

贵金属合金化学分析方法
第 4 部分：钯含量的测定

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（有色标委 [2024]63 号）文件的要求，国家标准《贵金属合金化学分析方法 第 4 部分：钯含量的测定》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：20232194-T-610，项目周期为 15 个月，完成年限为 2025 年 4 月。国家标准项目《贵金属合金化学分析方法 第 4 部分：钯含量的测定》计划主要起草单位为：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、云南贵金属实验室有限公司、贵研资源（易门）有限公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、南京市产品质量监督检验院、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、矿业集团贵金属检测公司、紫金矿业集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂。

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

1. 项目的必要性简述

随着现代工业与科技的飞速发展，钯合金作为一种重要的功能材料，在电子、航空、汽车、医疗等多个领域展现出广泛的应用潜力。钯合金以其独特的物理和化学性质，如高熔点、良好的延展性、优异的催化性能等，成为推动相关行业技术进步的关键因素。然而，钯合金的性能与其中钯的含量密切相关，因此，准确、快速地测定钯合金中的钯含量，对于保证产品质量、优化合金配比、提升材料性能具有重要意义。

GB/T 15072.4-2008《贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二醛肟重量法》自实施以来，保证了钯合金产品的质量，促进了贵金属及其钯合金新产品的开发，也成为钯合金中钯元素的可靠分析方法。但是，随着贵金属及其合金材料新产品的开发，近年有新的钯合金产品生产，方法需要多样化且简便易于掌握，有利于工作人员学习掌握，准确测定钯合金中钯含量，为钯合金产品的质量控制在提供可靠的依据。本次修订在 GB/T 15072.4-2008 二甲基乙二醛肟重量法的基础上，增加了二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法，整合行业标准 YS/T 372.3-2006《贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法》、YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法钯钨钼合金中钯量、钨量、钼量的测定丁二肟重量法、氯化亚锡分光光度法》。因此，本次整合修订使标准方法多样化，进一步提高了分析方法的适用性、

稳定性和精确性，确保方法简便、快速、易操作，这对于推动钽合金产业的发展、提升我国在全球贵金属材料领域的竞争力具有深远影响。故修订了本标准。

2. 项目的可行性简述

在钽合金的材质分析中，常量钽的测定是确保产品质量的关键步骤。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 15072.4-2008《贵金属合金化学分析方法 钽、银合金中钽量的测定 二甲基乙二醛肟重量法》，规定了含铍、银、金合金试料中钽量的测定，标准对测定条件作了系统地实验研究，建立了贵金属合金中钽含量分析方法。该法选择性好，常见共存元素不干扰测定，适用范围广，可覆盖较多钽合金产品，操作简便，应用于样品分析中，结果令人满意。为使标准方法多样化，整合两项云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司检测中心于 2006 年、2009 年制订的行业标准 YS/T 372.3-2006《贵金属合金元素分析方法 钽量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法》、YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法铂钽铍合金中钽量、铍量的测定丁二肟重量法、氯化亚锡分光光度法》。本次整合修订在原国家标准重量法的基础上增加滴定法，相比于重量法操作繁琐、耗时较长，需要更多的操作步骤（包括沉淀、过滤、洗涤、干燥和称量等），滴定法可以较为直接地测定钽含量，实验步骤相对明确。另外，为使标准适用更广泛，新增铂钽、钽铍等合金产品中钽量的测定，以满足钽合金产品市场检测需求。

（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钽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。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。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、贵研资源（易门）有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司针对钽合金分析条件试验、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；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、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、成都光明派特贵金属有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广东省科学院工业分析检测中心对钽合金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
王丹	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
陈雯、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
程山、梁洁、陶赛详	参与分析测试、方法比对
朱武勋、向磊	标准审定外部协调
李倍、韩继标、李娜、郁丰善、刘秋波、邵文英、陈晓科、罗荣根、张雪、林晶、左鸿毅、周世豪、蔡薇、马王蕊、栗生辰、陈能、刘振江、冯燕波、郭杨、徐萌琳、师世龙、张帆、陈丽华、赵霞、杨帆、李力、王杰玉、王懿轩	方法试验验证
钱栋	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《贵金属合金化学分析方法 第 4 部分：钯含量的测定》国家标准计划进行认真讨论，并提出进一步修改讨论稿意见。

2. 立项阶段

2023 年 5 月，编制组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 4 部分：钯含量的测定》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，国家标准化管理委员会下达了修订《贵金属合金化学分析方法 第4部分：钯含量的测定》国家标准的任务，计划号为20232194-T-610，完成年限到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。

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4部分：钯含量的测定》标准项目进行了审定、预审、讨论及任务落实（有色标委[2024]3号）。

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，对试样进行精密度及加标回收率实验。各位成员配合验证把关，及时修改讨论稿，形成标准征求意见稿。

3.2 验证样品发放及数据反馈

2024年10月，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，采用钯合金样品做加标回收试验，铂钯铑合金（钯含量为5%）、铂钯合金（钯含量为60%）、钯铑合金（钯含量为95%）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月形成了标准预审稿及编制说明。

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、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13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

（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

修订本标准的原则是以能满足合金中钯含量的准确、快速测定要求为基础，在原标准 GB/T 15072.4-2008《贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二醛肟重量法》基础上，整合 YS/T 372.3-2006《贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法》、YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法铂钯铑合金中钯量、铑量的测定丁二肟重量法、氯化亚锡分光光度法》。本次整合修订使标准方法更稳定精确，有利于推动合金综合技术发展，快速高效地满足交易，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，是维护、促进贵金属贸易经济的重要依据，也是回收技术过程产品及最终产品质量控制的重要保障。

本次主要修订内容包括：

- 1、增加了二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法，在原标准重量法的基础上增加了滴定法，相比于重量法操作繁琐、耗时较长，需要更多的操作步骤（包括沉淀、过滤、洗涤、干燥和称量等），络合滴定法可以较为直接地测定钯含量，实验步骤相对明确，且经系统试验研究，证实二者的分析结果基本吻合，因此，本次修订使标准方法多样化，确保方法准确、稳定、便捷、易操作。
- 2、更改了方法的适用范围，在原标准适用于铱、银、金合金试料的基础上，增加了含铂、铑、钨合金中钯的测定，使标准能覆盖当前国内外贵金属合金产品的市场检测需求，应用更广泛。
- 3、改善了钯合金试样的处理条件，对方法 1 二甲基乙二醛肟重量法中的分离条件、沉淀剂用量、沉淀静置时间等试验条件进行了优化，方法 2 二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法中的酸度、EDTA 用量、二甲基乙二醛肟析出 EDTA 用量、析出反应静置时间等条件进行了优化，使标准方法更加准确、便捷。

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 增加了二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法

增加了二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法，在原标准重量法的基础上增加了滴定法，相比于重量法操作繁琐、耗时较长，需要更多的操作步骤（包括沉淀、过滤、洗涤、干燥和称量等），络合滴定法可以较为直接地测定钯含量，实验步骤相对明确，且经系统试验研究，证实二者的分析结果基本吻合，因此，本次修订使标准方法具备可选择性，确保方法准确、简便、快速、易操作，推动合金综合技术的发展，确保产品质量和交易的公平公正。

2 更改了方法的适用范围

更改了钯合金材料的适用性，在原标准基础上，增加了含铂、铑、钨等合金产品中钯的测定，满足更多钯合金产品的检测市场需求，使标准的应用更广泛。让贵金属产品标准通过更全面、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。

3 改善了二甲基乙二醛肼重量法测钯合金试样的处理条件

为了使检测方法更具可操作性和便捷性，对银合金及金合金的分离条件进行了优化；为使检测方法更具准确性和适用性，更改了试样的称样量；还进一步对二甲基乙二醛肼用量、沉淀静置时间及过滤洗液等条件进行了优化。

3.1 二甲基乙二醛肼重量法实验条件确定

3.1.1 分离银时避光静置时间优化

分离银处理过程需要避光静置 4 h，该时间较长，为考察更少的避光时间是否能实现银的彻底分离，分别设置避光静置时间 0、1、2、4、6、8 h 开展实验。结论：避光静置时间对测试结果的影响并不明显，在 0~6 h 之间的绝对误差在-0.18%~0.01%之间。因此，分离银处理过程中无需避光静置，待溶液冷却后即可过滤分离，且银被分离彻底，能满足测试要求。

3.1.2 分离金时亚硝酸钠溶液用量

金的存在会影响重量法测钯量的准确性，因此对于金合金，需先通过亚硝酸钠还原分离金。为考察亚硝酸钠溶液（100 g/L）用量对金分离效果及钯量测定的影响，选用 AuPd₂₀，并分别设置亚硝酸钠 3、5、8、10、15、20 mL 开展实验，结论：当加入亚硝酸钠溶液量达到 10 mL 之后，测得钯量达到一平衡值，当加入 15 mL 时误差最小。因此，在分离金合金中的金时，亚硝酸钠溶液的用量为 15 mL。

3.1.3 二甲基乙二醛肼乙醇溶液用量

重量法测钯量的最高限度为 60 mg，为考查二甲基乙二醛肼乙醇溶液用量，在钯含量为 60 mg 的试料中，分别加入 10、20、30、40、50、60、70 mL 的 10 g/L 二甲基乙二醛肼乙醇溶液，按照分析步骤进行测定，结论：当二甲基乙二醛肼乙醇溶液的体积在 40 mL~60 mL 范围内，测定结果准确。综合考虑，沉淀钯时二甲基乙二醛肼乙醇溶液的用量为 50 mL。

3.1.4 沉淀静置时间

重量法测钯量的最高限度钯的含量为 60 mg，为考察二甲基乙二醛肼钯沉淀静置时间对测定结果的影响，在钯含量为 60 mg 的试料中，在上述最佳实验条件下开展实验，结论：二甲基乙二醛肼钯沉淀静置时间不小于 1 h 时，其测定结果准确，综合考虑，沉淀静置时间为 2 h。

3.1.5 85°C热水与乙醇对照实验

使用二甲基乙二醛肼重量法时，在二甲基乙二醛肼-钯沉淀过滤时需用约 85°C 的热水洗涤烧杯和沉淀，为了进一步优化该步骤，我们考虑使用无水乙醇代替热水。结论：用热水和乙醇对结果影响不大，但在使用乙醇洗时，坩埚壁上的沉淀更容易被洗入坩埚底部，且乙醇挥发性更好，便于干燥恒重。故该步骤中的热水改为无水乙醇。

3.1.6 共存离子的影响与消除

在钯含量为 20 mg 的试液中，加入一定量的干扰离子，按照上述最优实验条件测定钯量。结论：当相

对误差 $\leq\pm 0.15\%$ 时，银、铂、铑、钌、铱和常见元素不干扰测定。干扰元素可采取适当方法消除影响。

3.1.7 样品分析结果

3.1.7.1 样品分析试验

表 2 方法 1 精密度试验结果

样品名称	试料量(g)	测得 Pd 量(%)							平均测得 Pd(%)
AgPd	0.20	29.99	29.90	29.87	29.92	29.95	30.01	30.00	29.95
AuPd	0.20	20.01	20.02	19.89	19.95	19.93	20.01	19.90	19.96
PdIr	0.05	81.76	81.88	81.82	81.80	81.79	81.80	81.85	81.81
PdW	0.05	79.90	79.94	79.86	79.94	79.84	79.88	79.88	79.89
PtPd	0.10	60.00	59.97	60.03	60.08	59.98	59.90	60.05	60.00
PdRh	0.05	94.84	94.87	94.80	94.91	94.96	94.95	94.94	94.90
PtPdRh	0.40	4.93	4.94	4.95	4.96	4.93	4.92	4.92	4.94
AgAuPd	0.40	9.97	9.88	9.99	9.85	9.98	9.90	9.92	9.93
AuNiPd	0.20	25.05	24.91	25.06	25.11	25.05	24.90	25.06	25.02
PdAgCu	0.40	9.97	10.03	9.92	9.99	10.01	9.95	10.01	9.98
PdAgCo	0.10	59.90	59.97	59.82	59.90	59.84	59.87	59.80	59.87
PdAgCuAuPtZn	0.10	34.65	34.78	34.85	34.75	34.83	34.84	34.81	34.79
AuPdNiCrYTi	0.20	23.25	23.33	23.24	23.25	23.23	23.28	23.32	23.27
BNi49PdCrBSi	0.10	35.61	35.63	35.68	35.66	35.62	35.70	35.68	35.65

3.1.7.2 加标回收试验

分别称取各合金试样，加入低、中、高三个不同水平的钯标准溶液，按上述重量法最佳条件测定钯量。

结果表明，样品加标回收率在 99.63%~100.33%之间，满足测定要求。

3.1.8 方法精密度

3.1.8.1 起草单位精密度试验

根据样品分析试验数据计算实验误差，结果见表 3。

表 3 方法 1 实验误差

样品名称	Pd 量(%)	试验次数 n	极差(%)	标准偏差 S(%)	3S(%)	RSD(%)
AgPd	29.95	7	0.14	0.054	0.162	0.18
AuPd	19.96	7	0.13	0.055	0.165	0.28
PdIr	81.81	7	0.12	0.040	0.120	0.05
PdW	79.89	7	0.10	0.038	0.114	0.05
PtPd	60.00	7	0.18	0.059	0.178	0.10
PdRh	94.90	7	0.16	0.061	0.182	0.06
PtPdRh	4.94	7	0.04	0.015	0.045	0.31
AgAuPd	9.93	7	0.14	0.054	0.162	0.54
AuNiPd	25.02	7	0.21	0.081	0.244	0.32
PdAgCu	9.98	7	0.11	0.039	0.116	0.39
PdAgCo	59.87	7	0.17	0.058	0.174	0.10
PdAgCuAuPtZn	34.79	7	0.20	0.070	0.210	0.20
AuPdNiCrYTi	23.27	7	0.10	0.040	0.119	0.17
BNi49PdCrBSi	35.65	7	0.09	0.035	0.104	0.10

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 方法 1 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差/%	Gmax	Gmin
AgPd	30.01	29.87	0.054	1.138	1.455
AuPd	20.02	19.89	0.055	1.119	1.249
PdIr	81.88	81.76	0.040	1.645	1.359
PdW	79.94	79.84	0.038	1.277	1.352
PtPd	60.08	59.90	0.059	1.325	1.711
PdRh	94.96	94.80	0.061	1.058	1.575
PtPdRh	4.96	4.92	0.015	1.606	1.039
AgAuPd	9.99	9.85	0.054	1.162	1.427
AuNiPd	25.11	24.90	0.081	1.108	1.477
PdAgCu	10.03	9.92	0.039	1.221	1.628
PdAgCo	59.97	59.80	0.058	1.704	1.235
PdAgCuAuPtZn	34.85	34.65	0.070	0.899	1.961
AuPdNiCrYTl	23.33	23.23	0.040	1.473	1.042
BNi49PdCrBSi	35.7	35.61	0.035	1.322	1.281

经查表, $\lambda(0.05, 11)$ 的临界值为 2.020。因此, 上述 14 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。

3.1.8.2 验证单位精密度试验

为了考察方法 1 的精密度, 13 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 个水平的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。

3.1.8.3 组间离群值检验

本标准基于对铂钯铑合金 (钯含量为 5%)、铂钯合金 (钯含量为 60%)、钯铑合金 (钯含量为 95%) 三个水平的贵金属合金中钯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_{13} 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_{13} 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_{13} 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，1 号试样 r_1 为歧离值。

3.1.8.4 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。其中实验室 11 对铂钯铑合金（钯含量为 5%）及钯铑合金（钯含量为 95%）的验证数据极差分别为 0.19、0.42，超过 GB/T 15072.4-2008 规定的允许差（详见第 8 章），因此在计算重复性限和再现性限过程中剔除对应组别数据。

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 5 所示。

表 5 平均值、重复性 (r) 和再现性 (R) 数据

$w_{Pd}/\%$	4.94	60.00	94.90
r	0.07	0.16	0.20
R	0.07	0.21	0.21
注：95%置信概率。			

4 改善了二甲基乙二醛析出 EDTA 络合滴定法测钯合金试样的处理条件

为了使检测方法更具稳定性和精确性，更改了试样的称样量；并进一步对 EDTA 用量、二甲基乙二醛肟乙醇用量及加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液后搅拌和静置时间等条件进行了优化。

4.1 二甲基乙二醛析出 EDTA 络合滴定法实验条件确定

4.1.1 硝酸浓度影响

为考察滴定时试液中硝酸浓度对滴定终点现象及结果准确的影响，在钯含量为 20 mg 的试液中，分别设置试液硝酸浓度为 0.10 mol/L~1.50 mol/L 进行试验。结论：硝酸浓度在 0.35 mol/L~0.80 mol/L 范围内，第一、二终点变色现象均敏锐，且在该区间测得钯含量绝对误差及相对误差 $\leq\pm 0.10\%$ ，测试结果准确。

4.1.2 盐酸浓度影响

为考察滴定时试液中盐酸浓度对滴定终点现象及结果准确的影响，在钯含量为 20 mg 的试液中，分别设置试液盐酸浓度为 0.024 mol/L~0.50 mol/L 进行试验。结论：硝酸浓度在 0.024 mol/L~0.25 mol/L 范围内，第一、二终点变色现象均敏锐，且在该区间测得钯含量绝对误差及相对误差在 $\leq\pm 0.15\%$ ，测试结果准确。

4.1.3 盐酸和硝酸共同存在时的影响

为考察滴定时试液中盐酸浓度对滴定终点现象及结果准确的影响，在钯含量为 20 mg 的试液中，分别设置试液盐酸浓度 0.024 mol/L~0.36 mol/L、硝酸浓度 0.016 mol/L~0.32 mol/L 进行试验。结论：盐酸浓度在 0.024 mol/L~0.24 mol/L、硝酸浓度在 0.016 mol/L~0.064 mol/L 时，第一、二终点现象均敏锐，测得钯结果准确。因此，在盐酸介质中测定钯量时，硝酸浓度越低终点越敏锐。选择盐酸浓度在 0.12 mol/L 开展后续实验。

4.1.4 EDTA 用量影响

由理论计算, 络合 10.00 mg 钯需要 0.03 mol/L EDTA 溶液 3.07 mL。为了确定 EDTA 溶液过剩量对钯滴定结果的影响, 依次加入 EDTA 溶液为理论量的 0.05、0.10、0.20、1.0、3.0 倍。结论: 当 EDTA 的实际加入量高于理论需要量的 0.1~3.0 倍时, 测得钯结果准确, 综合考虑, 选择 EDTA 加入量高于理论量的 0.20 倍开展之后的实验。

4.1.5 二甲基乙二醛肟乙醇溶液用量影响

由理论计算, 2.5 mL 二甲基乙二醛肟乙醇溶液即可将 10 mg 钯从 EDTA-Pd 中完全析出。10 mL 二甲基乙二醛肟乙醇溶液, 可定量沉淀 40 mg 以下的钯。因此选择加入 10 mL 二甲基乙二醛肟乙醇溶液开展后续实验。

4.1.6 加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液搅拌和静置时间影响

于滴定至第一终点的溶液中, 搅拌下滴加二甲基乙二醛肟乙醇溶液 (1 min 内滴加完) 后, 继续搅拌 1 min~30 min, 静置 10 min~60 min, 测得钯结果准确。选择搅拌 1 min, 静置 15 min 最为最佳实验条件。

4.1.7 三氯甲烷用量对二甲基乙二醛肟-钯萃取影响

在二甲基乙二醛肟-钯沉淀中, Pd≤10 mg、Pd≤20 mg、>20 mg~40 mg 时, 分别需要三氯甲烷 7 mL、10 mL、15 mL, 且萃取 3 min~10 min 溶液即可清亮。选择萃取 3 min 做以下试验。

4.1.8 共存离子的影响与消除

在钯含量为 20 mg 的试液中, 加入一定量的干扰离子, 按照上述最优实验条件测定钯量。结论: 当相对误差≤±0.20%时, 银、铂、铑、钇、铈和常见元素不干扰测定。干扰元素可采取适当方法消除影响。

3.1.9 样品分析结果

3.1.9.1 样品分析试验

表 6 方法 2 精密度试验结果

样品名称	试料量(mg)	测得 Pd 量(%)							平均测得 Pd(%)
AgPd	0.40×10/200	29.89	29.94	29.79	29.95	29.97	30.04	30.10	29.95
AuPd	0.50×10/100	20.06	20.12	19.98	19.86	19.83	20.05	19.89	19.97
PdIr	0.20×10/200	81.65	81.79	81.85	81.89	81.69	81.83	81.78	81.78
PdW	0.25×10/200	79.81	79.74	79.95	79.69	79.84	79.89	79.78	79.81
PtPd	0.25×10/200	59.98	59.94	59.90	60.08	60.00	59.87	60.10	59.98
PdRh	0.20×10/200	94.85	94.89	94.87	95.01	94.79	94.92	94.79	94.87
PtPdRh	0.50×10/100	4.91	4.92	4.95	4.93	4.94	4.91	4.95	4.93
AgAuPd	0.50×10/100	9.91	9.84	10.00	9.87	9.92	9.98	9.86	9.91
AuNiPd	0.40×10/200	25.00	24.89	24.97	25.09	24.95	24.99	25.03	24.99
PdAgCu	0.50×10/100	10.01	10.04	9.96	9.89	9.95	9.91	10.07	9.98
PdAgCo	0.25×10/200	59.90	59.91	59.98	59.99	59.79	60.01	59.99	59.94

PdAgCuAuPtZn	0.40×10/200	35.48	35.33	35.39	35.48	35.43	35.38	35.50	35.43
AuPdNiCrYTl	0.40×10/200	23.35	23.23	23.44	23.35	23.34	23.32	23.40	23.35
BNi49PdCrBSi	0.40×10/200	35.59	35.73	35.70	35.56	35.78	35.73	35.58	35.67

4.1.9.2 加标回收试验

分别称取各合金试样，加入低、中、高三个不同水平的钯标准溶液，按上述滴定法最佳条件测定钯量。结果表明，样品加标回收率在 99.40%~100.70%之间，满足测定要求。

4.1.10 方法精密度

4.1.10.1 起草单位精密度试验

根据样品分析试验数据计算实验误差，结果见表 7。

表 7 方法 2 实验误差

样品名称	Pd 量(%)	试验次数 n	极差(%)	标准偏差 S(%)	3S(%)	RSD(%)
AgPd	29.95	7	0.31	0.100	0.300	0.33
AuPd	19.97	7	0.29	0.112	0.336	0.56
PdIr	81.78	7	0.24	0.086	0.258	0.11
PdW	79.81	7	0.26	0.088	0.265	0.11
PtPd	59.98	7	0.23	0.086	0.259	0.14
PdRh	94.87	7	0.22	0.077	0.231	0.08
PtPdRh	4.93	7	0.04	0.017	0.052	0.35
AgAuPd	9.91	7	0.16	0.061	0.182	0.61
AuNiPd	24.99	7	0.20	0.063	0.188	0.25
PdAgCu	9.98	7	0.18	0.067	0.200	0.67
PdAgCo	59.94	7	0.22	0.078	0.234	0.13
PdAgCuAuPtZn	35.43	7	0.17	0.063	0.190	0.18
AuPdNiCrYTl	23.35	7	0.21	0.066	0.197	0.28
BNi49PdCrBSi	35.67	7	0.22	0.088	0.265	0.25

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 方法 2 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	标准偏差/%	G _{max}	G _{min}
AgPd	30.10	29.79	0.100	1.455	1.641
AuPd	20.12	19.83	0.112	1.340	1.251
PdIr	81.89	81.65	0.086	1.244	1.542
PdW	79.95	79.69	0.088	1.534	1.405
PtPd	60.10	59.87	0.086	1.371	1.288

PdRh	95.01	94.79	0.077	1.763	1.095
PtPdRh	4.95	4.91	0.017	1.155	1.155
AgAuPd	10.00	9.84	0.061	1.460	1.177
AuNiPd	25.09	24.89	0.063	1.614	1.569
PdAgCu	10.07	9.89	0.067	1.412	1.283
PdAgCo	60.01	59.79	0.078	0.916	1.905
PdAgCuAuPtZn	35.50	35.33	0.063	1.153	1.538
AuPdNiCrYTl	23.44	23.23	0.066	1.412	1.781
BNi49PdCrBSi	35.78	35.56	0.088	1.279	1.214

经查表， $\lambda(0.05, 7)$ 的临界值为 2.020。因此，上述 14 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。

4.1.10.2 验证单位精密度试验

为了考察方法 2 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 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 7-8 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。

4.1.10.3 组间离群值检验

本标准基于对铂钯铑合金（钯含量为 5%）、铂钯合金（钯含量为 60%）、钯铑合金（钯含量为 95%）三个水平的贵金属合金中钯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 6 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 6 结果可知，1 号试样 r_{11} 为离群值，在计算重复性和再现性时剔除对应组别数据。

4.1.10.4 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。其中实验室 4 对铂钯铑合金（钯含量为 5%）验证数据为组间离群值，故剔除；实验室 8 对铂钯合金（钯含量

为 60%) 极差为 0.42, 超过 YS/T 372.3-2006 规定的允许差 (详见第 8 章), 因此在计算重复性限和再现性限过程中剔除本组数据。

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 9 所示。

表 9 平均值、重复性 (r) 和再现性 (R) 数据

$W_{Pd}/\%$	4.93	59.98	94.87
r	0.07	0.17	0.22
R	0.07	0.20	0.22
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

经过资料搜索, GB/T 15072.4-2008《贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二醛肼重量法》规定了PdIr、PdAgCu、AgPd、PdAgCuAuPtZn四类合金中钯量的测定方法; YS/T 372.3-2006《贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肼析出EDTA络合滴定法》规定了AuPdNiCrYTl、PdAgCo、AuPd、AgPd、PtPd五类合金中钯量的测定方法; YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法铂钯铑合金中钯量、铑量的测定丁二肼重量法、氯化亚锡分光光度法》规定了PtPdRh合金中钯量的测定方法。随着钯合金新产品研发, 为使标准更具普适性, 将以上方法进行整合并扩宽适用范围, 以满足钯合金的产品质量控制及交易需求。二甲基乙二醛肼重量法在测定合金中钯量时具有准确性高、适用范围广和操作简便等优势。二甲基乙二醛肼析出EDTA络合滴定法具有择性好、适用范围广、方法重现性好、易于掌握、准确度高等优点。分析人员可结合样品的特点及测试要求, 选择最佳的分析方法。

本项目采用二甲基乙二醛肼重量法和二甲基乙二醛肼析出 EDTA 络合滴定法两种分析方法, 使标准方法多样化, 同时增加了重复性及再现性结果计算, 保证了方法的适用性及精确性。

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

目前检索到标准GB/T 15072.4-2008《贵金属合金化学分析方法 钯、银合金中钯量的测定 二甲基乙二醛肼重量法》、YS/T 372.3-2006《贵金属合金元素分析方法 钯量的测定 丁二肼析出EDTA络合滴定法》、YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法铂钯铑合金中钯量、铑量的测定丁二肼重量法、氯化亚锡分光光度法》。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4部分：钯含量的测定》，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 15072.4-2008、YS/T 372.3-2006、YS/T 563-2009(Pd)。

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	8	广东省科学院工业分析检测中心
2	贵研资源（易门）有限公司	9	云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司
3	江西省君鑫贵金属科技材料有限公司	10	紫金矿业集团股份有限公司
4	国标（北京）检验认证有限公司	11	山东恒邦冶炼股份有限公司
5	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）	12	成都光明派特贵金属有限公司
6	北矿检测技术股份有限公司	13	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂
7	中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司		

附表2 精密度试验数据

样品	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	4.93	4.94	4.95	4.96	4.93	4.92	4.92	4.96	4.92	4.94	0.0151	0.306
	2	4.94	4.95	4.94	4.93	4.95	4.94	4.95	4.95	4.93	4.94	0.0076	0.153
	3	4.91	4.92	4.93	4.94	4.93	4.95	4.92	4.95	4.91	4.93	0.0135	0.273
	4	4.95	4.90	4.92	4.98	4.90	4.96	4.98	4.98	4.90	4.94	0.0348	0.705
	5	4.91	4.91	4.94	4.93	4.94	4.92	4.91	4.94	4.91	4.92	0.0138	0.280
	6	4.93	4.92	4.90	4.95	4.94	4.89	4.95	4.95	4.89	4.93	0.0237	0.481
	7	4.93	4.92	4.95	4.94	4.95	4.94	4.93	4.95	4.92	4.94	0.0111	0.225
	8	4.97	4.92	4.93	4.89	4.95	4.88	4.92	4.97	4.88	4.92	0.0315	0.639
	9	4.90	4.95	4.93	4.92	4.91	4.92	4.93	4.95	4.90	4.92	0.0160	0.326
	10	4.94	4.87	4.88	4.95	4.87	4.88	4.90	4.95	4.87	4.90	0.0334	0.681
	11	5.04**	5.01**	4.94**	4.94**	4.88**	4.85**	4.92**	5.04	4.85	4.94	0.0671	1.358
	12	4.92	4.94	4.90	4.93	4.90	4.91	4.95	4.95	4.90	4.92	0.0195	0.397
	13	4.98	4.95	4.88	4.89	4.86	4.93	4.99	4.99	4.86	4.93	0.0506	1.028

样品	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					
2#	1	60.00	59.97	60.03	60.08	59.98	59.90	60.05	60.08	59.90	60.00	0.0593	0.099
	2	59.98	60.00	59.95	59.99	60.01	59.96	60.01	60.01	59.95	59.99	0.0237	0.040
	3	59.94	59.95	59.94	59.98	60.01	60.02	59.96	60.02	59.94	59.97	0.0329	0.055
	4	59.94	59.80	59.92	59.87	59.96	59.89	59.95	59.96	59.8	59.90	0.0562	0.094
	5	60.09	59.94	60.07	60.07	60.01	60.08	60.01	60.09	59.94	60.04	0.0543	0.090
	6	59.91	60.07	59.97	60.02	59.95	59.84	59.88	60.07	59.84	59.95	0.0799	0.133
	7	60.00	60.04	59.95	59.97	59.97	60.01	59.99	60.04	59.95	59.99	0.0300	0.050
	8	60.00	59.84	59.40**	59.87	59.97	59.95	59.88	60.00	59.4	59.84	0.2044	0.341
	9	59.99	60.01	60.05	59.97	59.95	60.02	59.96	60.05	59.95	59.99	0.0359	0.060
	10	60.02	59.84	60.02	59.93	59.97	59.79	59.93	60.02	59.79	59.93	0.0871	0.145
	11	59.79	59.82	59.83	59.85	59.91	59.86	59.86	59.91	59.79	59.85	0.0378	0.063
	12	59.98	60.01	59.85	59.88	59.98	59.94	60.06	60.06	59.85	59.96	0.0732	0.122
	13	59.88	59.87	59.93	59.95	59.96	59.79	59.86	59.96	59.79	59.89	0.0598	0.100
3#	1	94.84	94.87	94.80	94.91	94.96	94.95	94.94	94.96	94.8	94.90	0.0608	0.064
	2	94.89	94.91	94.90	94.91	94.86	94.85	94.83	94.91	94.83	94.88	0.0318	0.034
	3	94.84	94.89	94.93	94.92	94.93	94.89	94.93	94.93	94.84	94.90	0.0336	0.035
	4	94.86	94.92	94.73	94.97	94.94	94.83	94.96	94.97	94.73	94.89	0.0864	0.091
	5	94.93	94.96	94.96	94.79	94.97	94.83	94.80	94.97	94.79	94.89	0.0811	0.085
	6	94.88	94.75	95.02	94.78	94.94	94.84	94.79	95.02	94.75	94.86	0.0967	0.102
	7	94.83	94.95	94.92	94.86	94.84	94.96	94.82	94.96	94.82	94.88	0.0591	0.062
	8	94.95	94.82	94.99	94.92	95.01	94.89	94.77	95.01	94.77	94.91	0.0877	0.092
	9	94.96	94.98	94.95	94.88	94.97	94.86	94.98	94.98	94.86	94.94	0.0493	0.052
	10	94.90	94.81	95.00	94.90	95.00	94.90	94.81	95	94.81	94.90	0.0776	0.082
	11	95.18**	95.18**	94.97**	94.97**	94.97**	94.76**	94.98**	95.18	94.76	95.00	0.1446	0.152
	12	94.85	94.99	94.98	95.03	94.88	94.81	94.92	95.03	94.81	94.92	0.0808	0.085
	13	94.85	94.89	94.96	95.02	95.06	95.06	95.09	95.09	94.85	94.99	0.0924	0.097

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。

附表 3 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1 [#]	2 [#]	3 [#]
1	4.94	60.00	94.90
2	4.94	59.99	94.88
3	4.93	59.97	94.90
4	4.94	59.90	94.89
5	4.92	60.04	94.89
6	4.93	59.95	94.86
7	4.94	59.99	94.88
8	4.92	59.84	94.91
9	4.92	59.99	94.94
10	4.90	59.93	94.90
11	4.94	59.85	95.00
12	4.92	59.96	94.92
13	4.93	59.89	94.99
r ₁	0.567	0.300	0.194
r ₁₃	0.133	0.237	0.500
临界值	$f(0.01, 13) = 0.638$ $f(0.05, 13) = 0.557$		
判定结果	r ₁ 为歧离值	无异常	无异常

附表 4 重复性和再现性的计算结果

样品	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
1#	1	4.94	0.015	0.000655	0.0000459	0.000701	0.072	0.074
	2	4.94	0.008					
	3	4.93	0.013					
	4	4.94	0.035					
	5	4.92	0.014					
	6	4.93	0.024					
	7	4.94	0.011					
	8	4.92	0.031					
	9	4.92	0.016					
	10	4.90	0.033					
	11	/	/					
	12	4.92	0.020					
	13	4.93	0.051					
2#	1	60.00	0.059	0.00322	0.00233	0.00555	0.159	0.209
	2	59.99	0.024					
	3	59.97	0.033					
	4	59.90	0.056					
	5	60.04	0.054					
	6	59.95	0.080					
	7	59.99	0.0300					
	8	59.92	0.0637					
	9	59.99	0.036					
	10	59.93	0.087					
	11	59.85	0.038					
	12	59.96	0.073					
	13	59.89	0.060					
3#	1	94.90	0.061	0.00533	0.000407	0.00573	0.204	0.212

样品	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
	2	94.88	0.032					
	3	94.90	0.034					
	4	94.89	0.086					
	5	94.89	0.081					
	6	94.86	0.097					
	7	94.88	0.059					
	8	94.91	0.088					
	9	94.94	0.049					
	10	94.90	0.078					
	11	/	/					
	12	94.92	0.081					
	13	94.99	0.092					

注：实验室 11 对 1#试样和 3#试样验证数据极差较大，故剔除。

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

附表 6 精密度试验数据

样品	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	4.91	4.92	4.95	4.93	4.94	4.91	4.95	4.95	4.91	4.93	0.0173	0.351
	2	4.90	4.95	4.92	4.92	4.95	4.91	4.95	4.95	4.9	4.93	0.0212	0.429
	3	4.92	4.92	4.94	4.95	4.94	4.95	4.93	4.95	4.92	4.94	0.0127	0.258
	4	4.97**	5.00**	5.03**	4.96**	5.04**	5.03**	4.98**	5.04	4.96	5.00	0.0324	0.647
	5	4.90	4.92	4.95	4.92	4.92	4.94	4.90	4.95	4.9	4.92	0.0186	0.379
	6	4.91	4.89	4.92	4.91	4.95	4.90	4.88	4.95	4.88	4.91	0.0227	0.462
	7	4.93	4.92	4.94	4.92	4.93	4.94	4.93	4.94	4.92	4.93	0.0082	0.166
	8	4.97	4.92	4.91	4.89	4.85	4.88	4.99	4.99	4.85	4.92	0.0496	1.009
	9	4.99	4.91	4.95	4.98	4.97	4.96	4.97	4.99	4.91	4.96	0.0261	0.526
	10	4.91	4.93	4.92	4.93	4.91	4.93	4.94	4.94	4.91	4.92	0.0113	0.230
	11	4.95	4.91	4.89	4.94	4.92	4.91	4.90	4.95	4.89	4.92	0.0214	0.435
2#	1	59.98	59.94	59.90	60.08	60.00	59.87	60.10	60.1	59.87	59.98	0.0865	0.144
	2	59.95	60.01	59.94	59.95	60.02	59.94	60.02	60.02	59.94	59.98	0.0387	0.064
	3	59.96	59.95	59.94	59.97	60.00	60.01	59.97	60.01	59.94	59.97	0.0254	0.042

样品	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						
	4	59.94	59.92	59.81	59.86	59.97	59.84	59.88	59.97	59.81	59.89	0.0573	0.096	
	5	59.91	60.12	59.97	60.00	60.15	59.97	59.91	60.15	59.91	60.00	0.0955	0.159	
	6	59.92	59.89	60.07*	59.90	59.89	59.94	59.86	60.07	59.86	59.92	0.0690	0.115	
	7	60.03	59.97	59.95	59.91	59.98	59.94	59.98	60.03	59.91	59.97	0.0378	0.063	
	8	60.12**	59.94**	59.87**	59.87**	59.67**	59.88**	59.79**	60.12	59.67	59.88	0.1376	0.230	
	9	59.95	59.96	59.89	59.92	59.99	60.05	59.99	60.05	59.89	59.96	0.0522	0.087	
	10	59.89	59.95	60.02	59.89	59.95	60.02	59.95	60.02	59.89	59.95	0.0531	0.089	
	11	59.79	59.82	59.83	59.85	59.91	59.86	59.86	59.91	59.79	59.85	0.0378	0.063	
	3#	1	94.85	94.89	94.87	95.01	94.79	94.92	94.79	95.01	94.79	94.87	0.0770	0.081
		2	94.79	94.93	94.80	95.00	94.85	94.87	94.83	95	94.79	94.87	0.0750	0.079
		3	94.85	94.91	94.94	94.93	94.95	94.89	94.92	94.95	94.85	94.91	0.0340	0.036
4		95.00	95.05	95.06	94.89	94.82	95.09	94.86	95.09	94.82	94.97	0.1086	0.114	
5		94.88	94.78	94.83	94.93	94.88	94.97	94.88	94.97	94.78	94.88	0.0620	0.065	
6		94.81	94.88	94.79	95.03*	94.77	94.85	94.82	95.03	94.77	94.85	0.0874	0.092	
7		94.85	94.95	94.90	94.81	94.83	94.85	94.99	94.99	94.81	94.88	0.0665	0.070	
8		94.82	95.04	94.98	94.95	94.79	94.88	94.85	95.04	94.79	94.90	0.0912	0.096	
9		94.88	94.79	94.85	94.79	94.89	95.03	94.91	95.03	94.79	94.88	0.0822	0.087	
10		94.71	94.81	95.00	94.90	95.00	94.90	94.81	95	94.71	94.88	0.1066	0.112	
11		94.95	94.99	94.91	94.86	94.87	94.94	94.86	94.99	94.86	94.91	0.0508	0.054	

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。

附表 7 组间狄克逊 (Dixon) 离群值检验结果

实验室	1 [#]	2 [#]	3 [#]
1	4.93	59.98	94.87
2	4.93	59.98	94.87
3	4.94	59.97	94.91
4	5.00	59.89	94.97
5	4.92	60.00	94.88
6	4.91	59.92	94.85
7	4.93	59.97	94.88
8	4.92	59.88	94.90
9	4.96	59.96	94.88
10	4.92	59.95	94.88
11	4.92	59.85	94.91
r_1	0.162	0.316	0.386
r_{11}	0.767	0.225	0.557
临界值	$f(0.01, 11) = 0.709$ $f(0.05, 11) = 0.619$		
判定结果	r_{11} 为离群值	无异常	无异常

附表 8 重复性和再现性的计算结果

样品	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
1#	1	4.93	0.017	0.000557	0.000130	0.000686	0.066	0.073
	2	4.93	0.021					
	3	4.94	0.013					
	4	/	/					
	5	4.92	0.019					
	6	4.91	0.023					
	7	4.93	0.008					
	8	4.92	0.050					
	9	4.96	0.026					
	10	4.92	0.011					
	11	4.92	0.021					
2#	1	59.98	0.086	0.00352	0.00180	0.00532	0.166	0.204
	2	59.98	0.039					
	3	59.97	0.025					
	4	59.89	0.057					
	5	60.00	0.096					
	6	59.92	0.069					
	7	59.97	0.0378					
	8	/	/					
	9	59.96	0.052					
	10	59.95	0.053					
	11	59.85	0.038					
3#	1	94.87	0.077	0.00631	0.0000962	0.00641	0.222	0.224
	2	94.87	0.075					
	3	94.91	0.034					
	4	94.97	0.109					
	5	94.88	0.062					

样品	实验室	平均值 (%)	标准偏差	S_r^2	S_L^2	S_R^2	r	R
	6	94.85	0.087					
	7	94.88	0.067					
	9	94.90	0.091					
	8	94.88	0.082					
	10	94.88	0.107					
	11	94.91	0.051					

注：实验室 4 对 1#试样验证数据为组间离群，故剔除；实验室 8 对 2#试样验证数据极差较大，故剔除。