

贵金属合金化学分析方法
第 2 部分：银含量的测定

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，全国有色金属标准技术委员会下达（国标委发[2023]63 号）文件，标准《贵金属合金化学分析方法 第 2 部分：银含量的测定》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划号：20232184-T-610，项目周期为 15 个月，完成年限为 2025 年 4 月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。标准起草单位为：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、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、贵研资源（易门）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、北矿检测技术股份有限公司、中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、金川集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、有研亿金新材料有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、南京市产品质量监督检验院、郴州市产商品质量监督检验所。

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，故贵研铂业股份有限公司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

1. 项目的必要性简述

目前，国内外关于贵金属合金中银含量的测定，仅查到 GB/T 15072.2-2008《贵金属合金化学分析方法 银合金中银量的测定 氯化钠电位滴定法》，GB/T 15072.5-2008《贵金属合金化学分析方法 金、钯合金中银量的测定 碘化钾电位滴定法》和 YS/T372.1-2006，这三种银量的检测方法与本标准中的测定方法基本相同，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银元素的可靠分析方法，但这些方法所包含的合金产品不够完整，测定范围不够宽，且大多没有提供再现性及重现性数据，不能满足现代社会对分析方法的可靠性要求，本次修订将把三个标准合并成一个标准，并且增加了更低含量的银合金的测定火试金重量法，使标准的覆盖更完全，增强了方法的普适性，有利于推动贵金属合金综合技术的发展。

2. 项目的可行性简述

标准的主编单位云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司于 80 年代就开始从事贵金属合金中银量研究，是国内首先开展该领域的先行者。公司专门成立了功能事业部，现在有成熟的银合金生产线，所生产的含银合金销往国内外，而贵研铂业股份检测中心长期配合功能事业部进行化学成分的检测，已经拥有数十年的银分析经验。测定银量的方法选择性好，常见共存元素不干扰测定，适用范围广，可覆盖较多银合金产品，操作简便，应用于样品分析中，结果令人满意。分析工作者进行了银合金的电位滴定法的系统

研究并新增了火试金重量法，拓宽了银量的测定范围。因此对该标准进行了修订。

（三）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

3.1 主要参加单位情况

标准主编单位贵研检测科技（云南）有限公司和云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外的银的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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、北矿检测技术股份有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测公司、紫金矿业集团股份有限公司为一验单位，针对银的分析条件试验、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；郴州市产商品质量监督检验所、广东省科学院工业分析检测中心、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、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）、金川集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、有研亿金新材料有限公司、中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司为二验单位，对银的分析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。

3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表 1。

表 1 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
程山、滕龙	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
金娅秋、李秋莹、陈国华	负责标准的工作指导、标准文本的编写及组织协调
杨辉、杨梅英	样品制备
钱栋、贾贵发	参与分析测试、方法比对
向磊、朱武勋	标准审定外部协调
李勇、史博洋、陈晓科、张新苗、龙秀甲、张卓佳、邱彩淋、郁丰善、高瑞峰、马丽、张月、刘朝方、刘振江、韩继标、许铭、李	方法试验验证

力、赖晓玲、冯虎林、杨华东、陈景兴、陈能、李倍、温帆、林宇、马晓玉、张玉香、陈丽华、冯燕波	
唐福彪	辅助实验

（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标准讨论稿。

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2部分：银含量的测定》国家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2部分：银含量的测定》国家标准项目建议书，标准草案及立项报告等材料，全体委员会讨论论证同意该国家标准立项。

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2部分：银含量的测定》国家标准的任务，计划号为20232184-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组织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2部分：银含量的测定》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、定期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，针对银合金进行了样品熔炼，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

CuAg、AgCuIn、PdAgCuAuPtZn、AgY 样品做精密度试验和加标回收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。

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 15 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、标准编制原则

目前，国内外关于合金中银含量测定的标准仅有 GB/T 15072.2-2008，GB/T 15072.5-2008，这两个标准自实施以来保证了贵金属及其合金材料的产品质量，对于贵金属合金中银含量的测定提供了可靠的分析方法。但是通过近几年的实践和生产所需，我们发现原标准所覆盖的范围需要扩大，也需要更快速，更准确的分析手段。为了能够准确的测定银合金新产品中银含量，我单位针对贵金属合金中银的分析测定进行了系统研究，主要包括以下几点：

(1) 代替并整合原有的国标：将以新修订的国家标准代替 GB/T 15072.2-2008 和 GB/T 15072.5-2008。

(2) 拓宽了标准的适用范围：对 GB/T 15072.2-2008 和 GB/T 15072.5-2008 中的合金适用范围进行整合，并增加了新牌号产品 AgCuIn、AuAg、AuAgCuNi、AuAgCuMn、PdAgCo、AuCuPtAg、AuCuAg、AgAuPd、PtAg/AgPt。

(3) 测定范围由 15.0%~99.5%拓宽至 2.0%~99.5%。兼顾了不同方法的测定范围，能够更加全面的覆盖贵金属合金产品的含量范围。氯化钠电位滴定法和碘化钾电位滴定法测定范围：3.0%~99.5%；火试金重量法测定范围：2.0%~99.5%。

(4) 检测方法的调整：氯化钠滴定法将滴定方法改为自动电位滴定。在提高精密度的同时，加快了分析检测速度。

(5) 增加了火试金重量法测定贵金属合金中银含量 2%~99.5%的测定方法的内容，能够降低较低含量使用滴定法引入的误差。

(6) 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，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，使检测方法在行业内更具说服力。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

1. 方法一 氯化钠电位滴定法

1.1 硝酸加入量的影响

称取0.1 g的AgCuIn样品，银名义含量是63%，加入不同体积的硝酸，使样品溶解完全，分析硝酸加入量对检测结果的影响。加入硝酸体积增加对测定结果会有一定影响，使测得的银含量偏低。因此在溶解银基样品时，硝酸加入量使银正好溶解完即可，不能加入过量硝酸。

1.2 滴定加水量的影响

样品溶解完成后，在滴定时需要加入蒸馏水，因此需要分析加入水的体积对滴定结果的影响。称取0.12 g的AgCuGeCo样品，银名义含量是69.7%，在样品溶解完全后，加入不同体积的蒸馏水，再进行滴定。结论：滴定体积小于15 mL会使滴定的电极悬空，无法测定。但加水体积过多会影响搅拌效果，且存在滴定时体积过大液体溢出的情况。因此在不影响测定的情况下，加水量选用20 mL。

1.3 共存离子对测定的影响

在使用氯化钠测定银含量的方法中，通常贵金属元素会对滴定结果产生影响。结论：当钯元素存在于样品中，会导致自动电位滴定仪滴定突越不明显，无法准确判断终点，使得滴定结果不准确。而金、铂、铱、铑、钌这些贵金属元素难溶于硝酸，因此当含有这些贵金属元素的合金需要使用其他方法测定。

1.4 自动电位滴定仪与电流滴定仪结果对比

为了满足产品检测的需求，本着更快速、更精密的原则，使用自动电位滴定仪和电流滴定仪分别对AgCuIn、AgCuGeCo、AgCuNi样品进行测定。试验结论为两种测量仪器的测定结果基本吻合。因此在本次标准修订中为了达到更好的精密度和更好的检测效果，将滴定使用的电流滴定仪更换为自动电位滴定仪。

1.5 方法精密度

表 2 精密度数据

样品名称	Ag 量 (%)			平均值 (%)	极差 (%)	标准偏差 S	3S	RSD (%)
CuAg (Ag:3.5%)	3.58	3.55	3.58	3.57	0.04	0.013	0.039	0.38
	3.57	3.57	3.59					
	3.56							
AgCuIn (Ag:63%)	63.01	63.01	63.00	63.00	0.03	0.011	0.033	0.018
	63.01	63.02	62.99					
	62.99							
AgY (Ag:99.3%)	99.37	99.36	99.32	99.32	0.09	0.035	0.105	0.035
	99.34	99.29	99.30					
	99.28							

从表 2 结果可知，3 种贵金属金样品精密度试验结果的 RSD 在 0.018%~0.38%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 3 所示。

表 3 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差	G _{max}	G _{min}
------	-------	-------	------	------------------	------------------

CuAg (Ag:3.5%)	3.59	3.55	0.013	1.381	1.593
AgCuIn (Ag:63%)	63.02	62.99	0.011	1.386	1.260
AgY (Ag:99.3%)	99.37	99.28	0.035	1.348	1.225

经查表， $\lambda(0.05, 7)$ 的临界值为 2.020。因此，上述 3 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。

1.6 加标回收率

选择 AgCuIn 样品做加标回收实验，称取 AgCuIn 样品 9 份，在样品中加入不同量的银标准溶液，按分析步骤进行加标回收实验。以 AgCuIn 样品 11 份精密度的平均值为本底值，银回收率在 99.50%~100.50% 范围内。

1.7 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的精密度，12 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 3 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。

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 CuAg_{3.5}、AgCuIn、AuY_{99.3} 3 个水平的贵金属合金中银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_{12} 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_{12} 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_{12} 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结果见附表 4。

对本方法 3 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 4 所示。

表 4 样品水平的平均值、重复性 (r) 和再现性 (R)

$w_{Ag}/\%$	3.56	63.02	99.30
r	0.07	0.32	0.41
R	0.08	0.31	0.39
注：95%置信概率。			

2. 方法二 碘化钾电位滴定法

2.1 氨水加入量的影响

为使氯化银溶解，通常在加入氨水后再进行滴定，因此需要确定氨水的加入量使氯化银在溶解完全的基础上，氨水的过剩量不影响电位滴定。实验结果：10%含量银样品加入氨水体积为 2.00 mL 合适；40%含量银样品加入氨水体积为 4.00 mL 合适；95%含量银样品加入氨水体积为 6.00 mL 合适。

2.2 滴定加水量的影响

加入水少于20 mL时，电位滴定突越不明显，无法准确判断终点，但加水量过多会影响滴定时的搅拌效果，因此滴定时加水量选用20 mL。

2.3 过滤操作滤液中银含量测定

在样品过滤的操作中，银以氯化银沉淀的形式与其他共存离子分离，滤液里含有其他的共存离子，为检测滤液中是否存在溶解的银离子，分别将PtAg、AuAgCuNi、PdAgCuAuPtZn、AuAg、PdAgCu样品过滤后的滤液，用ICP-OES电感耦合等离子体发射光谱测定，测定结果显示样品中的银含量均小于500 g/t，因此该实验说明过滤不会导致银的损失，对测定结果无影响。

2.3 方法精密度

表 5 方法的精密度数据

样品名称	Ag 量 (%)			平均值 (%)	极差 (%)	标准偏差 S	3S	RSD (%)
AuCuPtAg (Ag:4%)	4.03 4.01 3.97	4.02 4.04	3.99 4.05	4.02	0.08	0.028	0.084	0.70
CuAg (Ag:3.5%)	3.56 3.53 3.56	3.55 3.57	3.58 3.58	3.56	0.05	0.018	0.054	0.50
AuCuAg (Ag:7%)	7.51 7.52 7.50	7.48 7.49	7.54 7.50	7.51	0.06	0.020	0.060	0.26
PtAg (Ag:25%)	25.03 24.98 25.02	25.04 24.97	25.01 25.05	25.01	0.08	0.030	0.090	0.12
AuAgCuNi (Ag:30%)	30.05 29.94 30.00	30.06 29.92	29.96 30.08	30.00	0.16	0.063	0.19	0.21
PdAgCuAuPtZn (Ag:30%)	29.75 29.82 29.78	29.73 29.80	29.85 29.81	29.79	0.12	0.041	0.12	0.14

AuAgCuMn (Ag:33.5%)	33.55 33.52 33.45	33.52 33.50	33.44 33.48	33.49	0.11	0.040	0.12	0.12
PdAgCo (Ag:35%)	34.96 35.07 35.10	34.99 34.99	35.00 34.96	35.01	0.14	0.054	0.16	0.15
AuAg (Ag:40%)	40.15 40.15 40.06	40.08 40.07	40.12 40.00	40.09	0.15	0.054	0.16	0.14
AgPt (Ag:85%)	84.93 85.04 85.03	84.95 84.90	85.07 84.97	84.98	0.17	0.063	0.19	0.074
AgAuPd (Ag:99%)	98.93 99.05 99.01	99.08 99.02	98.94 98.92	98.99	0.16	0.063	0.19	0.064
AgY (Ag:99.3%)	99.09 99.01 99.35	99.11 99.62	99.20 99.24	99.23	0.61	0.20	0.60	0.20

从表 5 结果可知，12 种贵金属金样品精密度试验结果的 RSD 在 0.037%~0.70%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 6 所示。

表 6 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差	G_{max}	G_{min}
CuAg(Ag:3.5%)	3.58	3.53	0.018	1.048	1.773
PdAgCuAuPtZn(Ag:30%)	29.85	29.73	0.041	1.415	1.484
AgY(Ag:99.3%)	99.57	99.01	0.204	1.856	1.102

经查表， $\lambda(0.05, 7)$ 的临界值为 2.020。因此，上述 3 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。

2.4 加标回收率

表 7 加标回收实验

样品名称	称样量(g)	平均测得 Ag 量 (%)	加标准 Ag 量 (mg)	测得标准 Ag 量 (mg)	回收率 (%)
PdAgCuAuPtZn (Ag:30%)	0.14526 0.14336 0.14302	29.79	10.00	9.99 10.01 10.02	99.90~100.20
	0.14300 0.14824 0.14181		20.00	20.01 20.04 20.03	100.05~100.20
	0.14990 0.14084 0.14357		30.00	29.95 29.99 30.04	99.83~100.13

2.5 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3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5-6所示。

2.6 方法的重复性和再现性

2.6.1 组间离群值检验

本标准基于对CuAg_{3.5}、PdAgCuAuPtZn、AuY_{99.33}个水平的贵金属合金中银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_{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7结果可知,无异常值。

2.6.2 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结果见附表8。

对本方法3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。

表8 样品水平的平均值、重复性(r)和再现性(R)

$w_{Ag}/\%$	3.54	29.80	99.26
r	0.07	0.13	0.53
R	0.12	0.20	0.51
注:95%置信概率。			

3. 方法三 火试金重量法

3.1 火试金灰吹温度试验

实验说明,灰吹温度超过960℃时,银粒处于熔融状态,损失较大;灰吹温度低于900℃,铅扣容易凝固无法灰吹,且银粒残留铅较多;因此最佳灰吹温度为910℃±10℃。

3.2 火试金熔炼温度试验

实验说明，熔炼温度较低时会使银元素富集率降低；超过一定温度时，熔炼温度对结果影响较小。

3.3 火试金熔炼时间试验

实验说明，熔炼时间较低时会使银元素富集率降低；超过一定时间后，熔炼时间对结果影响较小。

3.4 试样熔炼的选择

试验结果表明，银合金试料中铜、镍和锡含量大于 20% 都需进行熔炼后在灰吹。

3.5 精密度试验

表 9 精密度试验结果

样品名称	银的质量分数 (%)	平均值	SD	RSD
CuAg (Ag2%)	2.06 2.06 2.04 2.04 2.04 2.02 2.07	2.05	0.016	0.77
CuAg (Ag5%)	5.00 4.96 5.04 5.115 4.97 5.09 5.02	5.03	0.591	1.176
CuAg (Ag10%)	9.81 9.92 9.96 10.0 9.81 9.82 10.06	9.92	0.10	1.04
AgCu (Ag72%)	71.76 71.62 71.84 71.88 71.58 71.69 71.720	71.73	0.11	0.15
AgCe (Ag99.5%)	99.11 99.55 99.05 99.03 99.17 99.21 99.05	99.17	0.18	0.18

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 10。

表 10 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差	G_{max}	G_{min}
CuAg (Ag2%)	2.07	2.02	0.016	1.210	1.592
CuAg (Ag5%)	5.12	4.96	0.059	1.473	1.232
CuAg (Ag10%)	10.06	9.81	0.103	1.464	1.008
AgCu (Ag72%)	71.88	71.58	0.109	1.398	1.346
AgCe (Ag99.5%)	99.55	99.03	0.182	2.108	0.755

经查表， $\lambda(0.01,7)$ 的临界值为 2.136。因此，上述 5 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。

3.5 加标回收试验

表 11 加标回收试验结果

CuAg-2#	称样量 g	银含量 (%)	本底银量 mg	测得银量 mg	加标回收率%
加入量 15.36mg	0.56891	5.027	28.44	43.47	99.36%
	0.60227		30.28	45.37	99.53%
	0.65711		33.03	48.02	99.27%
加入量 24.87mg	0.50887		25.58	50.14	99.48%
	0.55235		27.77	52.25	99.40%
	0.59468		29.89	54.30	99.24%
加入量 51.39mg	0.61538		30.94	81.27	99.12%
	0.62169		31.25	81.96	99.26%
	0.53009		26.65	77.04	99.06%

3.6. 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的精密度，9 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 2 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 9-10 所示。

3.7 方法的重复性和再现性

3.7.1 组间离群值检验

本标准基于对 CuAg₂、CuAg₅、CuAg₁₀、AgCu₂₈ AgCe_{0.5} 5 个水平的贵金属合金中银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 11 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_9 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_9 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_9 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 11 结果可知，无异常值。

2.7.2 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结果见附表 12。

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 13 所示。

表 12 样品水平的平均值、重复性 (r) 和再现性 (R)

$w_{Ag}/\%$	2.05	5.03	9.95	71.78	99.34
r	0.05	0.11	0.18	0.31	0.32
R	0.06	0.11	0.19	0.32	0.38
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

在贵金属市场中，含银的贵金属材料主要应用于电接触材料、材料的衔接、电阻材料、贵金属饰品材料。是应用最广泛和最廉价的贵金属。近些年来，随着贵金属市场的不断发展，含银的贵金属合金需求量也不断增大，对含银的贵金属合金中银含量的精确测定，不仅对保障及提高该类产品的质量具有重要意义，更对其提高国际竞争力具有非常重要的影响。

本项目的完成，对考察物料平衡，公平、公正交易，维护行业最佳秩序，促进最佳共同效益和推广应用具有重要意义。同时，为检验检测机构和生产企业提供可选择的方法，也为产品质量保证提供有力支撑。

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

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、钨、铼、铂、金等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2部分：银含量的测定 氯化钠电位滴定法、碘化钾电位滴定法、火试金重量法》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

根据标准化法和有关规定，建议本标准作为推荐性行业标准。

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，使每个检测机构以及相关单位等都能及时得到标准文本，

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2部分：银含量的测定》，不仅与检测机构有关，而且与产品生产、使用企业相关。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. 可以对相关部门进行标准的培训宣贯，以保证标准的贯彻实施。

4. 建议本标准批准发布3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. 2-2008《贵金属合金化学分析方法 银合金中银量的测定 氯化钠电位滴定法》和 GB/T 15072. 5-2008《贵金属合金化学分析方法 金、钯合金中银量的测定 碘化钾电位滴定法》。

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	有研亿金新材料有限公司	2	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司
3	紫金矿业集团股份有限公司	4	山东恒邦冶炼股份有限公司
5	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司	6	贵研资源（易门）有限公司
7	郴州市产商品质量监督检验所	8	广东省科学院工业分析检测中心
9	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	中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司
11	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂	12	贵研检测科技（云南）有限公司

附表 2 精密度试验数据

水平	实验室	Ag 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	3.57	3.52	3.59	3.52	3.51	3.54	3.59	3.59	3.51	3.55	0.034	0.968
	2	3.56	3.58	3.56	3.57	3.59	3.58	3.57	3.59	3.56	3.57	0.011	0.311
	3	3.54	3.59	3.59	3.55	3.55	3.55	3.57	3.59	3.54	3.56	0.022	0.628
	4	3.63	3.55	3.63	3.58	3.50	3.52	3.54	3.63	3.50	3.56	0.051	1.438
	5	3.55	3.56	3.56	3.58	3.57	3.58	3.56	3.58	3.55	3.57	0.011	0.318
	6	3.53	3.51	3.53	3.52	3.50	3.52	3.51	3.53	3.50	3.52	0.011	0.312
	7	3.52	3.51	3.58	3.53	3.56	3.58	3.55	3.58	3.51	3.55	0.028	0.793
	8	3.48	3.51	3.52	3.54	3.57	3.57	3.58	3.58	3.48	3.54	0.037	1.050
	9	3.55	3.53	3.53	3.57	3.57	3.58	3.55	3.58	3.53	3.55	0.020	0.559
	10	3.57	3.57	3.58	3.57	3.57	3.56	3.56	3.58	3.56	3.57	0.007	0.193
	11	3.56	3.58	3.59	3.57	3.56	3.59	3.55	3.59	3.55	3.57	0.016	0.441
	12	3.58	3.55	3.58	3.57	3.57	3.59	3.56	3.59	3.55	3.57	0.013	0.377
2	1	62.96	62.99	62.98	62.93	62.99	62.96	62.93	62.99	62.93	62.96	0.026	0.041
	2	62.98	62.99	63.02	63.01	62.99	63.02	63.03	63.03	62.98	63.01	0.019	0.030
	3	62.99	63.03	62.99	63.00	63.00	63.00	62.98	63.03	62.98	63.00	0.015	0.024

	4	63.04	63.10	63.05	63.11	63.12	62.95	63.00	63.12	62.95	63.05	0.063	0.099	
	5	62.99	62.98	63.00	62.99	63.02	63.01	62.98	63.02	62.98	63.00	0.015	0.024	
	6	62.98	63.01	63.03	63.01	62.98	63.03	63.02	63.03	62.98	63.01	0.021	0.034	
	7	63.05	63.05	63.03	63.02	63.00	63.02	63.05	63.05	63.00	63.03	0.020	0.031	
	8	62.96	62.94	62.95	63.14	62.63	62.47	63.66	63.66	62.47	62.96	0.381	0.605	
	9	63.09	63.05	63.12	63.08	63.01	63.15	63.13	63.15	63.01	63.09	0.049	0.077	
	10	63.02	63.00	63.02	63.01	63.00	63.02	62.99	63.02	62.99	63.01	0.012	0.019	
	11	63.01	62.99	63.01	63.03	63.03	62.98	62.97	63.03	62.97	63.00	0.024	0.037	
	12	63.01	63.01	63.00	63.01	63.02	62.99	62.99	63.02	62.99	63.00	0.011	0.018	
	3	1	99.34	99.33	99.30	99.35	99.30	99.32	99.33	99.35	99.30	99.32	0.019	0.057
		2	99.24	99.30	99.37	99.35	99.36	99.32	99.29	99.37	99.24	99.32	0.046	0.138
		3	99.30	99.27	99.32	99.33	99.28	99.36	99.29	99.36	99.27	99.31	0.030	0.09
4		99.19	99.26	99.28	99.29	99.30	99.35	99.35	99.35	99.19	99.29	0.055	0.165	
5		99.30	99.25	99.34	99.37	99.26	99.28	99.35	99.37	99.25	99.31	0.047	0.141	
6		99.30	99.27	99.29	99.31	99.21	99.26	99.30	99.31	99.21	99.28	0.034	0.102	
7		99.35	99.32	99.28	99.26	99.26	99.24	99.33	99.35	99.24	99.29	0.042	0.126	
8		99.15	98.55	98.67	99.43	99.86	99.60	99.59	99.86	98.55	99.26	0.496	1.488	
9		99.28	99.27	99.28	99.34	99.38	99.35	99.32	99.38	99.27	99.32	0.042	0.126	
10		99.34	99.36	99.30	99.33	99.26	99.33	99.34	99.36	99.26	99.32	0.033	0.099	
11		99.32	99.33	99.27	99.30	99.27	99.28	99.28	99.33	99.27	99.29	0.024	0.072	
12		99.37	99.36	99.32	99.34	99.29	99.30	99.28	99.37	99.28	99.32	0.035	0.105	

附表 3 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#
1	3.55	62.96	99.32
2	3.57	63.01	99.32
3	3.56	63.00	99.31
4	3.56	63.05	99.29

5	3.57	63.00	99.31
6	3.52	63.01	99.28
7	3.55	63.03	99.29
8	3.54	62.96	99.26
9	3.55	63.09	99.32
10	3.57	63.01	99.32
11	3.57	63.00	99.29
12	3.57	63.00	99.32
r_1	0.536	0.365	0.415
r_{12}	0.042	0.466	0.029
临界值	$f(0.01, 12) = 0.660$ $f(0.05, 12) = 0.583$		

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	3.55	0.03436	0.000644	0.000172	0.000816	0.0711	0.0800
	2	3.57	0.01113					
	3	3.56	0.02239					
	4	3.56	0.05127					
	5	3.57	0.01134					
	6	3.52	0.01099					
	7	3.55	0.02812					
	8	3.54	0.03716					
	9	3.55	0.01988					
	10	3.57	0.00690					
	11	3.57	0.01574					

	12	3.57	0.01345					
2	1	62.96	0.02563	0.0129	-0.000616	0.0123	0.318	0.310
	2	63.01	0.01902					
	3	63.00	0.01518					
	4	63.05	0.06264					
	5	63.00	0.01512					
	6	63.01	0.02121					
	7	63.03	0.01952					
	8	62.96	0.38118					
	9	63.09	0.04865					
	10	63.01	0.01215					
	11	63.00	0.02360					
	12	63.00	0.01134					
3	1	99.32	0.01902	0.0219	-0.00272	0.0191	0.414	0.387
	2	99.32	0.04598					
	3	99.31	0.02971					
	4	99.29	0.05521					
	5	99.31	0.04680					
	6	99.28	0.03438					
	7	99.29	0.04180					
	8	99.26	0.49625					
	9	99.32	0.04192					
	10	99.32	0.03302					
	11	99.29	0.02430					
	12	99.32	0.03498					

附表 5 实验室代码

代码	实验室名称	代码	实验室名称
1	有研亿金新材料有限公司	2	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司
3	紫金矿业集团股份有限公司	4	山东恒邦冶炼股份有限公司
5	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司	6	贵研资源(易门)有限公司
7	郴州市产商品质量监督检验所	8	中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司
9	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂	10	贵研检测科技(云南)有限公司

附表 6 精密度试验数据

水平	实验室	Ag 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	3.53	3.52	3.59	3.58	3.56	3.59	3.51	3.59	3.51	3.55	0.0341	0.959
	2	3.57	3.56	3.58	3.55	3.56	3.57	3.58	3.58	3.55	3.57	0.0111	0.312
	3	3.45	3.54	3.57	3.50	3.44	3.50	3.49	3.57	3.44	3.50	0.0447	1.278
	4	3.46	3.48	3.52	3.58	3.42	3.49	3.50	3.58	3.42	3.49	0.0499	1.429
	5	3.53	3.57	3.55	3.57	3.59	3.58	3.57	3.59	3.53	3.57	0.0199	0.558
	6	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	0.0023	0.066
	7	3.53	3.56	3.54	3.57	3.56	3.58	3.59	3.59	3.53	3.56	0.0212	0.594
	8	3.57	3.58	3.55	3.55	3.56	3.56	3.56	3.58	3.55	3.56	0.0107	0.300
	9	3.58	3.58	3.59	3.59	3.57	3.58	3.59	3.59	3.57	3.58	0.0076	0.211
	10	3.56	3.55	3.58	3.53	3.57	3.58	3.56	3.58	3.53	3.56	0.0177	0.498
2	1	29.85	29.70	29.70	29.80	29.76	29.76	29.83	29.85	29.70	29.77	0.0590	0.198
	2	29.73	29.75	29.77	29.83	29.81	29.83	29.78	29.83	29.73	29.79	0.0391	0.131
	3	29.86	29.72	29.74	29.80	29.91	29.90	29.76	29.91	29.72	29.81	0.0777	0.260
	4	29.65	29.70	29.70	29.66	29.68	29.72	29.75	29.75	29.65	29.69	0.0346	0.116
	5	29.73	29.85	29.78	29.81	29.80	29.82	29.77	29.85	29.73	29.79	0.0387	0.130

水平	实验室	Ag 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	29.89	29.80	29.93	29.87	29.99	29.88	29.84	29.99	29.80	29.88	0.0623	0.209
	7	29.76	29.80	29.83	29.75	29.82	29.87	29.82	29.87	29.75	29.81	0.0415	0.139
	8	29.85	29.83	29.83	29.78	29.76	29.80	29.82	29.85	29.76	29.81	0.0316	0.106
	9	29.86	29.88	29.90	29.88	29.93	29.88	29.86	29.93	29.86	29.88	0.0244	0.082
	10	29.75	29.73	29.85	29.82	29.80	29.81	29.78	29.85	29.73	29.79	0.0414	0.139
	3	1	99.01	99.19	99.57	99.35	99.21	99.13	99.07	99.57	99.01	99.22	0.1893
	2	99.61	99.07	99.11	98.98	99.17	99.03	99.21	99.61	98.98	99.17	0.2100	0.212
	3	99.21	99.31	99.66	99.04	99.15	99.22	99.41	99.66	99.04	99.29	0.2021	0.204
	4	99.13	99.02	99.24	99.58	99.35	99.09	99.21	99.58	99.02	99.23	0.1876	0.189
	5	99.65	99.44	99.13	99.21	99.03	99.15	99.08	99.65	99.03	99.24	0.2232	0.225
	6	99.31	99.01	99.59	99.06	99.11	99.36	99.49	99.59	99.01	99.28	0.2227	0.224
	7	99.35	99.29	99.12	99.07	99.61	99.26	99.36	99.61	99.07	99.29	0.1775	0.179
	8	99.28	99.54	99.01	99.48	99.35	99.53	99.33	99.54	99.01	99.36	0.1851	0.186
	9	99.07	99.33	99.12	99.48	99.326	99.59	99.27	99.59	99.07	99.31	0.1840	0.185
	10	99.09	99.11	99.2	99.01	99.62	99.24	99.35	99.62	99.01	99.23	0.2041	0.206

附表7 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结

实验室	1#	2#	3#
1	3.55	29.77	99.22
2	3.57	29.79	99.17
3	3.50	29.81	99.29
4	3.49	29.69	99.23
5	3.57	29.79	99.24
6	3.50	29.88	99.28
7	3.56	29.81	99.29
8	3.56	29.81	99.36
9	3.58	29.88	99.31
10	3.56	29.79	99.23
r1	0.092	0.406	0.348
r10	0.189	0.005	0.337
临界值	$f(0.01, 10) = 0.635$ $f(0.05, 10) = 0.530$		

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_t^2	S_R^2	r	R
1	1	3.55	0.03409	0.000705	0.00101	0.00172	0.0743	0.116
	2	3.57	0.01113					
	3	3.50	0.04474					
	4	3.49	0.04990					
	5	3.57	0.01988					
	6	3.50	0.00230					
	7	3.56	0.02116					

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_t^2	S_c^2	S_R^2	r	R
	8	3.56	0.01069					
	9	3.58	0.00756					
	10	3.56	0.01773					
2	1	29.77	0.05900	0.00221	0.00266	0.00487	0.131	0.195
	2	29.79	0.03910					
	3	29.81	0.07765					
	4	29.69	0.03457					
	5	29.79	0.03867					
	6	29.88	0.06234					
	7	29.81	0.04152					
	8	29.81	0.03162					
	9	29.88	0.02440					
	10	29.79	0.04140					
3	1	99.22	0.1908	0.0363	-0.00220	0.0341	0.533	0.517
	2	99.17	0.2117					
	3	99.29	0.2035					
	4	99.23	0.1890					
	5	99.24	0.2249					
	6	99.28	0.2243					
	7	99.29	0.1787					
	8	99.36	0.1863					
	9	99.31	0.1853					
	10	99.23	0.2057					

附表 9 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	中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司
5	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司	6	紫金矿业集团股份有限公司
7	郴州市产商品质量监督检验	8	山东恒邦冶炼股份有限公司
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）		

附表 10 精密度试验数据

水平	实验室	Ag 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	2.06	2.06	2.04	2.04	2.04	2.02	2.07	2.07	2.02	2.05	0.0157	0.767
	2	2.05	2.05	2.06	2.06	2.04	2.04	2.06	2.06	2.04	2.05	0.0076	0.369
	3	2.02	2.05	2.04	2.04	2.06	2.05	2.05	2.06	2.02	2.04	0.0132	0.643
	4	2.10	2.01	2.01	2.00	2.05	2.02	2.03	2.05	2.03	2.04	0.0044	0.215
	5	2.04	2.04	2.05	2.03	2.04	2.04	2.04	2.07	2.07	2.07	2.071	2.071
	6	2.06	2.05	2.04	2.05	2.06	2.06	2.07	2.07	2.04	2.06	0.0102	0.496
	7	2.03	2.07	2.05	2.06	2.02	2.03	2.06	2.07	2.02	2.04	0.0194	0.947
	8	2.07	2.06	2.08	2.07	2.07	2.10	2.06	2.10	2.06	2.07	0.0124	0.596
	9	2.07	2.06	2.05	2.08	2.08	2.05	2.05	2.08	2.05	2.06	0.0122	0.589
2	1	5.00	4.96	5.04	5.12	4.97	5.09	5.02	5.12	4.96	5.03	0.0591	1.176
	2	5.01	5.02	5.00	5.00	5.03	5.06	5.00	5.06	5.00	5.02	0.0213	0.425
	3	4.97	5.09	4.99	5.01	5.02	4.99	5.07	5.09	4.97	5.02	0.0454	0.904
	4	5.10	5.10	5.00	5.06	5.01	5.05	5.03	5.10	5.00	5.05	0.0404	0.799
	5	5.04	5.03	5.00	5.04	5.01	4.99	4.99	5.04	4.99	5.02	0.0228	0.454
	6	5.05	4.99	5.03	5.01	5.06	5.02	5.02	5.06	4.99	5.03	0.0215	0.427
	7	5.02	5.12	5.04	5.03	5.02	5.01	5.01	5.12	5.01	5.03	0.0376	0.746
	8	5.04	5.03	4.95	4.99	5.12	5.00	5.02	5.12	4.95	5.02	0.0509	1.013
	9	5.01	5.11	5.06	5.02	5.05	5.08	5.11	5.11	5.01	5.06	0.0380	0.750

水平	实验室	Ag 的质量分数/ (%) , n=7							Max	Min	平均值/%	标准偏差	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7					
3	1	9.81	9.92	9.96	10.01	9.81	9.83	10.07	10.07	9.81	9.91	0.1028	1.036
	2	9.94	9.98	9.90	9.97	9.98	10.01	10.01	10.01	9.90	9.97	0.0393	0.395
	3	10.00	9.88	10.01	10.10	9.98	10.00	10.12	10.12	9.88	10.01	0.0805	0.804
	4	9.98	9.85	10.02	9.92	9.90	9.95	9.92	10.02	9.85	9.94	0.0550	0.554
	5	9.85	9.91	9.88	9.94	10.00	9.97	9.86	10.00	9.85	9.91	0.0588	0.593
	6	9.97	10.01	9.95	9.97	9.95	9.99	9.97	10.01	9.95	9.97	0.0205	0.206
	7	10.00	9.93	9.97	9.88	9.93	9.83	9.98	10.00	9.83	9.93	0.0608	0.612
	8	9.99	9.93	9.91	10.02	9.86	10.02	9.95	10.02	9.86	9.95	0.0595	0.598
	9	9.91	9.95	9.89	10.01	10.02	9.83	9.86	10.02	9.83	9.92	0.0741	0.747
4	1	71.76	71.62	71.84	71.88	71.58	71.69	71.72	71.88	71.58	71.73	0.1093	0.152
	2	71.67	71.90	71.75	71.90	72.02	72.00	72.03	72.03	71.67	71.89	0.1375	0.191
	3	71.89	71.63	71.73	71.69	71.70	71.65	71.73	71.87	71.66	71.80	0.0828	0.115
	4	71.73	71.87	71.86	71.87	71.81	71.66	71.77	71.92	71.65	71.77	0.0896	0.125
	5	71.74	71.83	71.69	71.92	71.79	71.77	71.65	71.92	71.65	71.77	0.0896	0.125
	6	71.79	71.90	71.77	71.76	71.87	71.93	71.94	71.94	71.76	71.85	0.0768	0.107
	7	71.89	71.52	71.88	71.99	71.63	71.66	71.79	71.99	71.52	71.77	0.1680	0.234
	8	71.85	71.62	71.74	71.81	71.67	71.70	71.90	71.90	71.62	71.76	0.1015	0.141
	9	71.63	71.58	71.88	71.72	71.74	71.69	71.87	71.88	71.58	71.73	0.1128	0.157
5	1	99.11	99.55	99.05	99.03	99.17	99.21	99.05	99.55	99.03	99.17	0.1816	0.183
	2	99.39	99.40	99.47	99.52	99.57	99.50	99.40	99.57	99.39	99.46	0.0701	0.071
	3	99.34	99.30	99.21	99.31	99.49	99.46	99.25	99.45	99.32	99.39	0.0455	0.046
	4	99.45	99.34	99.37	99.38	99.32	99.43	99.41	99.53	99.16	99.32	0.1272	0.128
	5	99.53	99.24	99.36	99.43	99.16	99.24	99.29	99.53	99.16	99.32	0.1272	0.128
	6	99.24	99.28	99.32	99.52	99.56	99.27	99.64	99.64	99.24	99.40	0.1654	0.166
	7	99.48	99.36	99.16	99.38	99.27	99.31	99.40	99.48	99.16	99.34	0.1027	0.103
	8	99.21	99.35	99.43	99.30	99.27	99.37	99.47	99.47	99.21	99.34	0.0907	0.091
	9	99.17	99.34	99.24	99.29	99.24	99.20	99.30	99.34	99.17	99.25	0.0594	0.060

表 11 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

水平	1#	2#	3#	4#	5#
1	2.05	5.03	9.91	71.73	99.17
2	2.05	5.02	9.97	71.89	99.46
3	2.04	5.02	10.01	71.80	99.39
4	2.04	5.05	9.94	71.77	99.32
5	2.07	5.02	9.91	71.77	99.32
6	2.06	5.03	9.97	71.85	99.40
7	2.04	5.03	9.93	71.77	99.34
8	2.07	5.02	9.95	71.76	99.34
9	2.06	5.06	9.92	71.73	99.25
r1	0.151	0.051	0.002	0.023	0.369
r9	0.084	0.318	0.401	0.271	0.280
临界值	$f(0.01, 9) = 0.672$ $f(0.05, 9) = 0.564$				

附表 12 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	2.05	0.016	0.000276	0.000128	0.000403	0.046486	0.056221
	2	2.05	0.008					
	3	2.04	0.013					
	4	2.03	0.035					
	5	2.04	0.004					
	6	2.06	0.010					
	7	2.04	0.019					
	8	2.07	0.012					
	9	2.06	0.012					

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
2	1	5.03	0.059	0.001562	0.000051	0.00161284	0.11066088	0.11244859
	2	5.02	0.021					
	3	5.02	0.045					
	4	5.05	0.040					
	5	5.02	0.023					
	6	5.03	0.021					
	7	5.03	0.038					
	8	5.02	0.051					
	9	5.06	0.038					
3	1	9.91	0.103	0.004247	0.000417	0.004664	0.18246868	0.1912218
	2	9.97	0.039					
	3	10.01	0.081					
	4	9.94	0.055					
	5	9.91	0.059					
	6	9.97	0.021					
	7	9.93	0.061					
	8	9.95	0.060					
	9	9.92	0.074					
4	1	71.73	0.109	0.012236	0.001789	0.01402435	0.30972125	0.33158845
	2	71.89	0.137					
	3	71.72	0.085					
	4	71.80	0.083					
	5	71.77	0.090					
	6	71.85	0.077					
	7	71.77	0.168					
	8	71.76	0.101					
	9	71.73	0.113					
5	1	99.17	0.182	0.012948	0.005436	0.01838454	0.31861063	0.37965084

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_i^2	S_i^2	S_i^2	r	R
	2	99.46	0.070					
	3	99.34	0.104					
	4	99.39	0.045					
	5	99.32	0.127					
	6	99.40	0.165					
	7	99.34	0.103					
	8	99.34	0.091					
	9	99.25	0.059					