

贵金属合金化学分析方法 第 1 部分：金含量的测定

编制说明

(送审稿)

贵研检测科技（云南）有限公司
云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司

2025 年 2 月

一、 工作简况

（一） 任务来源

根据 2024 年 1 月 8 日，国家标准化管理委员会文件（有色标委 [2024]63 号）的要求，国家标准《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分：金含量的测定》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：20232187-T-610，项目周期为 15 个月，完成年限为 2025 年 4 月。

因公司发展需要，贵研铂业股份有限公司已更名为云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司，更名事宜于 2023 年 12 月 8 日通过上市公司股东大会审议，2023 年 12 月 12 日完成工商变更，并取得新的营业执照，故第一起草单位名称变更为云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司。又因云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司检测中心的人员纳入贵研检测科技（云南）有限公司管理，固改第一起草单位为贵研检测科技（云南）有限公司。

（二） 项目背景

项目的必要性及可行性简述

贵金属具有独特的物理、化学性能，在现代工业、国防建设和高新技术的各个领域发挥着特殊的作用。金合金是我国重要的军工和民用产品，也是我公司一直以来重要经济效益的产品之一。金与其他组元组成的贵金属合金材料，常用的有：金银合金、金银铜合金、金镍合金、金铂合金、金钯合金、金铬合金。随着基础研究加深与科学技术发展，金合金品种不断扩大，应用日益广泛，促进了许多产业技术进步和近代重大新技术发展。

2008 年制订的国标标准 GB/T 15072.1-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法》自实施以来，保证了贵金属及其合金材料产品的质量，促进了贵金属及其合金材料新产品的开发，也成为贵金属及其合金产品中金元素的可靠分析方法。但是，通过多年的实践，我们发现原标准覆盖范围需要扩大，方法也需要简便易于掌握。分析工作者对金、铂、钯合金、金合金的分析测定进行了深入系统的研究，增加了火试金法，使方法有更好的精密度和准确度，而且简便、快速、易操作。

目前，金的测定方法有火试金重量法、电位滴定法。以上方法有的不适用于常量金的测定，大部分标准覆盖不全面。标准方法有 GB/T 15072.1-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法》、YS/T 645-2017《金化合物分析方法 金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法》、GB/T 9288-2019《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法（火试金法）》、YS/T 1120.1-2016《金锡合金化学分析方法 第 1 部分 金量的测定 火试金重量法》、GB/T 11066.1-2008《金化学分析方法 金量的测定 火试金法》、GB/T 15249.1-2009《合质合金化学分析方法 第 1 部分 金量的测定 火试金重量法》本项目改善了原标准的处理条件，增加了火试金法，使方法更稳定更准确，有利于推动金合金综合技术的发展。

修订该标准也是落实《国家标准化委员会关于开展 2021 年国家标准化体系优化试点工作的通知》、《国家标准化发展纲要》等文件精神，因此，修订《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分：金含量的测定》（GB/T 15072.1-2008）是很有必要的，从形式上看，随着 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》的颁布实施，修订修订《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分：金含量的测定》（GB/T 15072.1-2008）的结构及相关内容必须按照新的编写规则作相应改变，以保证国家标准的科学性、适用性。

（三） 主要参加单位和工作成员及所作的工作

贵研检测科技（云南）有限公司（原昆明贵金属研究所分析研究室、贵研铂业检测中心，始建于 2010 年 1 月，是由贵研铂业股份有限公司出资注册成立的全资子公司，是具有行业影响力的独立第三方贵金属检测及技术服务机构。通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）实验室认可、云南省质量技术监督局（CMA）检验检测机构认定。在长期的工作实践中，贵研检测公司在贵金属检测方面的能力和水平始终处于国内领先地位，许多项目已经达到国际先进水平。致力检测标准研究，充分发挥行业地位和专业水平。结合国内外技术发展，建立了我国相对完整的贵金属分析检测方法标准体系：制（修）订国家、行业、企业分析方法标准共 300 多项、荣获国家和省部级科技成果奖 70 余项。

标准主编单位贵研检测科技（云南）有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外的贵金属合金产品标准及分析标准，根据收集到的标准开展试验，编写现场试验过程报告模板，编制实测数据统计表，公

司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求多家企业的修改意见，最终带领编制组完成标准的编制工作。云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司提供实验样品，有色金属技术经济研究院有限责任公司、云南贵金属实验室有限公司负责标准审定外部协调。

各验证单位，积极参加标准调研工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，主要负责标准中检测范围文本内容编写把关，承担标准中的试验验证工作。贵研资源（易门）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、山东恒邦冶炼股份有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司为一验单位，主要负责条件试验、加标回收、精密度进行可靠的数据分析确定及试验验证工作；江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、紫金矿业集团股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、南京市产品质量监督检验院（南京市质量发展与先进技术应用研究院）、昌乐诚信黄金有限公司、金川集团股份有限公司为二验单位，主要精密度试验进行可靠的数据分析确定及承担标准中的试验验证工作，为标准技术要求提供有力保障。

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
杨辉	负责试验方案设计及试验、撰写实验报告、标准稿及编制说明
赵万春、金娅秋、李秋莹	负责标准的工作指导、标准文本的编写及组织协调
孙祺	样品制备
滕龙、白鑫、齐涛	参与分析测试、方法比对
朱武勋、向磊	标准审定外部协调
陈晓科、陈丽华、王皓莹、吴卓葵、王凌燕、郁丰善、王晓、陈祝海、张卓佳、高瑞峰、张琪、王玮、冯燕波、罗仙、宋凯悦、张欣雅、田大鹏、陈能、宋萌、郭杨、杨华东、李倍、马丽、刘伟、李力	方法试验验证

（四） 主要工作过程

1、 预研阶段

1.1 标准调研

2022 年 4 月，由全国有色金属标准化技术委员会发函组织标准编制组单位讨论技术要求，并征求相关企业意见，由主编单位整理后初步形成草案稿。

1.2 标准工作会议

2023 年 5 月，贵研检测科技（云南）有限公司、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司为主编单位提出修订《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分 金量的测定》标准计划进行认真讨论，并提出进一步修改意见。

2、 立项阶段

2023 年 5 月，贵研检测科技（云南）有限公司、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分 金含量的测定》标准项目建议书、立项报告及标准草案等材料，全体委员会讨论论证同意该标准立项。

2024 年 1 月，国标委发布了（国标委发[2023]63 号）文件，下达了修订《贵金属合金化学分析方法 第 1 部分 金含量的测定》国家标准的任务，项目计划编号为 20232187-T-610，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3、 起草阶段

3.1 标准进度汇报及进度协调会

2024 年 1 月全国有色金属标准化技术委员会在海南省琼海市召开了标准项目任务落实会议，会议对《贵

金属合金化学分析方法 第1部分金量的测定》进行了任务落实。

2024年3月贵研检测科技(云南)有限公司、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司,开展标准进度汇报及进度协调会,会议汇报标准的完成情况及需要协调问题,在本标准的试验过程中,针对贵金属银金合金、金铜合金及钯银铜金铂铑进行了样品熔炼,对试样进行精密度及加标回收率实验。

3.2 验证样品发放及数据反馈

2024年10月,标准主编单位向验证单位发放验证样品及征求意见稿。在本标准的试验过程中,采用贵金属合金样品做加标回收试验,银金合金、金铜合金及钯银铜金铂铑样品做精密度试验来计算方法的准确度及重复性、再现性。根据验证单位返回的数据,于2024年11月形成了标准讨论稿及编制说明。

4、 征求意见阶段

2024年12月16日-19日,全国有色金属标准化技术委员会贵金属分标委召开讨论会,来自江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、北矿检测技术股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、金川集团股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、南京市产品质量监督检验院等多家单位的专家对标准讨论稿和编制说明进行了认真、仔细的讨论,并提出修改意见和建议。收到《征求意见稿》后,回函并有建议或意见的单位数有18个,根据各位专家意见和建议对标准征求意见稿进行了修改。

5、 审查阶段

6、 报批阶段

二、 标准的编制原则

(一) 符合性

标准格式严格按照 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分:试验方法标准》等文件的要求编写,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:确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性计算。

(二) 适用性和先进性

结合贵金属合金材料生产和使用的实际需求,修订新增加了测定方法和测定范围,提高了本方法的适用性。通过多年的实际经验及充分调研,本标准增加了火试金法,使方法更稳定更准确的,提升了精密度和准确度。

修订包括:本标准代替 GB/T 15072.1-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金含量的测定》,与 GB/T 15072.1-2008 相比,除结构调整和编辑性改动外,主要技术变化如下:

1、增加了原标准中测定的方法,增加火试金重量法,使标准方法更稳定精确。

2、更新了合金材料的适用性,在原标准适用于合金基础上,增加了 AuAgPd、AuCuPtAg、AuGe、AuPdMo、PdAgCuAuPt 中金的测定,能完全覆盖当前国内外贵金属合金产品的需求,使标准的应用更广泛。

3、更改了滴定设备,将“电位计”改为“自动电位滴定仪”使标准方法更稳定准确。

三、 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

本标准是第三次修订,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》的规定起草。增加了“标准使用安全警示”、“规范性引用文件”、“术语和定义”。对测定范围扩展,能完全覆盖当前国内外贵金属合金产品的需求,测定范围的上限由“99.5%”更改为“99.6%”。更改了滴定设备,将“电位计”更改为“自动电位滴定仪”,使标准方法更稳定精确。增加了火试金法,使方法更快速、更简便、更稳定更准确,覆盖面更广,增强了方法的普适性,有利于推动金合金综合技术的发展;对贵金属合金中银的再现性及重现性数据进行补充。将原版本的允许差改为了重复性限和再现性限。为现代分析检测领域对分析方法的建立提出了更加严格的要求,为了使检测方法在行业内更具说服力。

(一) 标准检测范围确定

为保证金含量的准确、快速测定要求。根据贵金属合金中金的牌号,确定硫酸亚铁电位滴定法测定范围:3.0%~99.6%;火试金重量法测定范围:5.0%~99.6%。

(二) 试验方法确定

1、 硫酸亚铁电位滴定法

1.1 试样溶解条件的选择

为了使试样中金充分溶解并转化为可测定金的状态，对新增加的 AuAgPd (3%)、AuCuPtAg (73%)、AuGe (98%)、AuPdMo (55%)、PdAgCuAuPt (10%) 采用多种溶样、处理方法，并进行结果对照。结论：AgAuPd 合金溶解可采用先加入 5mL 硝酸和 20mL 盐酸、20 mL 盐酸，5 mL 硝酸聚四氟乙烯消化罐 12 h 溶解和 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢于聚四氟乙烯消化罐 12 h 溶解；AuCuPtAg、PdAgCuAuPt 合金需采用 20 mL 盐酸，5 mL 硝酸聚四氟乙烯消化罐 12 h 溶解和 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢于聚四氟乙烯消化罐 12 h 溶解；AuGe 合金都能溶解。在实际检测过程中需根据合金中不同元素含量选择最优试样溶解方式。

1.2 硫酸与磷酸混合酸用量的影响

硫磷混酸加入量 1 mL、3 mL 时，测定结果误差较大；在硫磷混酸加入量在 5 mL、7 mL、9 mL 时，测定值与加入金量误差较小，因此选择硫磷混酸加入量为 5 mL。

1.3 氯化亚铜溶液用量影响

考虑到待测溶液中的铂族金属对滴定产生干扰，加入氯化亚铜将金还原，分离铂族金属。结论：氯化亚铜加入量 4 mL、6 mL 时，金未还原完全，测定结果偏低；在氯化亚铜加入量在 8 mL、10 mL、12 mL 时，测定值与加入量误差较小，因此选择氯化亚铜加入量为 8 mL。

1.4 电流滴定仪与自动电位滴定仪滴定结果对比

结论：手动滴定由于体积读数误差、搅拌不均匀等因素均可引入误差。自动电位滴定法测定结果得到的 RSD 值明显小于手动滴定法，实验重现性更好，精密度高。可以替代手动滴定法。

1.5 杂质元素干扰与消除

取 10.00 mg 金，分别加入各杂质元素，分离后，常见杂质元素在加入量范围内不干扰测定。

1.6 试样加标回试验

通过加标回收来验证方法的准确度。称取一定量样品，溶解处理后，加入不同量的金标准溶液，加标回收率 99.66%~100.50%。

1.7 起草单位精密度试验

按照选定的方法对试验样品中的金进行 7 次独立的测定，测定结果见表 2。

表 2 精密度试验结果

样品名称	金的质量分数 (%)	平均值 (%)	SD	RSD (%)
AgAu (3%)	3.02 3.01 3.03 3.03 3.02 3.03 3.04	3.03	0.0083	0.274
AuAgPd (3%)	2.98 2.99 3.01 2.98 2.99 2.96 3.02	2.99	0.020	0.68
AgAu2# (6%)	6.07 6.05 6.06 6.06 6.06 6.07 6.06	6.06	0.0067	0.11
PdAgCuAuPtZn (10%)	9.81 9.79 9.75 9.82 9.85 9.76 9.78	9.79	0.035	0.358
PdAgCuAuP (10%)	9.87 9.79 9.81 9.84 9.76 9.77 9.79	9.80	0.039	0.399
AgAuPd (30%)	29.93 29.90 29.89 29.88 29.98 29.94 29.92	29.92	0.034	0.114
AuCu (40%)	39.90 39.88 39.84 39.84 39.85 39.80 39.85	39.85	0.032	0.08
AuPdMo (50%)	54.97 54.93 54.99 55.01 55.02 54.94 55.05	54.99	0.043	0.079
AuAgCuNi (60%)	60.05 59.98 59.94 60.03 60.04 59.93 59.96	59.99	0.050	0.083
AuAgPt (69%)	68.97 68.95 68.93 68.89 69.01 69.03 68.88	68.95	0.057	0.082
AuPdNi (70%)	69.98 69.97 69.95 70.01 70.05 69.93 69.89	69.97	0.052	0.075

AuCuPtAg (73%)	72.98 72.88 72.95 73.01 72.89 72.91 72.94	72.94	0.048	0.065
AuPtPd (70%)	70.01 69.95 69.98 69.97 69.88 69.91 69.85	69.94	0.058	0.082
AuPd20 (80%)	80.12 80.15 80.05 80.00 80.03 80.15 80.22	80.10	0.079	0.098
AuGe (98%)	97.88 97.85 97.96 97.89 97.90 97.86 97.87	97.89	0.036	0.035
AuAg (99.5%)	99.59 99.51 99.55 99.57 99.61 99.53 99.55	99.56	0.034	0.035

表 3 实验误差

序号	样品名称	试验次数 n	Max	Min	极差 (%)	标准偏差 S	3S
1	AgAu (3%)	7	3.04	3.01	0.025	0.0083	0.025
2	AuAgPd (3%)	7	3.02	2.96	0.058	0.0203	0.061
3	AgAu (6%)	7	6.07	6.05	0.020	0.0067	0.020
4	PdAgCuAuPt (10%)	7	9.87	9.76	0.110	0.0391	0.117
5	PdAgCuAuPtZn (10%)	7	9.85	9.75	0.100	0.0351	0.105
6	AgAuPd (30%)	7	29.98	29.88	0.100	0.0342	0.102
7	AuCu (40%)	7	39.90	39.80	0.100	0.0318	0.096
8	AuPdMo (50%)	7	55.05	54.93	0.120	0.0435	0.130
9	AuAgCuNi (60%)	7	60.05	59.93	0.120	0.0497	0.149
10	AuAgPt (69%)	7	69.03	68.88	0.150	0.0567	0.170
12	AuCuPtAg (73%)	7	73.01	72.88	0.130	0.0475	0.143
13	AuPtPd (70%)	7	70.01	69.85	0.160	0.0577	0.173
14	AuPd20 (80%)	7	80.22	80.00	0.220	0.0787	0.236
15	AuGe (98%)	7	97.96	97.85	0.110	0.0364	0.109
16	AuAg (99.5%)	7	99.61	99.51	0.100	0.0344	0.103

从表 2、3 结果可知，16 种贵金属金样品精密度试验结果的 RSD 在 0.034%~0.358% 之间，该方法精密度良好，能够满足分析要求。

采用格拉布斯 (Grubbs) 检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验，结果见表 4 所示。

表 4 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差	G _{max} (位数)	G _{min} (位数)
AgAu (3%)	3.04	3.01	0.0083	1.411	1.601
AuAgPd (3%)	3.02	2.96	0.0203	1.496	1.355
AgAu (6%)	6.07	6.05	0.0067	1.611	1.396
PdAgCuAuPt (10%)	9.87	9.76	0.0391	1.681	1.133
PdAgCuAuPtZn (10%)	9.85	9.75	0.0351	1.590	1.263
AgAuPd (30%)	29.98	29.88	0.0342	1.757	1.171
AuCu (40%)	39.9	39.8	0.0318	1.525	1.615
AuPdMo (50%)	55.05	54.93	0.0435	1.446	1.314
AuAgCuNi (60%)	60.05	59.93	0.0497	1.208	1.208

AuAgPt (69%)	69.03	68.88	0.0567	1.386	1.260
AuPdNi (70%)	70.05	69.89	0.0524	1.553	1.499
AuCuPtAg (73%)	73.01	72.88	0.0475	1.534	1.203
AuPtPd (70%)	70.01	69.85	0.0577	1.288	1.486
AuPd20 (80%)	80.22	80	0.0787	1.489	1.307
AuGe (98%)	97.96	97.85	0.0364	2.002	1.021
AuAg (99.5%)	99.61	99.51	0.0344	1.497	1.413

经查表, $\lambda(0.05, 7)$ 的临界值为 2.020。因此, 上述 16 种样品 7 次独立测定的结果均无异常值, 表明该方法精密度良好。

1.7.2 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的精密度, 10 家验证单位按照起草单位制定的实验方案进行了验证试验, 并对 5 种样品在重复条件下分别独立测定了 7 次, 对原始测定的数据进行格拉布斯 (Grubbs) 检验法检验, 各实验室代码及测定结果见附表 1-2 所示。

根据所取显著性水平 α 和重复测定次数 n , 查得 Grubbs 检验临界值表 $\lambda(\alpha, n)$ 。当统计量 G_i 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值, 则判定为非异常值; 当 G_i 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值, 且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时, 则判定为歧离值, 此时该测量值若非技术错误导致, 则仍可计入后续统计; 当 G_i 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时, 则判定为离群值, 应当剔除。

1.8 方法的重复性和再现性

1.8.1 组间离群值检验

本标准基于对 $AgAu_3$ 、 $AgAu_6$ 、 $PdAgCuAuPtZn$ 、 $AuCu_{40}$ 、 $AgAu_{99.55}$ 个水平的贵金属合金中金元素的测定数据进行计算重复性和再现性。

每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据; 采用迪克逊 (Dixon) 法对每个样品水平进行离群值检验, 结果如附表 3 所示。

根据所取显著性水平 α 和重复测定次数 n , 查得双侧 Dixon 检验临界值表 $f(\alpha, n)$ 。当统计量 r_1 和 r_{10} 中的较大值小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值, 则判定为非异常值; 当 r_1 和 r_{10} 中的较大值大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值, 且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时, 则判定为歧离值, 此时该测量值若非技术错误导致, 则仍可计入后续统计; 当 r_1 和 r_{10} 中的较大值大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时, 则判定为离群值, 应当剔除。从附表 3 结果可知, 无异常值。

1.8.2 重复性和再现性的计算

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求对每个样品水平的测试数据进行统计, 计算方法的重复性和再现性。对本方法 5 个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性和再现性进行汇总, 见表 5 所示。

表 5 样品水平的平均值、重复性 (r) 和再现性 (R)

$w_{Au}/\%$	3.02	6.05	9.81	39.89	99.32
r	0.038	0.044	0.11	0.13	0.57
R	0.052	0.082	0.19	0.22	0.58
注: 95%置信概率。					

2、火试金重量法

2.1 金银比例的选择

金与银的比例为 1:3 对于分金是必要的, 按照方法进行试验, 试验了 Au:Ag 为 1:2、1:2.5、1:3 的比例, 试验结果表明, 此类比例对分金没有明显的影响, Au:Ag<1:2, 则分金困难, 银量过多会有少量银未被溶解完全, 或者分解金易碎不成片, 造成损失。试验选择金银比例 Au:Ag 为 1:2.5。

2.2 试样熔炼的选择

金合金试料中, 由于试料含铜、镍和锡量过高直接灰吹, 难以完全氧化成金银合金粒, 灰皿中有残留熔

渣，造成结果偏低。试验结果表明，金合金试料中含铜、镍和锡含量大于 20% 都需进行熔炼后在灰吹。

2.3 熔炼温度的选择

金合金试料中，铜、镍和锡含量 >20% 的试料需先进行熔炼富集分离再进行灰吹。过程的好坏直接影响最终测定的结果。在相同条件下设定熔炼温度为：800℃、850~890℃、900~930℃、930~950℃ 的对比试验。结果表明在相同条件下熔炼温度控制在 900~930℃ 所测结果准确可靠。

2.4 铅量的选择

2.4.1 金合金试料中，铜、镍和锡含量 >20% 的试验过程中，称取试样加入适量银与铅粒直接灰吹会导致试料灰吹后灰皿中有残留渣、灰吹不彻底，结果偏低。试验表明：试料中加入混合剂（10+1）20g 约含铅 18g，铅粒 10g 熔炼氧化掉杂质元素，然后在进行灰吹才能得到完整的金银合金粒，结果准确可靠。

2.4.2 金合金试料中，铜、镍和锡含量 ≤20% 的，称取试样加入适量银与铅包裹灰吹得到金银合金颗粒，过程加入铅量过少则试料不能完全熔化，过多则延长了灰吹时间试验选择了加入铅量为 15g、20g、25g 分别进行实验，结果表明，所测数据没有明显差异，结果准确。方法选择加入铅量为 20g。

2.5 贵金属元素干扰

考虑贵金属对化学试剂的稳定性按以下顺序增强：Ag < Au < Pd < Pt < Os < Rh < Ru < Ir，称取 200 mg 金，分别加入各铂族金属元素。结论：含有铂、铑、铱和钌的贵金属金合金中，铂、铑、铱和钌元素的存在会使测定结果偏高，影响结果准确性。虽然钯溶于硝酸，但在分金过程中需根据试样中不同的钯含量，调整分金的酸度，不满足标准的普适性要求，对含有钯的贵金属金合金中金的分析方法不采用火试金重量法。

2.6 试样加标回试验

通过加标回收来验证方法的准确度。称通过加标回收来验证方法的准确度。称取一定量样品，溶解处理后，加入不同量的金标准，以下同实验方法测定。结果列于下表，加标回收率为 99.55%~100.47%。满足贵金属合金中金含量测定对准确度的要求。满足贵金属合金中金含量测定对准确度的要求。

表 6 加标回收试验结果

序号	样品名称	称样量 (g)	加入金量 (mg)	测的金量 (mg)	回收率 (%)
1	AgAu (6%)	0.451217	50.124	79.021	99.59%
		0.350689	99.812	122.784	100.35%
		0.307381	201.065	220.691	99.90%
2	AuCu (10%)	0.451035	49.765	94.451	100.16%
		0.351091	99.871	134.697	100.10%
		0.300789	198.653	229.018	100.31%
2	AuCu (30%)	0.400137	47.663	87.459	100.47%
		0.349871	99.651	134.098	99.84%
		0.251089	198.423	223.287	100.02%
3	AuAgSn (30%)	0.398725	49.098	167.991	99.90%
		0.350217	97.048	201.687	100.17%
		0.249877	199.521	274.287	100.11%
4	AuAg (40%)	0.401768	49.061	210.025	99.91%
		0.350126	97.119	236.994	99.85%
		0.247947	196.094	295.149	100.21%
5	AuCu (60%)	0.299743	49.074	228.380	99.75%
		0.201259	96.063	216.456	99.82%
		0.099789	197.015	256.709	100.09%
6	AuAgCu (59.5%)	0.304796	49.977	230.965	99.74%
		0.199713	94.651	213.241	100.36%

		0.099872	202.064	261.368	99.87%
7	AuAg (60%)	0.301499	49.985	230.553	100.05%
		0.199706	101.265	220.869	99.68%
		0.102367	199.765	261.073	100.08%
8	AuAgCuNi (60%)	0.312795	49.265	236.911	99.98%
		0.199257	98.399	217.933	100.40%
		0.102376	194.218	255.633	100.01%
9	AuAgCuMn (60.5%)	0.301247	46.697	228.349	99.58%
		0.199974	98.492	219.076	100.33%
		0.100465	195.189	255.769	99.60%
10	AuAg (70%)	0.298746	47.136	256.078	100.25%
		0.197436	95.987	234.074	99.83%
		0.099751	198.257	268.023	99.60%
11	AuAgCu (70%)	0.301765	47.998	259.113	100.08%
		0.197653	99.054	237.332	99.83%
		0.099766	193.065	262.861	100.37%
12	AuCuNiZn (74.5%)	0.304756	49.069	275.533	99.81%
		0.199056	96.751	244.670	100.19%
		0.100165	193.099	267.531	100.08%
13	AuNiCu (75%)	0.306987	46.522	276.179	99.60%
		0.201813	96.099	247.075	100.13%
		0.125954	196.057	290.283	99.75%
14	AuSn (80%)	0.249535	51.099	250.452	99.87%
		0.167919	99.098	233.248	100.08%
		0.049877	194.097	233.944	99.56%
15	AuNi (91%)	0.248974	48.654	274.872	100.28%
		0.148941	93.467	228.795	99.80%
		0.050146	191.065	236.627	99.78%
16	AuNiCu (91%)	0.248971	49.067	275.108	100.01%
		0.148972	96.069	231.321	100.24%
		0.050789	196.874	242.985	99.98%
17	AuNiCe (90.5%)	0.248724	49.557	274.279	100.25%
		0.149987	98.065	233.579	99.81%
		0.054792	197.512	247.017	100.25%
18	AuNiGd (90.5%)	0.250861	46.120	272.698	99.77%
		0.146972	98.251	230.996	99.99%
		0.044982	198.646	239.274	100.26%
19	AuNiY (90.5%)	0.257816	48.258	279.803	100.45%
		0.148891	98.367	232.086	99.89%
		0.048922	193.010	236.946	99.72%
20	AuNiCr (94%)	0.257894	49.887	282.662	100.08%
		0.148926	98.165	232.586	99.75%
		0.050089	191.074	236.284	100.03%

21	AuGe (98%)	0.247822	49.555	292.074	99.55%
		0.158812	97.512	252.925	100.40%
		0.050698	194.572	244.185	99.78%
22	AuBe (99%)	0.257846	48.951	303.961	100.07%
		0.152169	98.123	248.618	99.87%
		0.050174	197.594	247.216	100.19%
23	AuAg (99.5%)	0.249006	48.456	296.466	99.66%
		0.151279	96.052	246.726	99.87%
		0.049952	198.541	248.293	100.39%

2.7 精密度试验

2.7.1 起草单位精密度试验

分别称取金合金样品各 7 份，按照上述最佳条件测定。RSD 结果为 0.032%~0.427%。满足贵金属合金中金含量测定对精密度的要求。

表 7 精密度试验结果

样品名称	金的质量分数 (%)				平均值 (%)	SD	RSD (%)
AgAu1# (6%)	6.43	6.44	6.45	6.45	6.45	0.0088	0.14
		6.45	6.44	6.46			
AuCu (10%)	9.85	9.96	9.84	9.91	9.89	0.042	0.43
		9.89	9.87	9.92			
AuAgSn (30%)	29.89	29.86	29.83	29.80	29.83	0.035	0.12
		29.81	29.83	29.79			
AuAg (40%)	39.95	39.97	39.91	39.92	39.95	0.026	0.066
		39.97	39.95	39.98			
AuCu (60%)	59.85	59.77	59.79	59.83	59.82	0.056	0.094
		59.86	59.74	59.90			
AuAgCuG (59.5%)	59.35	59.39	59.44	59.32	59.38	0.039	0.065
		59.40	59.40	59.39			
AuAg (60%)	59.85	59.88	59.95	59.88	59.89	0.034	0.056
		59.87	59.92	59.90			
AuAgCuNi (60%)	60.05	59.98	59.94	60.03	59.99	0.050	0.083
		60.04	59.93	59.96			
AuAgCuMn (60.5%)	60.25	60.33	60.37	60.27	60.30	0.046	0.076
		60.29	60.34	60.26			
AuAg (70%)	69.91	69.97	69.98	69.93	69.94	0.026	0.037
		69.95	69.92	69.93			
AuAgCu (70%)	69.95	69.90	69.99	69.91	69.96	0.048	0.069
		70.01	70.02	69.93			
AuCuNiZn (74.5%)	74.39	74.28	74.33	74.34	74.31	0.056	0.075
		74.21	74.32	74.30			
AuNiCu (75%)	74.85	74.80	74.79	74.77	74.81	0.045	0.060
		74.76	74.84	74.88			
AuSn (80%)	79.96	79.93	79.89	79.88	79.89	0.045	0.056
		79.91	79.85	79.83			
AuNi (91%)	90.85	90.91	90.79	90.82	90.86	0.049	0.054
		90.93	90.88	90.86			
AuNiCu (91%)	90.77	90.85	90.71	90.83	90.79	0.048	0.053
		90.79	90.76	90.82			
AuNiCe (90.5%)	90.35	90.42	90.40	90.32	90.35	0.048	0.053
		90.29	90.33	90.31			
AuNiGd (90.5%)	90.29	90.33	90.34	90.27	90.32	0.052	0.058
		90.37	90.39	90.25			

AuNiNd (90%)	89.85 89.87 89.79 89.73 89.77 89.89 89.74	89.81	0.064	0.072
AuNiY (90.5%)	90.33 90.29 90.21 90.24 90.19 90.27 90.31	90.26	0.052	0.057
AuNiCr (94%)	93.79 93.88 93.77 93.81 93.74 93.85 93.77	93.80	0.049	0.052
AuGe (98%)	97.75 97.90 97.91 97.99 97.83 97.85 97.81	97.86	0.078	0.080
AuBe (99%)	99.02 98.85 98.86 98.90 98.93 98.87 98.88	98.90	0.059	0.059
AuAg (99.5%)	99.61 99.58 99.54 99.63 99.58 99.63 99.60	99.60	0.032	0.032

采用格拉布斯 (Grubbs) 检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验, 结果见表 8 所示。

表 8 精密度试验异常值结果

样品名称	Max	Min	标准偏差	G _{max} (位数)	G _{min} (位数)
AgAu (6%)	6.46	6.43	0.0088	1.665	1.420
AuCu (10%)	9.96	9.84	0.0422	1.625	1.219
AuAgSn (30%)	29.89	29.79	0.0351	1.708	1.139
AuCu (60%)	59.9	59.74	0.0560	1.429	1.429
AuAg (40%)	39.98	39.91	0.0265	1.134	1.512
AuAgCuGd (59.5%)	59.44	59.32	0.0387	1.441	1.662
AuAg40 (60%)	59.95	59.85	0.0335	1.705	1.278
AuAgCuMn (60.5%)	60.37	60.25	0.0456	1.503	1.127
AuAgCuNi (60%)	60.05	59.93	0.0497	1.208	1.208
AuAg (70%)	69.98	69.91	0.0261	1.478	1.204
AuAgCu (70%)	70.02	69.90	0.0485	1.268	1.209
AuCuNiZn (74.5%)	74.39	74.21	0.0560	1.429	1.786
AuNiCu (75%)	74.88	74.76	0.0446	1.505	1.185
AuSn (80%)	79.96	79.83	0.0450	1.493	1.397
AuNi9 (91%)	90.93	90.79	0.0489	1.373	1.490
AuNiCu (91%)	90.85	90.71	0.0480	1.251	1.668
AuNiCe (90.5%)	90.42	90.29	0.0479	1.551	1.163
AuNiGd (90.5%)	90.39	90.25	0.0520	1.347	1.347
AuNiNd (90%)	89.89	89.73	0.0643	1.312	1.178
AuNiY (90.5%)	90.33	90.19	0.0519	1.294	1.405
AuNiCr (94%)	93.88	93.74	0.0491	1.599	1.250
AuGe2 (98%)	97.99	97.75	0.0780	1.629	1.446
AuBe (99%)	99.02	98.85	0.0587	2.019	0.876
AuAg (99.5%)	99.63	99.54	0.0321	1.069	1.737

经查表, $\lambda(0.05, 7)$ 的临界值为 2.020。因此, 上述 24 种样品 7 次独立测定的结果均无异常值, 表明该方法精密度良好。

2.7.2 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的精密度, 11 家验证单位按照起草单位制定的实验方案进行了验证试验, 并对 4 种样

品在重复条件下分别独立测定了7次，对原始测定的数据进行格拉布斯（Grubbs）检验法，其中歧离值用（*）标出，离群值用（**）标出，各实验室代码及测定结果附表5-6所示。

根据所取显著性水平 α 和重复测定次数 n ，查得Grubbs检验临界值表 $\lambda(\alpha, n)$ 。当统计量 G_i 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为非异常值；当 G_i 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 G_i 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

2.8 方法的重复性和再现性

2.8.1 组间离群值检验

本标准基于对AgAu₆、AgAu₄₀、AgAu₇₀、AgAu_{99.554}个水平的贵金属合金中金元素的测定数据进行计算重复性和再现性。每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据；采用迪克逊（Dixon）法对每个样品水平进行离群值检验，结果如附表7所示。

根据所取显著性水平 α 和重复测定次数 n ，查得双侧Dixon检验临界值表 $f(\alpha, n)$ 。当统计量 r_1 和 r_{11} 中的较大值小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为非异常值；当 r_1 和 r_{11} 中的较大值大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 r_1 和 r_{11} 中的较大值大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。从附表7结果可知，无异常值。

2.8.2 重复性和再现性的计算

根据GB/T6379.2-2004的要求对每个样品水平的测试数据进行统计，计算方法的重复性和再现性。

对本方法4个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性和再现性进行汇总见附表8，计算结果见表9所示。

表9 样品水平的平均值、重复性（ r ）和再现性（ R ）

$w_{Au}/\%$	6.43	39.94	69.95	99.55
r	0.060	0.11	0.13	0.11
R	0.10	0.13	0.16	0.14
注：95%置信概率。				

四、 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

本标准是我国贵金属合金化学分析方法系列标准之一，本部分为金含量的测定方法，几乎涵盖了目前主流的贵金属合金，使用范围非常广泛。在标准的制定过程中，并以我国“中国智造2025”“中国创造”等自主品牌的宏伟目标为基础，参考AAMA、ASTM、ISO等先进标准，进一步规范国内贵金属合金的检测方法，保证贵金属合金的质量，技术指标先进，具有充分的先进性、科学性、普遍性、广泛性和适用性，利于提高我国贵金属合金产品的国际竞争力，更有助于：（1）提高我国“智能制造2025，工业4.0”的技术水平，创造出国际声誉；（2）促进我国“一带一路”的发展战略，推动我国海外市场的发展，同时制定高水平标准将促进一带一路沿线的贸易，为我国贸易打开新局面；（3）促进早日规范贵金属合金产品性能评价方法，采用统一标准对产品进行有效的表征，极大程度上促进产业发展。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

无采用。

七、 与现行法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准属于有色金属标准体系“贵金属及其合金分析方法”类，“钌、铑、钯、银、钼、铱、铂、金及其合金的化学分析方法”系列。

本标准修订时，考虑到与国际标准和规范接轨，在规范性引用文件上按我国标准体系作了调整和编辑，

并引用了国际标准已转化为我国国家标准的最新有效版本，在标准的技术要求、试验方法、等方面与国内相关标准协调一致；新修订的《贵金属合金化学分析方法 第1部分：金含量的测定》在安全性方面直接引用和贯彻执行了国家强制性标准，从技术上保证了产品的使用安全和可靠性，条文精炼表达清楚，技术要求全面、准确、科学、合理；标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关法规，符合 GB/T 1.1 的有关要求。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、 标准性质的建议说明

鉴于本标准规定的《贵金属合金化学分析方法 第1部分：金含量的测定》，虽然有涉及人身及设备安全的内容，但其属产品标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

1. 首先应在实施前保证标准文本的充足供应，使每个制造厂设计单位以及检测机构等都能及时获得本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2. 本次修订的《贵金属合金化学分析方法 第1部分：金含量的测定》，不仅与生产企业有关，而且与设计单位、检测机构等相关。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3. 可以针对标准使用的不同对象，如制造厂、质量监管等相关部门，有侧重点地进行标准的培训和宣贯，以保证标准的贯彻实施。

4. 建议本标准批准发布6个月后实施。

十一、 废止现行有关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替 GB/T 15072.1—2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金含量的测定》。

十二、 其他应予说明的事项

无。

附表1 实验室代码

代码	实验室名称	代码	实验室名称
1	贵研检测科技（云南）有限公司	2	贵研资源（易门）有限公司
3	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司	4	北矿检测技术股份有限公司
5	郴州市产商品质量监督检验所	6	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司
7	紫金矿业集团股份有限公司	8	昌乐诚信黄金有限公司
9	南京市产品质量监督检验院（南京市质量发展与先进技术应用研究院）	10	金川集团股份有限公司

附表2 精密度试验数据

水平	实验室代码	Au 的质量分数/（%），n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
1	1	3.02	3.01	3.03	3.03	3.02	3.03	3.04	3.04	3.01	3.03	0.0083	0.274
	2	3.00	3.00	2.99	3.00	2.99	3.01	3.00	3.01	2.99	3.00	0.0082	0.273
	3	3.01	3.01	3.02	3.01	3.02	3.02	3.02	3.02	3.01	3.02	0.0057	0.189
	4	3.04	3.05	3.04	3.03	3.04	3.05	3.03	3.05	3.03	3.04	0.0081	0.265
	5	3.05	3.04	3.03	3.04	3.04	3.03	3.02	3.05	3.02	3.03	0.0104	0.341
	6	3.02	3.03	3.03	3.02	3.02	3.03	3.03	3.03	3.02	3.02	0.0046	0.151
	7	2.99	3.05	2.97	3.04	2.97	3.00	3.04	3.05	2.97	3.01	0.0330	1.097
	8	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	0.0029	0.095
	9	3.01	3.02	3.02	3.03	3.01	3.03	3.03	3.03	3.01	3.02	0.0074	0.243
	10	3.02	3.00	2.97	3.02	3.00	2.99	3.01	3.02	2.97	3.00	0.0177	0.589
2	1	6.07	6.05	6.06	6.06	6.06	6.07	6.06	6.07	6.05	6.06	0.0067	0.110
	2	6.01	6.03	6.03	5.99	5.99	6.01	5.98	6.03	5.98	6.01	0.0190	0.316
	3	6.06	6.05	6.06	6.07	6.07	6.06	6.06	6.07	6.05	6.06	0.0055	0.091
	4	6.04	6.03	6.05	6.03	6.05	6.05	6.06	6.06	6.03	6.04	0.0093	0.154
	5	6.07	6.08	6.07	6.06	6.06	6.08	6.07	6.08	6.06	6.07	0.0089	0.147

水平	实验室代码	Au 的质量分数/ (%) , n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%	
		1	2	3	4	5	6	7						
水平	6	6.05	6.06	6.06	6.06	6.06	6.07	6.06	6.07	6.05	6.06	0.0055	0.091	
	7	5.98	6.00	6.04	6.03	5.98	6.03	6.06	6.06	5.98	6.02	0.0291	0.484	
	8	6.07	6.06	6.06	6.06	6.07	6.07	6.07	6.07	6.07	6.06	6.06	0.0050	0.083
	9	6.09	6.07	6.09	6.07	6.06	6.08	6.08	6.09	6.09	6.06	6.08	0.0093	0.152
	10	6.00	6.05	5.98	6.03	5.99	6.06	6.02	6.06	6.06	5.98	6.02	0.0295	0.490
	3	1	9.81	9.79	9.75	9.82	9.85	9.76	9.78	9.85	9.75	9.79	0.0351	0.358
	2	9.90	9.95	9.92	9.96	9.99	9.97	9.95	9.99	9.90	9.95	0.0309	0.311	
	3	9.79	9.76	9.82	9.80	9.84	9.78	9.76	9.84	9.76	9.79	0.0298	0.305	
	4	9.75	9.84	9.81	9.74	9.79	9.83	9.76	9.84	9.74	9.79	0.0398	0.406	
	5	9.86	9.82	9.91	9.86	9.81	9.80	9.79	9.91	9.79	9.84	0.0428	0.435	
	6	9.76	9.77	9.79	9.81	9.80	9.78	9.79	9.81	9.76	9.79	0.0172	0.176	
	7	9.78	9.70	9.76	9.77	9.80	9.79	9.76	9.80	9.70	9.77	0.0326	0.334	
	8	9.77	9.76	9.78	9.84	9.81	9.82	9.79	9.84	9.76	9.80	0.0284	0.290	
	9	9.85	9.88	9.92	9.97	9.85	9.84	9.89	9.97	9.84	9.89	0.0465	0.470	
	10	9.75	9.66	9.81	9.77	9.69	9.76	9.83	9.83	9.66	9.75	0.0607	0.623	
4	1	39.90	39.88	39.84	39.84	39.85	39.80	39.85	39.90	39.80	39.85	0.0318	0.080	
	2	39.93	39.99	39.90	39.92	39.97	40.04	40.01	40.04	39.90	39.97	0.0506	0.127	
	3	39.84	39.80	39.89	39.88	39.86	39.90	39.81	39.90	39.80	39.85	0.0391	0.098	
	4	39.94	39.89	39.87	39.95	39.98	39.91	39.92	39.98	39.87	39.92	0.0373	0.093	
	5	39.96	39.93	39.88	39.86	39.82	39.89	39.84	39.96	39.82	39.88	0.0492	0.123	
	6	39.84	39.88	39.89	39.86	39.87	39.89	39.85	39.89	39.84	39.87	0.0195	0.049	
	7	39.88	39.76	39.96	39.91	39.80	39.83	39.98	39.98	39.76	39.87	0.0820	0.206	
	8	39.82	39.86	39.86	39.89	39.90	39.84	39.86	39.90	39.82	39.86	0.0258	0.065	
	9	39.99	40.04	40.02	39.97	39.97	40.00	39.92	40.04	39.92	39.99	0.0390	0.098	
	10	39.82	39.73	39.75	39.78	39.86	39.80	39.83	39.86	39.73	39.80	0.0458	0.115	
5	1	99.020	99.510	99.110	99.210	99.610	99.530	98.950	99.610	98.95	99.28	0.2691	0.271	
	2	99.087	99.367	99.098	99.529	99.336	99.477	99.045	99.529	99.045	99.28	0.1988	0.200	
	3	98.890	99.189	99.410	99.380	99.270	99.520	99.216	99.520	98.89	99.27	0.2033	0.205	

水平	实验室代码	Au 的质量分数/ (%) , n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
	4	99.670	99.250	99.140	99.380	99.110	99.460	99.230	99.670	99.11	99.32	0.1980	0.199
	5	99.350	99.130	99.050	99.160	99.660	99.510	99.080	99.660	99.05	99.28	0.2352	0.237
	6	99.570	99.109	99.290	99.430	99.130	99.080	99.160	99.570	99.08	99.25	0.1860	0.187
	7	99.020	99.380	99.110	99.610	99.240	99.410	99.030	99.610	99.02	99.26	0.2209	0.223
	8	99.383	99.569	99.280	99.138	99.487	99.059	99.610	99.610	99.059	99.36	0.2118	0.213
	9	99.510	99.220	99.120	99.510	99.590	99.550	99.530	99.590	99.12	99.43	0.1839	0.185
	10	99.490	99.550	99.620	99.480	99.580	99.460	99.420	99.620	99.42	99.51	0.0711	0.071

附表 3 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#	4#	5#
1	3.03	6.06	9.79	39.85	99.28
2	3.00	6.01	9.95	39.97	99.28
3	3.02	6.06	9.79	39.85	99.27
4	3.04	6.04	9.79	39.92	99.32
5	3.03	6.07	9.84	39.88	99.28
6	3.02	6.06	9.79	39.87	99.25
7	3.01	6.02	9.77	39.87	99.26
8	3.03	6.06	9.80	39.86	99.36
9	3.02	6.08	9.89	39.99	99.43
10	3.00	6.02	9.75	39.80	99.51
r_1	0.0494	0.1545	0.0968	0.3291	0.0246
r_{10}	0.1661	0.1448	0.3412	0.1632	0.3167
临界值	$f(0.01, 10) = 0.635$ $f(0.05, 10) = 0.530$				
判定结果	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常

附表 4 重复性和再现性的计算结果

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
1	1	3.03	0.0083	0.000183	0.000161	0.000343	0.0378	0.0519
	2	3.00	0.0082					
	3	3.02	0.0057					
	4	3.04	0.0081					
	5	3.03	0.0104					
	6	3.02	0.0046					
	7	3.01	0.0330					
	8	3.03	0.0029					
	9	3.02	0.0074					
	10	3.00	0.0177					
2	1	6.06	0.0067	0.000246	0.000615	0.000861	0.0440	0.0821
	2	6.01	0.0190					
	3	6.06	0.0055					
	4	6.04	0.0093					
	5	6.07	0.0089					
	6	6.06	0.0055					
	7	6.02	0.0291					
	8	6.06	0.0050					
	9	6.08	0.0093					
	10	6.02	0.0295					
3	1	9.79	0.0351	0.001450	0.00337	0.00482	0.107	0.194
	2	9.95	0.0309					
	3	9.79	0.0298					
	4	9.79	0.0398					
	5	9.84	0.0428					
	6	9.79	0.0172					
	7	9.77	0.0326					

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
	8	9.80	0.0284					
	9	9.89	0.0465					
	10	9.75	0.0607					
4	1	39.81	0.0318	0.002636	0.003315	0.005951147	0.143750821	0.216002305
	2	39.97	0.0506					
	3	39.85	0.0391					
	4	39.92	0.0373					
	5	39.88	0.0492					
	6	39.87	0.0195					
	7	39.87	0.0820					
	8	39.86	0.0258					
	9	39.99	0.0390					
	10	39.80	0.0458					
5	1	99.28	0.269	0.04149	0.00171	0.04320	0.57036	0.58199
	2	99.28	0.199					
	3	99.27	0.203					
	4	99.32	0.198					
	5	99.28	0.235					
	6	99.25	0.186					
	7	99.26	0.221					
	8	99.36	0.212					
	9	99.43	0.184					
	10	99.51	0.071					

附表 5 实验室代码

代码	实验室名称	代码	实验室名称
1	贵研检测科技（云南）有限公司	2	贵研资源（易门）有限公司
3	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司	4	北矿检测技术股份有限公司
5	广东省科学院工业分析检测中心	6	山东恒邦冶炼股份有限公司
7	郴州市产商品质量监督检验所	8	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司
9	紫金矿业集团股份有限公司	10	昌乐诚信黄金有限公司
11	南京市产品质量监督检验院	12	

附表 6 精密度试验数据

编号	实验室代码	Au 的质量分数/（%），n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
1	1	6.43	6.44	6.45	6.45	6.45	6.44	6.46	6.46	6.43	6.45	0.0088	0.136
	2	6.50	6.49	6.48	6.51	6.51	6.49	6.50	6.51	6.48	6.50	0.0109	0.167
	3	6.45	6.43	6.46	6.46	6.44	6.45	6.44	6.46	6.43	6.45	0.0111	0.173
	4	6.41	6.41	6.49	6.35	6.37	6.44	6.40	6.49	6.35	6.41	0.0458	0.715
	5	6.32	6.39	6.40	6.35	6.39	6.37	6.35	6.40	6.32	6.37	0.0287	0.451
	6	6.37	6.40	6.35	6.42	6.38	6.41	6.39	6.42	6.35	6.39	0.0241	0.377
	7	6.40	6.42	6.45	6.42	6.42	6.46	6.41	6.46	6.40	6.43	0.0215	0.334
	8	6.43	6.44	6.46	6.46	6.44	6.46	6.45	6.46	6.43	6.45	0.0121	0.188
	9	6.41	6.41	6.41	6.40	6.41	6.41	6.41	6.41	6.40	6.41	0.0041	0.065
	10	6.45	6.46	6.48	6.46	6.45	6.46	6.47	6.48	6.45	6.46	0.0098	0.152
	11	6.42	6.47	6.42	6.45	6.44	6.47	6.45	6.47	6.42	6.45	0.0207	0.321
2	1	39.95	39.97	39.91	39.92	39.97	39.95	39.98	39.98	39.91	39.95	0.0265	0.066

编号	实验室代码	Au 的质量分数/ (%) , n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
	2	40.04	39.88	39.89	39.98	39.94	39.99	40.01	40.04	39.88	39.96	0.0602	0.151
	3	39.99	39.91	39.98	39.96	39.92	39.91	39.92	39.99	39.91	39.94	0.0344	0.086
	4	39.89	39.94	39.87	39.84	39.98	39.92	39.99	39.99	39.84	39.92	0.0558	0.140
	5	39.82	40.00	39.73	39.86	39.77	39.85	39.75	40.00	39.73	39.83	0.0914	0.230
	6	39.91	39.84	39.94	39.93	39.90	39.87	39.96	39.96	39.84	39.91	0.0415	0.104
	7	40.01	39.95	40.02	39.98	39.89	39.96	39.96	40.02	39.89	39.97	0.0431	0.108
	8	39.99	39.94	39.91	39.89	39.88	39.93	40.01	40.01	39.88	39.94	0.0489	0.123
	9	39.97	39.97	39.97	39.98	39.96	39.96	39.96	39.98	39.96	39.97	0.0057	0.014
	10	40.00	39.96	39.97	39.97	40.00	39.98	39.99	40.00	39.96	39.98	0.0173	0.043
	11	39.98	40.00	39.97	40.02	39.96	40.03	40.01	40.03	39.96	40.00	0.0264	0.066
	3	1	69.91	69.97	69.98	69.93	69.95	69.92	69.93	69.98	69.91	69.94	0.0261
2		70.04	69.97	69.80	69.89	69.88	69.93	70.06	70.06	69.80	69.94	0.0922	0.132
3		69.99	69.95	69.97	69.96	69.91	69.93	69.90	69.99	69.90	69.94	0.0326	0.047
4		69.99	70.03	70.04	70.06	69.92	70.03	70.05	70.06	69.92	70.02	0.0482	0.069
5		69.61	69.77	70.25	70.10	69.87	69.92	69.80	70.25	69.61	69.90	0.2140	0.306
6		69.92	69.90	69.97	69.88	69.98	69.85	69.93	69.98	69.85	69.92	0.0467	0.067
7		69.92	69.91	69.82	69.84	69.86	69.88	69.94	69.94	69.82	69.88	0.0441	0.063
8		70.02	69.89	69.89	69.93	69.94	69.92	69.95	70.02	69.89	69.93	0.0443	0.063
9		69.97	69.98	69.97	69.97	69.97	69.97	69.97	69.98	69.97	69.97	0.0049	0.007
10		69.99	69.92	70.00	69.97	69.96	69.97	69.94	70.00	69.92	69.96	0.0266	0.038
11		69.98	69.99	69.94	70.01	70.01	69.98	69.99	70.01	69.94	69.99	0.0237	0.034
4	1	99.61	99.58	99.54	99.63	99.58	99.63	99.60	99.63	99.54	99.60	0.0321	0.032
	2	99.52	99.50	99.58	99.58	99.63	99.48	99.40	99.63	99.40	99.53	0.0778	0.078
	3	99.58	99.57	99.52	99.52	99.59	99.58	99.52	99.59	99.52	99.55	0.0326	0.033
	4	99.58	99.43	99.57	99.52	99.55	99.58	99.51	99.58	99.43	99.53	0.0538	0.054
	5	99.42	99.50	99.55	99.42	99.58	99.51	99.61	99.61	99.42	99.51	0.0739	0.074
	6	99.57	99.60	99.50	99.61	99.63	99.52	99.56	99.63	99.50	99.57	0.0476	0.048
	7	99.58	99.56	99.52	99.58	99.62	99.58	99.58	99.62	99.52	99.57	0.0299	0.030

编号	实验室代码	Au 的质量分数/ (%) , n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
	8	99.54	99.53	99.63	99.64	99.57	99.65	99.59	99.65	99.53	99.59	0.0486	0.049
	9	99.49	99.50	99.49	99.49	99.50	99.50	99.51	99.51	99.49	99.50	0.0072	0.007
	10	99.56	99.57	99.60	99.59	99.59	99.57	99.58	99.60	99.56	99.58	0.0149	0.015
	11	99.54	99.52	99.53	99.55	99.55	99.56	99.60	99.60	99.52	99.55	0.0258	0.026

附表 7 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#	5#
1	6.45	39.95	69.94	99.60
2	6.50	39.96	69.94	99.53
3	6.45	39.94	69.94	99.55
4	6.41	39.92	70.02	99.53
5	6.37	39.83	69.90	99.51
6	6.39	39.91	69.92	99.57
7	6.43	39.97	69.88	99.57
8	6.45	39.94	69.93	99.59
9	6.41	39.97	69.97	99.50
10	6.46	39.98	69.96	99.58
11	6.45	40.00	69.99	99.55
r ₁	0.459	0.600	0.356	0.301
r ₁₀	0.338	0.171	0.275	0.034
临界值	$f(0.01, 11) = 0.709$ $f(0.05, 11) = 0.619$			
判定结果	无异常	无异常	无异常	无异常

附表 8 重复性和再现性的计算结果

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
1	1	6.45	0.0088	0.000415	0.000876	0.00129	0.0571	0.101
	2	6.50	0.0109					
	3	6.45	0.0111					
	4	6.41	0.0458					
	5	6.37	0.0287					
	6	6.39	0.0241					
	7	6.43	0.0215					
	8	6.45	0.0121					
	9	6.41	0.0041					
	10	6.46	0.0098					
	11	6.45	0.0207					
2	1	39.95	0.0265	0.00156	0.000529	0.00209	0.111	0.128
	2	39.96	0.0602					
	3	39.94	0.0344					
	4	39.92	0.0558					
	5	39.83	0.0914					
	6	39.91	0.0415					
	7	39.97	0.0431					
	8	39.94	0.0489					
	9	39.97	0.0057					
	10	39.98	0.0173					
	11	40.00	0.0264					
3	1	69.94	0.0261	0.00199	0.00111	0.00311	0.125	0.156
	2	69.94	0.0922					
	3	69.94	0.0326					
	4	70.02	0.0482					
	5	69.90	0.2140					

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
	6	69.92	0.0467					
	7	69.88	0.0441					
	8	69.93	0.0443					
	9	69.97	0.0049					
	10	69.96	0.0266					
	11	69.99	0.0237					
4	1	99.60	0.0321	0.00175	0.000751	0.00250	0.117	0.140
	2	99.53	0.0778					
	3	99.55	0.0326					
	4	99.53	0.0538					
	5	99.51	0.0739					
	6	99.57	0.0476					
	7	99.57	0.0299					
	8	99.59	0.0486					
	9	99.50	0.0072					
	10	99.58	0.0149					
	11	99.55	0.0258					