

贵金属合金元素分析方法
第 3 部分：铂含量的测定

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

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3部分：铂含量的测定》国家标准的任务，计划号为20232187-T-610，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，完成年限为2025年4月。标准起草单位为：贵研检测科技（云南）有限公司、有色金属技术经济研究院有限责任公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、贵研资源（易门）有限公司、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、励福（江门）环保科技股份有限公司、金川集团股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂。

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

2.1 项目的必要性简述

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。铂合金已广泛应用于电接触材料、电阻材料、测温材料、复合材料、催化网材料、导电环材料等，用户覆盖航空、航天、船舶、汽车和建材等军民行业。铂系催化剂是硝酸生产主要的催化材料。

GB/T 15072.3-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》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铂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。本项目系统研究了试料的处理条件、测定条件的选择，进行了试料的加标回收及方法精密度试验。实验结果表明，所修定的分析方法适用于铂合金中5.00%~95.00%铂量的测定。方法测定范围宽、准确、稳定，分析误差小，建立了可靠的分析方法，准确测定铂合金中的铂含量，为铂合金产品的质量及其产品交易提供可靠的依据。

2.2 项目的可行性简述

云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司功能材料事业部和贵金属研发中心是专业开发、生产以及销售贵金属化学材料的，其中铂合金的研究开发近60年，种类达20多种。云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司检测中心2008年修订的国家标准GB/T 15072.3-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》其中包括6种铂合金，标准对测定条件作了系统地实验研究，建

立了铂合金元素分析方法。该法选择性好，常见共存元素不干扰测定，能测定 5%~95%铂含量，适用范围广，可覆盖较多铂合金产品，操作简便，应用于样品分析中，结果令人满意。分析工作者进行了铂合金中高锰酸钾电位滴定法的系统研究，完全满足产品要求。因此，修订了本标准。

（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

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、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贵金属合金产品标准及分析标准，跟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。11 家验证单位针对贵研检测科技（云南）有限公司提供的铂合金试料对分析条件试验、加标回收、精密度进行可靠的数据分析确定，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。梁洁、杨梅英、赵文虎、向磊、孙琪、艾姝含、赵振皓、金娅秋、朱武勋、李秋莹、郁丰善、张天琦、杜浩、谢卓森、徐艳燕、刘振江、陈晓科、李肖瑶、李娜、侯玉连、陈能、罗仙、刘惠敏、陈兴刚、房源、冯燕波、田佳、林佩佩、杨帆、罗雄、李力

表 1 主要起草人及工作职责

起草人员名单	工作职责
梁洁、杨梅英	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	负责标准的工作指导、标准文本的编写及组织协调

赵振皓、孙琪	参与分析测试、方法比对
赵文虎、孙琪	样品制备
朱武勋、向磊	标准审定外部协调
郁丰善、张天琦、杜浩、谢卓森、徐艳 燕、刘振江、陈晓科、李肖瑶、李娜、 侯玉连、陈能、罗仙、刘惠敏、陈兴刚、 房源、冯燕波、田佳、林佩佩、杨帆、 罗雄、李力	方法试验验证
艾姝含	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《贵金属合金元素分析方法 第3部分：铂含量的测定 高锰酸钾电位滴定法》标准计划进行认真讨论，并提出进一步修改讨论稿意见。

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3部分：铂含量的测定》行业标准项目建议书、立项报告及标准草案等材料，全体委员会讨论论证同意该行业标准立项。

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3部分：铂含量的测定》国家标准的任务，计划号为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3部分：铂含量的测定》行业标准项目计划进行了任务落实。

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，针对铂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NiPt（铂含量5%）、NiPt（铂含量60%）、PtCu（铂含量95%）三个样品做加标回收试验和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。

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11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

修订本标准的原则是以能满足合金中铂含量的准确、快速测定要求为基础，原标准《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》，标准针对金、铂、钯合金中铂量的测定，分析过程中使用硫酸，且使用传统的分析仪器-电流测定仪，分析操作繁琐，且耗时较长。目前自动电位滴定仪已成为实验室常规的分析仪器，针对合金中铂量的测定，自动电位滴定仪测定准确度更高。故，拟删除原标准硫酸使用，更改亚铜的加入量及更换滴定设备，使标准方法更稳定精确，有利于推动合金综合技术发展，及快速高效的满足交易。这使得贵金属产品标准通过更完全，更稳定、更准确的方式推动整个贵金属合金综合技术健康良好的可持续性发展；同时保证产品质量，指导公平、公正交易，维护、促进贵金属贸易经济的重要依据；同时也是回收技术过程产品及最终产品质量控制的重要保障。

主要修订内容包括：

- 1、更改了检测设备，由电流测定仪改为自动电位滴定仪，使标准方法更快速、稳定精确。
- 2、更新了合金材料的适用性，在原标准适用于银、铂合金基础上，增加了金合金和铂钯合金的测定，使标准的应用更广泛。
- 3、删除了原标准硫酸的使用，改善了试液的处理条件，使操作更加简单。
- 4、更改了溶样方式，样品溶解流程更简单，溶解更彻底。

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. 更改了检测设备，由电流测定仪改为自动电位测定仪。

为了满足产品检测的需求，本着更快速、更精密的原则，通过使用电流测定仪和自动电位测定仪进行精密度试验，两种测量仪器测定结果基本吻合，因此，在本次标准的修订中为了达到更好的精密度，以及更快的检测效果，将仪器设备电流测定仪更改为自动电位测定仪。

2. 删除了硫酸的使用，改善了试液的处理条件。

为了使检测方法更具有可操作性和适用性，删除了原标准的硫酸的使用，更改了氯化亚铜的用量。

3. 试验方法确定

3.1 试样溶解条件的选择

为了使试样中铂充分溶解并转化为可测定铂的状态，对新增加的 PtRh（铂含量为 90.02%）和 AuAgPt 合金（铂含量为 10.00%）采用多种溶样、处理方法，并进行结果对照。试验结果表明，所有铂合金产品均采用聚四氟乙烯溶样罐，加 15 mL 盐酸、5 mL 过氧化氢，进罐 12 h 样品溶解完全。

3.2 氯化亚铜溶液用量影响

移取 8.39 mg 铂标准溶液，置于 150 mL 烧杯中，加 0.5 mL 氯化钠饱和溶液，低温蒸至湿盐状，加入 3 mL 盐酸，加入 3 mL 水，低温蒸至湿盐状。加入 1 mL 盐酸，转入 100 mL 高型烧杯中，加水至总体积为 35 mL，加 0.0~10.0 mL 氯化亚铜溶液，按照试验方法进行操作，结论：选择加入 3.00 mL 氯化亚铜进行以下试验。

3.3 硫酸对测定结果的影响

移取 8.39 mg 铂标准溶液，置于 150 mL 烧杯中，加 0.5 mL 氯化钠饱和溶液，低温蒸至湿盐状，加入 3 mL 盐酸，加入 3 mL 水，低温蒸至湿盐状。加入 1.0 mL 盐酸，转入 100 mL 高型烧杯中，加水至总体积为 30 mL，加 3.0 mL 氯化亚铜溶液，摇匀，将高型烧杯放入预先烧开的水中，保持微沸 10 min，取出，加 1.0 mL 硫酸溶液(1+3)，以下按照实验方法进行操作。结论：加入 1.0 mL 硫酸溶液结果变化不大。以下试验采用不加硫酸溶液。

3.4 电流测定仪与自动电位测定仪滴定结果对比

为了满足产品检测的需求，本着更快速、更精密的原则，通过使用电流测定仪和自动电位测定仪对其中 5 种合金样品 NiPt、PdAgCuAuPtZn、AuAgPt、PtW、PtCu 进行精密度试验，两种测量仪器测定结果基本吻合，因此，在本次标准的修订中为了达到更好的精密度，以及更快的检测效果，将仪器设备电流测定仪更改为自动电位测定仪。

3.5 共存离子的影响与消除

结论：对 10.00 mg 铂而言，当相对误差 $\leq\pm 0.10\%$ 时，钯、铑、钌和常见元素不干扰测定。

3.6 方法精密度试验

3.6.1 起草单位精密度试验

分别称取各铂合金试样 7 份，按上述最佳条件测定测定，结果见表 2。

表 2 方法精密度

样品名称	试料量(g)	测得 Pt 量(%)							平均测得 Pt(%)
PtAg75	0.10×10.00/100mL	74.88	74.96	74.95	75.08	74.85	75.04	75.09	74.98
PtPdRh	0.20×10.00/100mL	47.73	47.91	48.01	47.89	47.80	47.92	47.93	47.88
PtWRe	0.10×10.00/100mL	90.49	90.56	90.45	90.52	90.51	90.65	90.50	90.53
PtW	0.10×10.00/100mL	91.83	91.91	91.89	91.90	91.86	91.85	91.87	91.87
PtPd	0.10	10.89	10.96	10.97	10.95	10.99	11.02	10.96	10.96
PtCo	0.10×10.00/100mL	76.51	76.56	76.64	76.59	76.70	76.49	76.59	76.58
PtCu	0.10×10.00/100mL	95.10	94.99	95.03	95.03	94.99	95.08	94.98	95.03
NiPt5	0.20	4.97	4.99	4.97	4.97	4.96	4.97	4.97	4.97
NiPt60	0.15×10.00/100mL	60.01	59.93	59.96	59.92	59.93	59.96	59.90	59.94
AuAgPt	0.10	9.96	10.00	9.97	9.96	9.94	10.02	9.89	9.96
PtIr	0.10×10.00/100mL	89.91	90.02	89.98	89.93	90.00	90.05	89.97	89.98
PtIrRu	0.10×10.00/100mL	74.67	74.52	74.70	74.62	74.60	74.55	74.76	74.63
PdAgCuAuPtZn	0.10	9.93	9.98	9.96	10.01	9.96	9.96	9.96	9.97
AuCuPtAgZn	0.10	10.01	10.00	9.95	9.97	9.98	10.01	9.96	9.98

3.6.2 实验误差分析

表 3 实验误差分析

样品名称	Pt 量(%)	试验次数 n	极差(%)	标准偏差 S	3S	RSD (%)
PtAg	74.98	7	0.24	0.095	0.284	0.13
PtPdRh	47.88	7	0.28	0.092	0.276	0.19
PtWRe	90.53	7	0.20	0.064	0.192	0.07
PtW	91.87	7	0.08	0.029	0.086	0.03
PtPd	10.96	7	0.13	0.040	0.120	0.36
PtCo	76.58	7	0.21	0.073	0.218	0.09
PtCu	95.03	7	0.12	0.047	0.140	0.05
NiPt5	4.97	7	0.03	0.009	0.027	0.18
NiPt60	59.94	7	0.11	0.036	0.108	0.06
AuAgPt	9.96	7	0.13	0.042	0.126	0.42
PtIr	89.98	7	0.14	0.049	0.147	0.05
PtIrRu	74.63	7	0.24	0.085	0.254	0.11
PdAgCuAuPtZn	9.97	7	0.08	0.024	0.073	0.24
AuCuPtAgZn	9.98	7	0.06	0.024	0.073	0.24

3.6.3 样品加标准回收分析

分别称取各合金试样，按上述最佳条件进行测定，加入纯铂标准回收试验，回收率在 99.51%~100.59% 范围内。

表 4 样品加标准回收分析

试样	称样量(g)	分取体积(mL)	试样本底值(mg)	加入 Pt 量(mg)	测得 Pt 量(mg)	回收率(%)
----	--------	----------	-----------	-------------	-------------	--------

NiPt5	0.19884	/	9.90	2.01	11.89	99.81
	0.13485	/	6.72	5.02	11.78	100.38
	0.06120	/	3.05	10.04	13.05	99.71
NiPt60	0.15466	10.00/100	9.27	2.01	11.25	99.72
	0.15466	5.00/100	4.64	5.02	9.67	100.15
	0.15466	2.00/100	1.85	10.04	11.93	100.30
PtCu	0.11238	10.00/100	10.68	2.01	12.66	99.75
	0.11238	5.00/100	5.34	5.02	10.42	100.57
	0.11238	2.00/100	2.14	10.04	12.17	99.95
PtAg	0.10576	10.00/100	7.93	2.01	9.97	100.32
	0.10576	5.00/100	3.96	5.02	8.99	100.07
	0.10576	2.00/100	1.59	10.04	11.62	99.95
PtPdRh	0.20791	10.00/100	9.96	2.01	11.99	100.18
	0.20791	5.00/100	4.98	5.02	9.96	99.61
	0.20791	2.00/100	1.99	10.04	12.01	99.82
PtWRe	0.10345	10.00/100	9.37	2.01	11.38	100.04
	0.10345	5.00/100	4.68	5.02	9.68	99.77
	0.10345	2.00/100	1.87	10.04	11.90	99.89
PtW	0.11021	10.00/100	10.12	2.01	12.18	100.39
	0.11021	5.00/100	5.06	5.02	10.04	99.59
	0.11021	2.00/100	2.02	10.04	12.07	100.05
PtPd	0.10976	/	12.04	2.01	14.03	99.85
	0.05367	/	5.89	5.02	10.93	100.21
	0.03179	/	3.49	10.04	13.52	99.95
PtCo	0.10393	10.00/100	9.94	2.01	11.99	100.33
	0.10393	5.00/100	4.97	5.02	9.98	99.90
	0.10393	2.00/100	1.99	10.04	12.05	100.17
AuAgPt	0.10562	/	10.53	2.01	12.59	100.40
	0.06576	/	6.56	5.02	11.59	100.12
	0.02345	/	2.34	10.04	12.37	99.94
PtIr	0.10832	10.00/100	9.74	2.01	11.79	100.31
	0.10832	5.00/100	4.87	5.02	9.86	99.68
	0.10832	2.00/100	1.95	10.04	11.94	99.59
PtIrRu	0.11226	10.00/100	8.38	2.01	10.35	99.62

	0.11226	5.00/100	4.19	5.02	9.22	100.11
	0.11226	2.00/100	1.68	10.04	11.76	100.38
PdAgCuAuPtZn	0.10344	/	10.32	2.01	12.31	99.81
	0.05783	/	5.77	5.02	10.76	99.71
	0.02978	/	2.97	10.04	13.02	100.06
AuCuPtAgZn	0.10024	/	10.00	2.01	12.00	99.88
	0.04912	/	4.90	5.02	9.93	100.08
	0.02828	/	2.82	10.04	12.80	99.52

从上述可知，14种贵金属样品回收率在99.51%~100.59%，精密度试验结果的RSD小于0.4%，该方法精密度良好，能够满足分析要求。

3.6.4 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3个水平样品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4，计算结果见表5所示。

表5 样品水平的重复性 (r) 和再现性 (R)

$w_{Pt}/\%$	4.97	59.94	95.03
r	0.10	0.21	0.36
R	0.12	0.22	0.42

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

经过资料搜索，国家标准GB/T 15072.3-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》包括6种铂合金中铂量的测定，方法测定范围宽、准确、稳定，分析误差小。

本项目采用高锰酸钾电位滴定法，扩大了适用范围，增加重复性及再现性结果计算，保证了方法的适用及准确。

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

目前仅检索到国家标准GB/T 15072.3-2008。本标准完全满足现行国家法律、法规等的要求，标准格式规范。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

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3部分：铂含量的测定》，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 15072.3-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》。

十二、其他应予说明的事项

无。

各验证单位验证数据

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	北矿检测技术股份有限公司	4	励福（江门）环保科技股份有限公司公司
5	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司	6	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂
7	广东省科学院工业分析检测中心	8	国标（北京）检验认证有限公司
9	金川集团股份有限公司	10	中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司
11	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司		

附表 2 精密度试验数据

编号	实验室代码	Pd 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	4.97	4.99*	4.97	4.97	4.96	4.97	4.97	4.99	4.96	4.97	0.009	0.18
	2	4.96	4.97	5.01	5.01	4.98	5.01	4.99	5.01	4.96	4.99	0.021	0.42
	3	5.10**	4.87**	4.92**	5.05**	5.26**	5.15**	4.82**	5.26	4.82	5.02	0.160	3.19
	4	4.89**	5.15**	4.79**	5.16**	5.03**	5.10**	4.89**	5.16	4.79	5.00	0.146	2.91
	5	4.95	4.94	4.96	4.95	4.96	4.95	4.95	4.96	4.94	4.95	0.007	0.14
	6	4.96	5.06**	4.97	4.95	4.95	4.93	4.95	5.06	4.93	4.97	0.043	0.86
	7	4.96	5.11	4.89	5.06	5.03	5.14	5.02	5.14	4.89	5.03	0.086	1.70
	8	5.01	4.97	5.04	4.99	5.02	4.98	5.00	5.04	4.97	5.00	0.024	0.48
	9	4.98	5.00	4.99	4.98	4.97	5.02	5.02	5.02	4.97	4.99	0.020	0.40
	10	4.96	4.95	4.95	4.96	4.98	4.95	4.97	4.98	4.95	4.96	0.012	0.23
	11	4.95	4.99	4.97	4.96	5.01	4.96	4.98	5.01	4.95	4.97	0.021	0.42
2#	1	60.01	59.93	59.96	59.92	59.93	59.96	59.90	60.01	59.9	59.94	0.036	0.06
	2	59.79	59.89	60.03	60.06	60.11	59.87	60.08	60.11	59.79	59.98	0.124	0.21

编号	实验室代码	Pd 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	59.95	59.88	60.10	59.84	60.08	59.80	60.06	60.1	59.8	59.96	0.123	0.20	
	4	60.29**	59.89**	60.48**	59.63**	59.83**	60.47**	60.02**	60.48	59.63	60.09	0.332	0.55	
	5	59.89	59.91	59.92	59.98	60.01	59.93	59.96	60.01	59.89	59.94	0.042	0.07	
	6	59.98	60.00	59.99	60.04	59.96	59.98	59.96	60.04	59.96	59.99	0.028	0.05	
	7	60.33**	59.75**	59.88**	60.21**	59.90**	60.40**	60.19**	60.4	59.75	60.09	0.250	0.42	
	8	59.95	60.10	60.08	60.00	59.97	60.19	59.96	60.19	59.95	60.04	0.090	0.15	
	9	59.95	60.06	60.04	59.88	59.86	59.99	60.02	60.06	59.86	59.97	0.078	0.13	
	10	59.95	59.97	59.96	59.94	59.95	59.96	59.96	59.97	59.94	59.96	0.010	0.02	
	11	59.95	59.93	60.04	59.98	59.90	60.01	59.98	60.04	59.9	59.97	0.048	0.08	
	3#	1	95.10	94.99	95.03	95.03	94.99	95.08	94.98	95.1	94.98	95.03	0.047	0.05
		2	95.05	95.10	95.08	94.97	94.91	94.80	95.07	95.1	94.8	95.00	0.110	0.12
3		95.10	95.22	94.95	95.13	94.92	95.07	95.02	95.22	94.92	95.06	0.104	0.11	
4		94.77	94.51	94.31	94.65	95.13	95.31	94.77	95.31	94.31	94.78	0.345	0.36	
5		94.96	94.95	94.97	95.01	95.03	94.96	95.06	95.06	94.95	94.99	0.042	0.04	
6		95.06	95.16	95.08	95.13	95.10	95.11	95.08	95.16	95.06	95.10	0.034	0.04	
7		96.61**	95.59**	94.90**	95.27**	96.08**	95.88**	95.34**	96.61	94.9	95.67	0.572	0.60	
8		94.90	95.16	94.97	95.10	95.03	94.94	95.14	95.16	94.9	95.03	0.102	0.11	
9		95.12	95.06	95.16	95.02	94.98	95.06	95.13	95.16	94.98	95.08	0.064	0.07	
10		95.05	95.03	95.04	95.06	95.00	95.05	95.09	95.09	95	95.05	0.028	0.03	
11		94.97	95.05	94.91	94.97	95.01	95.11	95.02	95.11	94.91	95.01	0.064	0.07	

注：歧离值用 (*) 标出，离群值用 (**) 标出，歧离值 (*) 计入重复性和再现性统计；离群值 (**) 剔除后，再统计重复性和再现性。

通过采用格拉布斯法 (Grubbs 法) 检验组内离群值：检验出歧离值予以保留，统计离群值予以剔除。采用狄克逊法 (Dixon 法) 检验组间离群值：检验出的歧离值和统计离群值，歧离值予以保留，统计离群值予以剔除。一个理想的分析方法应该同时具有高的回收率和低的 RSD 值，以确保结果的准确性。实验室 3 和 4 对 NiPt5 精密度实验数据 RSD 值较大，分别为 3.19%、2.91%，整组剔除，实验室 4 和 7 对 NiPt60 的验证数据极差较大，分别为 0.85%、0.65%，整组剔除。实验室 7 对 PtCu5 的精密度验证数据为组间离群数据，整组剔除。

附表 3 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#
1	4.97	59.94	95.03
2	4.99	59.98	95.00
3	5.02	59.96	95.06
4	5.00	60.09	94.78
5	4.95	59.94	94.99
6	4.97	59.99	95.10
7	5.03	60.09	95.67
8	5.00	60.04	95.10
9	4.99	59.97	95.08
10	4.96	59.96	95.05
11	4.97	59.97	95.01
r_1	0.216	0.089	0.674
r_{11}	0.408	0.381	0.846
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	r_1 为歧离值、 r_{11} 为离群值

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	4.97	0.009	0.00107	0.000521	0.00159	0.09	0.11
	2	4.99	0.021					
	3	/	/					
	4	/	/					
	5	4.95	0.007					
	6	4.95	0.013					

水平	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
	7	5.03	0.086					
	8	5.00	0.024					
	9	4.99	0.020					
	10	4.96	0.012					
	11	4.97	0.021					
2 [#]	1	59.94	0.036	0.00561	0.0000170	0.00563	0.21	0.21
	2	59.98	0.124					
	3	59.96	0.123					
	4	/	/					
	5	59.94	0.042					
	6	59.99	0.028					
	7	/	/					
	8	60.04	0.0885					
	9	59.97	0.078					
	10	59.96	0.010					
	11	59.97	0.048					
3 [#]	1	95.03	0.047	0.0163	0.00631	0.0226	0.36	0.42
	2	95.00	0.110					
	3	95.06	0.104					
	4	94.78	0.345					
	5	94.99	0.042					
	6	95.10	0.034					
	7	/	/					
	8	95.10	0.082					
	9	95.08	0.064					
	10	95.05	0.028					
	11	95.01	0.064					