | 0.012 | 0.0119 | 0.012 | 0.0121 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0251 | 0.0261 | 0.0242 | 0.0267 | 0.0245 | 0.0246 | 0.0243 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0727 | 0.0726 | 0.0739 | 0.0719 | 0.0738 | 0.0719 | 0.0719 |
|  | 6#（粗硒-6#） | 0.1065 | 0.1039 | 0.1067 | 0.1061 | 0.1034 | 0.1016 | 0.1017 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 1#（） | 0.00024 | 0.00025 | 0.00026 | 0.00023 | 0.00025 | 0.00024 | 0.00025 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.0026 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0025 | 0.0028 | 0.0029 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.012 | 0.0123 | 0.0125 | 0.0128 | 0.0131 | 0.0124 | 0.0132 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0246 | 0.0239 | 0.0263 | 0.0244 | 0.0252 | 0.0265 | 0.0248 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0753 | 0.0727 | 0.0728 | 0.0732 | 0.0742 | 0.0746 | 0.0738 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.105 | 0.104 | 0.1058 | 0.1043 | 0.1069 | 0.1062 | 0.1055 |
| 广西南丹南方金属有限公司 | 1#（） | 0.00022 | 0.00022 | 0.00021 | 0.00023 | 0.00022 | 0.00021 | 0.00022 |
| 2#（粗硒-1#） | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0029 | 0.0029 | 0.0029 |
| 3#（粗硒-5#） | 0.0132 | 0.0131 | 0.0132 | 0.0126 | 0.0128 | 0.0132 | 0.0137 |
| 4#（粗硒-4#） | 0.0212 | 0.0218 | 0.022 | 0.0215 | 0.0213 | 0.0218 | 0.0218 |
| 5#（粗硒-2#） | 0.0782 | 0.0776 | 0.0776 | 0.0775 | 0.0783 | 0.0782 | 0.0774 |
| 6#（粗硒-6#） | 0.1157 | 0.1175 | 0.116 | 0.117 | 0.1178 | 0.1159 | 0.117 |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 .1 铂单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位序号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.00016 | 0.00048 | 0.0026 | 0.0121 | 0.0271 | 0.0531 |
| 2 | 0.00016 | 0.00049 | 0.0026 | 0.0121 | 0.0271 | 0.0531 |
| 3 | 0.00016 | 0.00042 | 0.0024 | 0.0120 | 0.0280 | 0.0523 |
| 4 | 0.00017 | 0.00049 | 0.0026 | 0.0109 | 0.0264 | 0.0528 |
| 5 | 0.00015 | 0.00045 | 0.0027 | 0.0120 | 0.0261 | 0.0520 |
| 6 | 0.00014 | 0.00043 | 0.0025 | 0.0121 | 0.0270 | 0.0529 |
| 7 | 0.00020 | 0.00058 | 0.0028 | 0.0117 | 0.0267 | 0.0533 |
| 8 | 0.00016 | 0.00046 | 0.0027 | 0.0119 | 0.0270 | 0.0535 |
| 9 | 0.00016 | 0.00049 | 0.0026 | 0.0126 | 0.0275 | 0.0546 |
| 10 | 0.00016 | 0.00051 | 0.0027 | 0.0104 | 0.0261 | 0.0521 |
| 11 | 0.00028 | 0.00079 | 0.0027 | 0.0118 | 0.0270 | 0.0542 |
| 12 | 0.00021 | 0.00057 | 0.0024 | 0.0117 | 0.0269 | 0.0529 |
| 13 | 0.00017 | 0.00050 | 0.0027 | 0.0133 | 0.0265 | 0.0544 |
| 14 | 0.00018 | 0.00049 | 0.0025 | 0.0118 | 0.0266 | 0.0516 |
| 15 | 0.00014 | 0.00042 | 0.0027 | 0.0119 | 0.0274 | 0.0539 |
| 16 | 0.00016 | 0.00061 | 0.0027 | 0.0123 | 0.0279 | 0.0567 |
| 17 | 0.00020 | 0.00053 | 0.0024 | 0.0118 | 0.0266 | 0.0527 |
| 18 | 0.00012 | 0.00054 | 0.0026 | 0.0121 | 0.0264 | 0.0523 |
| 19 | 0.00014 | 0.00052 | 0.0026 | 0.0117 | 0.0267 | 0.0540 |
| 20 | 0.00016 | 0.00034 | 0.0029 | 0.0128 | 0.0266 | 0.0561 |
| 21 | 0.00016 | 0.00051 | 0.0025 | 0.0116 | 0.0260 | 0.0526 |
| 22 | 0.00013 | 0.00047 | 0.0025 | 0.0120 | 0.0266 | 0.0526 |
| 23 | 0.00014 | 0.00050 | 0.0026 | 0.0121 | 0.0270 | 0.0541 |

表2.2 钯单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0132 | 0.0267 | 0.0735 | 0.1090 |
| 2 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0133 | 0.0271 | 0.0725 | 0.1094 |
| 3 | 0.0002 | 0.0028 | 0.0126 | 0.0259 | 0.0745 | 0.1084 |
| 4 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0121 | 0.0244 | 0.0705 | 0.1085 |
| 5 | 0.0002 | 0.0026 | 0.0120 | 0.0261 | 0.0742 | 0.1087 |
| 6 | 0.0003 | 0.0026 | 0.0126 | 0.0273 | 0.0719 | 0.1120 |
| 7 | 0.0002 | 0.0026 | 0.0120 | 0.0235 | 0.0716 | 0.1045 |
| 8 | #DIV/0! | 0.0027 | 0.0131 | 0.0246 | 0.0747 | 0.1060 |
| 9 | 0.0002 | 0.0026 | 0.0116 | 0.0239 | 0.0725 | 0.1047 |
| 10 | #DIV/0! | 0.0027 | 0.0127 | 0.0255 | 0.0754 | 0.1094 |
| 11 | 0.0003 | 0.0028 | 0.0127 | 0.0263 | 0.0731 | 0.1081 |
| 12 | 0.0002 | 0.0025 | 0.0123 | 0.0257 | 0.0713 | 0.1066 |
| 13 | 0.0003 | 0.0027 | 0.0123 | 0.0251 | 0.0748 | 0.1060 |
| 14 | 0.0002 | 0.0026 | 0.0124 | 0.0260 | 0.0725 | 0.1036 |
| 15 | #DIV/0! | 0.0024 | 0.0120 | 0.0240 | 0.0715 | 0.1050 |
| 16 | #DIV/0! | 0.0029 | 0.0136 | 0.0253 | 0.0759 | 0.1166 |
| 17 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0120 | 0.0286 | 0.0765 | 0.1018 |
| 18 | 0.0002 | 0.0028 | 0.0120 | 0.0264 | 0.0710 | 0.1054 |
| 19 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0121 | 0.0265 | 0.0723 | 0.1077 |
| 20 | 0.0003 | 0.0027 | 0.0137 | 0.0244 | 0.0782 | 0.1085 |
| 21 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0118 | 0.0251 | 0.0727 | 0.1043 |
| 22 | 0.0002 | 0.0027 | 0.0126 | 0.0251 | 0.0738 | 0.1054 |
| 23 | 0.0002 | 0.0030 | 0.0131 | 0.0216 | 0.0778 | 0.1167 |

3、单元离散度的计算

表3.1 铂单元标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位序号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.000005 | 0.000010 | 0.000069 | 0.000243 | 0.000465 | 0.000606 |
| 2 | 0.000009 | 0.000012 | 0.000076 | 0.000243 | 0.000465 | 0.000606 |
| 3 | 0.000020 | 0.000014 | 0.000049 | 0.000113 | 0.000076 | 0.000241 |
| 4 | 0.000011 | 0.000012 | 0.000038 | 0.000121 | 0.000076 | 0.000076 |
| 5 | 0.000007 | 0.000008 | 0.000053 | 0.000095 | 0.000215 | 0.000476 |
| 6 | 0.000012 | 0.000027 | 0.000113 | 0.000069 | 0.000069 | 0.000127 |
| 7 | 0.000013 | 0.000005 | 0.000053 | 0.000095 | 0.000121 | 0.000079 |
| 8 | 0.000015 | 0.000016 | 0.000038 | 0.000157 | 0.000248 | 0.000344 |
| 9 | 0.000004 | 0.000011 | 0.000053 | 0.000237 | 0.000310 | 0.000279 |
| 10 | 0.000012 | 0.000023 | 0.000111 | 0.000526 | 0.000478 | 0.000724 |
| 11 | 0.000052 | 0.000048 | 0.000172 | 0.000214 | 0.000648 | 0.001344 |
| 12 | 0.000041 | 0.000051 | 0.000208 | 0.000423 | 0.000616 | 0.000320 |
| 13 | 0.000033 | 0.000019 | 0.000049 | 0.000200 | 0.000090 | 0.000315 |
| 14 | 0.000018 | 0.000020 | 0.000000 | 0.000095 | 0.000620 | 0.000596 |
| 15 | 0.000027 | 0.000025 | 0.000100 | 0.000195 | 0.000125 | 0.000761 |
| 16 | 0.000016 | 0.000039 | 0.000069 | 0.000291 | 0.000277 | 0.000626 |
| 17 | 0.000006 | 0.000049 | 0.000038 | 0.000135 | 0.000199 | 0.000324 |
| 18 | 0.000010 | 0.000038 | 0.000111 | 0.000140 | 0.000370 | 0.000431 |
| 19 | 0.000007 | 0.000015 | 0.000038 | 0.000113 | 0.000279 | 0.000450 |
| 20 | 0.000010 | 0.000016 | 0.000205 | 0.000592 | 0.000183 | 0.000524 |
| 21 | 0.000026 | 0.000019 | 0.000053 | 0.000219 | 0.000223 | 0.000588 |
| 22 | 0.000010 | 0.000035 | 0.000113 | 0.000221 | 0.000404 | 0.000270 |
| 23 | 0.000029 | 0.000023 | 0.000049 | 0.000100 | 0.000199 | 0.000544 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 3.2 钯单元标准差 | | | | | | |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.000015 | 0.000090 | 0.000315 | 0.000562 | 0.000897 | 0.000876 |
| 2 | 0.000008 | 0.000098 | 0.000410 | 0.000456 | 0.000735 | 0.001117 |
| 3 | 0.000013 | 0.000076 | 0.000098 | 0.000162 | 0.000221 | 0.000585 |
| 4 | 0.000012 | 0.000049 | 0.000264 | 0.000827 | 0.000271 | 0.000802 |
| 5 | 0.000007 | 0.000076 | 0.000234 | 0.000215 | 0.000962 | 0.001333 |
| 6 | 0.000021 | 0.000090 | 0.000195 | 0.000199 | 0.000645 | 0.000974 |
| 7 | 0.000012 | 0.000038 | 0.000076 | 0.000098 | 0.000186 | 0.001641 |
| 8 | #DIV/0! | 0.000069 | 0.000189 | 0.000779 | 0.001079 | 0.000880 |
| 9 | 0.000009 | 0.000000 | 0.000090 | 0.000236 | 0.000411 | 0.000391 |
| 10 | #DIV/0! | 0.000145 | 0.000245 | 0.000422 | 0.000560 | 0.002040 |
| 11 | 0.000008 | 0.000180 | 0.000319 | 0.000137 | 0.001357 | 0.001080 |
| 12 | 0.000008 | 0.000140 | 0.000265 | 0.000500 | 0.000611 | 0.001037 |
| 13 | 0.000005 | 0.000219 | 0.000243 | 0.000918 | 0.000907 | 0.001194 |
| 14 | 0.000008 | 0.000000 | 0.000254 | 0.000616 | 0.000303 | 0.001727 |
| 15 | #DIV/0! | 0.000079 | 0.000115 | 0.000168 | 0.000730 | 0.000979 |
| 16 | #DIV/0! | 0.000076 | 0.000472 | 0.000899 | 0.000565 | 0.001477 |
| 17 | 0.000011 | 0.000038 | 0.000079 | 0.000214 | 0.000230 | 0.000695 |
| 18 | 0.000010 | 0.000069 | 0.000229 | 0.000294 | 0.000293 | 0.000754 |
| 19 | 0.000011 | 0.000069 | 0.000100 | 0.000294 | 0.000389 | 0.000799 |
| 20 | 0.000011 | 0.000082 | 0.000472 | 0.000822 | 0.000697 | 0.001066 |
| 21 | 0.000013 | 0.000231 | 0.000244 | 0.000967 | 0.000873 | 0.002193 |
| 22 | 0.000010 | 0.000151 | 0.000438 | 0.000973 | 0.000968 | 0.001032 |
| 23 | 0.000007 | 0.000053 | 0.000348 | 0.000298 | 0.000386 | 0.000833 |

3.1一致性和离群值的检查

3.1.1 柯克伦检验（） n=6 P=23

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值采用n=6，p=23，此时柯克伦检验5%临界值为0.155，1%临界值为0.182。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表4 铂 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax= | 0.0000519 | 0.0000535 | 0.0002082 | 0.0005922 | 0.0006477 | 0.0013438 |
| ∑S2 | 9.92857E-09 | 1.69695E-08 | 2.14857E-07 | 1.4311E-06 | 2.72033E-06 | 6.58357E-06 |
| C=Smax2/∑S2 | **0.271\*** | **0.168\*** | **0.201** | **0.245\*** | **0.154** | **0.274\*** |

表5 钯 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax= |  | 0.0002309 | 0.0004721 | 0.0009730 | 0.0013570 | 0.0021930 |
| ∑S2 |  | 2.75248E-07 | 1.74405E-06 | 7.36224E-06 | 1.14401E-05 | 3.2694E-05 |
| C=Smax2/∑S2 |  | 0.194 | 0.128 | 0.129 | 0.161 | 0.147 |

3.1.2 格拉布斯检验

表6 铂 格拉布斯检验（单个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均 | 0.000169 | 0.000518 | 0.00262 | 0.01206 | 0.02691 | 0.05310 |
| S | 3.27498E-05 | 7.87824E-05 | 0.000108164 | 0.00042153 | 0.000481858 | 0.000843933 |
| Gmax | **3.562\*\*** | **3.328\*\*** | **2.298** | **2.373** | **2.270** | **2.681** |
| Gmin | **1.242** | **1.944** | **1.691** | **2.672** | **1.653** | **1.406** |
| p=23，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点3.087，上5%点值为2.781 | | | | | |  |

表7 钯 格拉布斯检验（单个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均 |  | 0.002690 | 0.012517 | 0.025446 | 0.073487 | 0.107667 |
| S |  | 0.000107443 | 0.000590159 | 0.00147003 | 0.002242526 | 0.003675378 |
| Gmax |  | 2.482 | 1.932 | 2.165 | 2.121 | 2.458 |
| Gmin |  | 2.304 | 1.529 | 2.597 | 1.555 | 1.608 |
| p=23，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点3.087，上5%点值为2.781 | | | | | |  |

表8 铂 格拉布斯检验（两个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均 | 0.000166 | 0.000506 | 0.002603 | 0.011936 | 0.026830 | 0.053383 |
| S | 3.33016E-05 | 8.62136E-05 | 0.000120327 | 0.00057482 | 0.000527929 | 0.001248139 |
| max值 | 0.000284 | 0.000793 | 0.002880 | 0.013300 | 0.028029 | 0.056729 |
| 次Max值 | 0.000210 | 0.000613 | 0.002757 | 0.012833 | 0.027900 | 0.056050 |
| 次min值 | 0.000134 | 0.000416 | 0.002414 | 0.010914 | 0.026057 | 0.051957 |
| min值 | 0.000124 | 0.000338 | 0.002400 | 0.010400 | 0.025957 | 0.051629 |
| Gp-1，p= | **0.320\*** | **0.419** | **0.724** | **0.660** | **0.593** | **0.457** |
| G1，2= | **0.967** | **0.835** | **0.808** | **0.538** | **0.833** | **0.921** |
| p=23，格拉布斯检验，二个最大值下1%点0.4085，下5%点值为0.4857 | | | | | |  |

经检验 无岐离值和离群值，留用

表9 钯 格拉布斯检验（两个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均 |  | 0.002690 | 0.012517 | 0.025446 | 0.073487 | 0.107667 |
| S |  | 0.000107443 | 0.000590159 | 0.00147003 | 0.002242526 | 0.003675378 |
| max值 |  | 0.002957 | 0.013657143 | 0.028628571 | 0.078242857 | 0.116700 \* |
| 次Max值 |  | 0.002871429 | 0.013628571 | 0.027342857 | 0.077829 | 0.116571429\* |
| 次min值 |  | 0.002542857 | 0.011842857 | 0.023542857 | 0.0705 | 0.10364 |
| min值 |  | 0.002442857 | 0.011614286 | 0.021629 | 0.07 | 0.101757143 |
| Gp-1，p= |  | **0.609** | **0.701** | **0.754** | **0.649** | **0.448\*** |
| G1，2= |  | **0.708** | **0.901** | **0.643** | **0.871** | **0.893** |
| p=23，格拉布斯检验，二个最大值下1%点0.4085，下5%点值为0.4857 | | | | | |  |

经检验 无岐离值和离群值，留用

**3.2精密度计算**

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表10、表11。

表10 铂 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均m | 0.00016 | 0.00051 | 0.0026 | 0.0119 | 0.0268 | 0.0534 |
| SLj= | 0.00002078 | 0.00002716 | 0.00009665 | 0.00024944 | 0.00034391 | 0.00053502 |
| Srj | 0.00003867 | 0.00009044 | 0.00015063 | 0.00062348 | 0.00061979 | 0.00135155 |
| r | 0.00004 | 0.00007 | **0.0003** | 0.0008 | 0.0010 | 0.0016 |
| R | 0.00005 | 0.00012 | **0.0004** | 0.0018 | 0.0019 | 0.0037 |

表11 钯 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均m | 0.00024 | 0.0027 | 0.0125 | 0.0255 | 0.0735 | 0.1070 |
| SLj= | 0.00002078 | 0.00010940 | 0.00027537 | 0.00056577 | 0.00070526 | 0.00121110 |
| Srj | 0.00003867 | 0.00014817 | 0.00054692 | 0.00107102 | 0.00135202 | 0.00207079 |
| r | 0.00004 | **0.0003** | **0.0008** | 0.0018 | 0.0021 | 0.0031 |
| R | 0.00005 | **0.0004** | **0.0017** | 0.0035 | 0.0047 | 0.0060 |

综合考虑样品的实际情况，钯的所有梯度点为实际样品，铂的高点（第5、第6）为实际样品加标准溶液，实际测定中铂钯的波动基本一致，经充分考虑，去掉铂第2点，拟将各样品的R、r调整为：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pt /（%） | 0.00017 | 0.0026 | 0.0119 | 0.0268 | 0.0534 | —— | |
| *r/*（%） | 0.00004 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0016~~（10）~~ | 0.0018~~（16）~~ | —— | |
| *w*Pd /（%） | 0.00024 | 0.0027 | 0.0125 | 0.0253 | 0.0734 | | 0.1070 |
| *r*/（%） | 0.00005 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0016（16） | 0.0021~~（21）~~ | | 0.0031 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pt /（%） | 0.00017 | 0.0026 | 0.0119 | 0.0268 | 0.0534 | —— |
| *R/*（%） | 0.00005 | 0.0004 | 0.0018 | 0.0024~~（19）~~ | 0.0027 ~~（27）~~ | —— |
| *w*Pd /（%） | 0.00024 | 0.0027 | 0.0125 | 0.0254 | 0.0735 | 0.1070 |
| *R*/（%） | 0.00005 | 0.0004 | 0.0018 | 0.0024~~（31）~~ | **0.0035~~（41）~~** | 0.0052~~（57）~~ |