

# 贵金属合金化学分析方法

## 第 20 部分：铑含量的测定

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

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2023 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2023]58 号）文件精神，国家标准计划《贵金属合金化学分析方法 第 20 部分：铑含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会归口，全国有色金属标准化技术委员会贵金属分会执行，项目计划编号：国标委发[2023]58 号 20231023-T-610，项目周期 15 个月，完成年限为 2025 年 4 月。2024 年 1 月 16 日-19 日于海南省琼海市召开的全国有色金属标准化技术委员会（[2023]148 号）进行任务落实，确定了标准总体安排及制定进度情况。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、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、金川集团股份有限公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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。

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

铑具有高熔点，优异的化学、力学和热电势稳定性以及高催化活性，它们在高温合金领域占据着不可替代的地位，因其具有特殊的物理性能以及优异的化学稳定性，通常用于制造精密合金元器件，其中 Pt-Rh 合金作为应用非常普遍的热电偶材料和贵金属高温合金具有突出的高温性能优势；铑合金优良的物理性能和稳定的化学性能是其在电接触材料方面也有广泛的应用，尤其是航空、航天、传播、电子等重要领域对元器件的寿命和性能要求很高，在这些领域铑合金的性能优势愈发明显，是一类应用非常广泛、可靠的电接触材料；同时由于贵金属自身无可替代的催化性能，是 PtRh、PtPdRh、RhRu 等多种型号的催化网在工业催化中也有重要的应用。

2009 年制订的行业标准 YS/T 561-2009《贵金属合金元素分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合铂重量法》YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法铂铑合金中铂量、铑量的测定二甲基乙二醛肟重量法、氯化亚锡分光光度法》自实施以来，保证了贵金属合金产品的质量。随着贵金属行业的发展，贵金属合金逐渐复杂多样，市场需求量不断增加。为了能够准确测定铑合金新产品中铑的含量，我单位针对贵金

属合金中铈的分析测定进行的系统研究，结合现有的贵金属合金产品提出对该标准的制定方案，主要包括以下几点：

1、以国家标准代替并整合原有的行业标准：将以新制定的国家标准替代 YS/T 561-2009 和 YS / T 563-2009 并对其进行整合；

2、拓宽标准适用范围：对 YS/T 561-2009 和 YS / T 563-2009 中的合金适用范围进行整合，并增加新产品。

3、测定范围拓宽至 3~95%：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。

制定该标准也是落实《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，制定《贵金属合金化学分析方法 第 20 部分：铈含量的测定》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，制定《贵金属合金化学分析方法 第 20 部分：铈含量的测定》的结构及相关内容，以保证国家标准的科学性、适用性。

### （三）主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

本文件主要起草单位有：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、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司、云南省贵金属实验室有限公司，主要负责试验样品收集、分析方法研究、试验结果讨论分析、标准文本、试验报告及编制说明撰写等工作。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为一验单位，主要负责对验证方案中的条件试验进行验证，提供精密度等测试数据，并对标准文本提出修改建议和意见。金川集团股份有限公司、山东梦金园黄金珠宝首饰有限公司、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、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（南京市质量发展与先进技术应用研究院）为二验单位，提供精密度测试数据，并对标准文本提出修改建议和意见。

本标准起草人有：张航波、杨辉、赵振皓、彭亦然、向磊、方海燕、金娅秋、罗靖迪、朱武勋、李秋莹、马王蕊、郁丰善、刘国旗、王国鑫、陈晓科、李娜、任晨阳、赖秋祥、王华英、高瑞峰、陈丽华、陈能、祖余薇、王泽刚、冯燕波、孙海峰、林翠芳、曹小勇、韩继标、杨帆、李力、于磊。

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1。

表 1：主要起草人及工作职责

起草成员	工作职责
------	------

张航波、杨辉	试验方案制定、分析方法、试验结果分析、标准文本、试验报告及编制说明的撰写
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
罗靖迪	样品制备
赵振皓、彭亦然、方海燕	参与分析测试、方法比对
朱武勋、向磊	标准审定外部协调
马王蕊、郁丰善、刘国旗、王国鑫、陈晓科、李娜、任晨阳、赖秋祥、王华英、高瑞峰、陈丽华、陈能、祖余薇、王泽刚、冯燕波、孙海峰、林翠芳、曹小勇、韩继标、杨帆、李力、于磊	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《贵金属合金化学分析方法 第20部分：铑含量的测定》标准计划进行认真讨论，并提出进一步修改意见。

云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司接到标准制定任务后，组织人员成立项目编制组，制定实施方案，并组织开展试验研究与验证工作，主要工作进行如下阶段：

### 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贵金属分标委提交了国标《贵金属合金化学分析方法 第20部分：铑含量的测定》标准起草的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。

2023年12月1日，国标委发布了《关于下达2023年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2023]58号），正式下达该标准的起草项目，标准名称为《贵金属合金化学分析方法 第20部分：铑含量的测定》，项目计划编号为20231023-T-610，项目周期16个月，由全国有色金属标

准化技术委员会归口。

### 3、起草阶段

云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司接受任务后，成立了项目编制组，由分析检测工作人员组成，分析工作者从 2009 年开始对贵金属合金中铈的分析测定进行系统研究，结合 YS/T 561-2009《贵金属合金元素分析方法 铂铈合金中铈量的测定 硝酸六氨合铈重量法》YS/T 563-2009《贵金属合金化学分析方法 铂铈合金中铈量、铈量的测定 二甲基乙二醛肟重量法、氯化亚锡分光光度法》，形成了标准草案。

2024 年 1 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在海南省琼海市召开了《贵金属合金化学分析方法 第 20 部分：铈含量的测定》标准的任务落实会。会上确定了由贵研铂业贵研铂业股份有限公司负责《贵金属合金化学分析方法 第 20 部分：铈含量的测定》的起草工作。

2024 年 2 月-10 月，云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司编制组开展大量试验研究工作，形成了方法试验报告、标准文本和编制说明的讨论稿。系统开展了溶样方法、沉淀保温时间、干扰元素分离、试剂用量、共存元素干扰等试验。

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，铂铈合金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 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

### （一）符合性

本文件按照 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，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

结合铯贵金属合金产品实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性，通过系统试验，采用精密度和准确性高、在行业内普及的硝酸六氨合钴重量法和分光光度法，能较好满足行业对各类铯贵金属合金产品的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

## 三、标准主要内容的确定依据

### 1、硝酸六氨合钴重量法

#### 1.1 试样溶解条件的选择

为了完全溶解铯合金使铯转化成可被测定的状态，系统研究了试料的处理条件，对每种铯的合金采用多种溶样方法及溶解时间，并进行结果对照。试验结果表明，铯含量在 5%~20%，将试料置于聚四氟乙烯消化罐中 150℃左右溶解 12 小时；铯含量在 20%~40%，将试料置于聚四氟乙烯消化罐中 150℃左右溶解 24 小时；铯含量>40%，将试料置于硬质玻璃管中 150℃左右溶解 24 小时。在铯的氯络合物微酸性溶液中，用硝酸六氨合钴使铯呈复盐沉淀，重量法测定铯量。

#### 1.2 沉淀铯的条件选择

##### 1.2.1 酸度选择

考虑试液转入大烧杯后蒸至小体积剩余的盐酸对沉淀结果的影响，取 50 mg 铯，加 5 g 亚硝酸钠，25 mL 硝酸六氨合钴饱和溶液做试验。结论：盐酸的剩余量在近干~1 mL 范围内，测得铯含量准确。选择盐酸的剩余量为 0.5 mL 做以下试验。

##### 1.2.2 亚硝酸钠用量的选择

考虑亚硝酸钠用量对沉淀结果的影响，取 50 mg 铯，加入亚硝酸钠分别为 1 g~8 g 范围内，加 25 mL 硝酸六氨合钴饱和溶液做试验。结论：硝酸钠用量在大于 4 g 时，测得铯含量准确。选择亚硝酸钠用量为 5 g 做以下试验。

##### 1.2.3 硝酸六氨合钴饱和溶液用量的选择

考虑硝酸六氨合钴饱和溶液用量对沉淀结果的影响，取 50 mg 铯，加入亚硝酸钠 5 g，硝酸六氨合钴饱和溶液分别加入 5 mL~40 mL 范围内做试验。试验结果表明，硝酸六氨合钴饱和溶液用量在大于等于 20 mL 时，测得铯量准确。选择硝酸六氨合钴饱和溶液用量为 25 mL 做以下试验。

##### 1.2.4 冷却时间的选择

考虑冷却时间对沉淀结果的影响，取 50mg 铯，加入亚硝酸钠 5 g，硝酸六氨合钴饱和溶液 25 mL，冷却时间在 0~120 分钟内做试验。结论：冷却时间在 45 分钟以上测得结果准确。综合考虑选择冷却时间 60

分钟进行试验。

### 1.3 共存元素干扰

根据铂铑合金、铂钯铑合金、铑钌合金相关产品标准及对实际样品成分分析，样品中与铑共存元素主要有基体铂、钯、钌及微量金、银、铝、铬、铜、铁、铅、锡锌等共存元素，取 10 mg 铑，分别加入基体元素铂、钯、钌，取 50 mg 铑，加入各杂质元素，按上述最佳条件测定，结论：常见杂质元素在加入量范围内不干扰测定。

### 1.4 加标回收率试验

分别称取各合金试样，按上述最佳条件进行测定，样品加入纯铑标准回收试验，回收率在 99.85%~100.20%范围内。

### 1.5 方法精密度试验

#### 1.5.1 起草单位精密度试验

分别称取各铑合金试样 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

试料	测定数据(%)							平均值(%)	RSD(%)
PtRh	4.64	4.65	4.65	4.66	4.65	4.65	4.66	4.65	0.15
PtRh	39.94	39.92	39.89	39.93	39.87	39.93	39.95	39.92	0.07
PtRh	94.65	94.53	94.75	94.70	94.58	94.62	94.72	94.65	0.08
PtPdRh	6.00	5.98	5.98	6.00	5.99	5.98	5.99	5.99	0.14
PtPdRh	9.99	10.01	10.00	9.99	10.00	9.99	9.98	9.99	0.11
PtPdRh	20.04	20.03	19.99	20.01	20.05	20.03	20.04	20.03	0.10
PdRh	5.05	5.04	5.06	5.05	5.06	5.05	5.05	5.05	0.14
PdRh	10.02	10.02	10.01	10.02	10.02	10.01	10.00	10.01	0.09
RhRu	89.85	89.98	89.88	89.92	89.96	89.94	90.01	89.93	0.06

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	PtRh(4.65%)	7	4.66	4.64	0.02	0.0069	0.0207
2	PtRh(39.92%)	7	39.95	39.87	0.08	0.0285	0.0855
3	PtRh(94.65%)	7	94.75	94.53	0.22	0.0792	0.2376
4	PtPdRh(5.99%)	7	6.00	5.98	0.02	0.0082	0.0246
5	PtPdRh(9.99%)	7	10.01	9.98	0.03	0.0108	0.0324
6	PtPdRh(20.03%)	7	20.05	19.99	0.06	0.0206	0.0618
7	PdRh(5.05%)	7	5.06	5.04	0.02	0.0069	0.0207
8	PdRh(10.01%)	7	10.02	10.00	0.02	0.0079	0.0237
9	RhRu(89.93%)	7	90.01	89.85	0.16	0.0559	0.1677

从表 2、3 结果可知，9 种贵金属金样品精密度试验结果的 RSD<0.2%，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/%	可疑值/%	标准偏差	Gmax
PtRh(4.65%)	4.66	4.64	4.66	0.0069	1.601
PtRh(39.92%)	39.95	39.87	39.87	0.0285	1.754
PtRh(94.65%)	94.75	94.53	94.53	0.0792	1.515
PtPdRh(5.99%)	6.00	5.98	6.00	0.0082	1.220
PtPdRh(9.99%)	10.01	9.98	10.01	0.0108	1.852
PtPdRh(20.03%)	20.05	19.99	20.05	0.0206	1.942
PdRh(5.05%)	5.06	5.04	5.06	0.0069	1.449
PdRh(10.01%)	10.02	10.00	10.02	0.0079	1.266
RhRu(89.93%)	90.01	89.85	90.01	0.0559	1.431

经查表,  $\lambda(0.05,7)$  的临界值为 2.020。因此, 上述 9 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。

### 1.5.2 各验证单位的精密度试验

为了考察本方法的精密度, 7 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, 其中歧离值用 (\*) 标出, 离群值用 (\*\*) 标出, 各实验室测定结果见表 5-11 所示。

表 5 贵研资源(易门)有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.66	39.96	94.72
2	4.64	39.97	94.73
3	4.65	39.97	94.7
4	4.64	39.9	94.63
5	4.64	39.89	94.6
6	4.65	39.96	94.64
7	4.65	39.96	94.73
Max	4.66	39.97	94.73
Min	4.64	39.89	94.6
平均值	4.65	39.94	94.68
标准偏差	0.0076	0.0341	0.0540
RSD	0.16	0.09	0.06
Gmax	1.701	0.754	0.953
Gmin	0.945	1.593	1.455
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$		

	$\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 6 江西省君鑫贵金属科技材料有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.64	39.92	94.66
2	4.65	39.91	94.76
3	4.63	39.88	94.80
4	4.63	39.89	94.69
5	4.62	39.92	94.80
6	4.65	39.94	94.72
7	4.64	39.93	94.73
Max	4.65	39.94	94.8
Min	4.62	39.88	94.66
平均值	4.64	39.91	94.74
标准偏差	0.0111	0.0214	0.0531
RSD	0.24	0.05	0.06
Gmax	1.155	1.269	1.183
Gmin	1.541	1.537	1.452
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 7 中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.64	39.9	94.62
2	4.65	39.89	94.61
3	4.66	39.92	94.69
4	4.64	39.93	94.64
5	4.65	39.96	94.67
6	4.65	39.91	94.66
7	4.66	39.95	94.71
Max	4.66	39.96	94.71
Min	4.64	39.89	94.61
平均值	4.65	39.92	94.66
标准偏差	0.0082	0.0256	0.0364
RSD	0.18	0.06	0.04
Gmax	1.225	1.449	1.453
Gmin	1.225	1.282	1.296

$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 8 云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.66	39.9	94.66
2	4.65	39.88	94.62
3	4.66	39.95	94.65
4	4.65	39.92	94.68
5	4.63	39.95	94.67
6	4.62	39.91	94.66
7	4.65	39.92	94.63
Max	4.66	39.95	94.68
Min	4.62	39.88	94.62
平均值	4.65	39.92	94.65
标准偏差	0.0151	0.0254	0.0214
RSD	0.33	0.06	0.02
Gmax	0.945	1.235	1.269
Gmin	1.701	1.516	1.537
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 9 国标(北京)检验认证有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.648	39.918	94.615
2	4.654	39.941	94.654
3	4.658	39.905	94.698
4	4.662	39.958	94.729
5	4.653	39.954	94.846
6	4.657	39.847	94.697
7	4.666	39.906	94.754
Max	4.666	39.958	94.846
Min	4.648	39.847	94.615
平均值	4.66	39.92	94.71
标准偏差	0.0060	0.0382	0.0744
RSD	0.13	0.10	0.08
Gmax	1.535	1.035	1.784

Gmin	1.487	1.867	1.321
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 10 北矿检测技术股份有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.65	39.82	94.65
2	4.65	39.88	94.50
3	4.64	39.90	94.56
4	4.66	39.92	94.61
5	4.65	39.89	94.43
6	4.67	39.87	94.68
7	4.66	39.85	94.65
Max	4.67	39.92	94.68
Min	4.64	39.82	94.43
平均值	4.65	39.88	94.58
标准偏差	0.0098	0.0331	0.0912
RSD	0.21	0.08	0.10
Gmax	1.610	1.338	1.065
Gmin	1.464	1.683	1.675
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 11 紫金矿业集团股份有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.681	39.930	94.678
2	4.652	39.927	94.838
3	4.610	39.943	94.571
4	4.656	39.988	94.597
5	4.684	39.890	94.679
6	4.684	39.931	94.615
7	4.631	39.983	94.721
Max	4.684	39.988	94.838
Min	4.61	39.89	94.571
平均值	4.66	39.94	94.67
标准偏差	0.0287	0.0341	0.0905
RSD	0.62	0.09	0.10

Gmax	0.945	1.356	1.843
Gmin	1.632	1.515	1.108
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 12 山东中金岭南铜业有限责任公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	4.65	39.9	94.6
2	4.64	39.93	94.62
3	4.66	39.89	94.65
4	4.65	39.88	94.55
5	4.66	39.84	94.56
6	4.66	39.82	94.59
7	4.60*	39.80	94.52
Max	4.66	39.93	94.65
Min	4.60	39.80	94.52
平均值	4.65	39.87	94.58
标准偏差	0.0215	0.0469	0.0443
RSD	0.46	0.12	0.05
Gmax	0.665	1.372	1.484
Gmin	2.127	1.403	1.451
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	有歧离值	无异常值	无异常值

根据所取显著性水平  $\alpha$  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。

## 1.6 方法的重复性和再现性

### 1.6.1 组间离群值检验

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，结果如表 13 所示。

表 13 组间狄克逊（Dixon）离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#
-----	----	----	----

1.贵研检测	4.65	39.92	94.65
2.贵研资源(易门)	4.65	39.94	94.68
3.江西省君鑫贵金属	4.64	39.91	94.74
4.中宝正信	4.65	39.92	94.66
5.云南黄金集团	4.65	39.92	94.65
6.国标(北京)	4.66	39.92	94.71
7.北矿检测	4.65	39.88	94.58
8.紫金	4.66	39.94	94.67
9.山东中金岭南铜业	4.65	39.87	94.58
r1	0.500	0.143	0.000
r9	0.000	0.000	0.188
临界值	$f(0.05, 9)=0.564$ $f(0.01, 9)=0.672$	$f(0.05, 9)=0.564$ $f(0.01, 9)=0.672$	$f(0.05, 8)=0.608$ $f(0.01, 8)=0.717$
判定结果	无异常值	无异常值	无异常值

根据所取显著性水平  $\alpha$  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。从表 13 结果可知，无异常值。

### 1.6.2 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。

表 14 重复性和再现性的计算结果

水平	实验室	平均值 (%)	标准差	$S_r^2$	$S_R^2$	$r$	$R$
1#	1.贵研检测	4.65	0.0069	0.000216	0.000225	0.04	0.04
	2.贵研资源(易门)	4.65	0.0076				
	3.江西省君鑫贵金属	4.64	0.011				
	4.中宝正信	4.65	0.0084				
	5.云南黄金集团	4.65	0.015				
	6.国标(北京)	4.66	0.0060				
	7.北矿检测	4.65	0.0098				
	8.紫金	4.66	0.029				
	9.山东中金岭南铜业	4.65	0.022				
2#	1.贵研检测	39.92	0.029	0.00107	0.00162	0.09	0.11
	2.贵研资源(易门)	39.94	0.034				

	3.江西省君鑫贵金属	39.91	0.021									
	4.中宝正信	39.92	0.026									
	5.云南黄金集团	39.92	0.025									
	6.国标(北京)	39.92	0.038									
	7.北矿检测	39.88	0.033									
	8.紫金	39.94	0.034									
	9.山东中金岭南铜业	39.87	0.047									
	3#	1.贵研检测	94.65					0.079	0.004212	0.004669	0.18	0.22
		2.贵研资源(易门)	94.68					0.054				
3.江西省君鑫贵金属		94.74	0.053									
4.中宝正信		94.66	0.074									
5.云南黄金集团		94.65	0.021									
6.国标(北京)		94.71	0.074									
7.北矿检测		94.58	0.091									
8.紫金		94.67	0.091									
9.山东中金岭南铜业		94.58	0.044									

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 15 所示。

表 15 样品水平的平均值、重复性 ( $r$ ) 和再现性 ( $R$ )

$w_{Rh}/\%$	4.65	39.92	94.67
$r$	0.04	0.09	0.18
$R$	0.04	0.11	0.22
注：95%置信概率。			

## 2、分光光度法

### 2.1 试样溶解条件的选择

为了使试样中铑转化为铑的溶液，对每种合金采用多种溶样、处理方法，并进行结果对照。试验结果表明，称取试样于烧杯中加 15 mL 盐酸、5mL 硝酸在电热板上加热可溶解，或称取试样于聚四氟乙烯消化罐中加 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢置于烘箱中 6-12 h 可溶解，两项溶解方式所需时间相近。但王水溶解试液后续操作中蒸至近干后需赶硝酸，盐酸-过氧化氢溶解试液蒸至近干即可，所用时间短。因此选择将试料置于聚四氟乙烯消化罐中加 20 mL 盐酸，5 mL 于烘箱 150℃左右溶解 6-12 小时。在溴酸钠、碳酸氢钠(pH=8) 介质中使铑呈水合氧化物沉淀与铂分离，在稀盐酸介质中，用二甲基乙二醛肟分离钯，用氯化亚锡分光光度法测定铑。

### 2.2 分离铂的条件试验择

#### 2.2.1 酸度的选择

考虑试液转入 500 mL 烧杯后蒸至近干加入的盐酸对测定结果的影响，取 6 mg 铑，加入 194 mg 铂标准溶液，加 20 mL 溴酸钠溶液分离铂做试验，结论：盐酸在不干的情况下结果均正确。但是考虑酸度过高后

续调节 pH 时需要加入碳酸氢钠的量过大，因此将酸度控制在近干至 0.5 mL 之间。

### 2.2.2 溴酸钠用量的选择

考虑溴酸钠用量对分离铂的影响，取 6 mg 铑，加入 194 mg 铂标准溶液。分别加入溴酸钠 10-60 mL 范围内做试验(均分离两次，第二次用量与第一次相同)。结论：溴酸钠用量总量在大于 20 mL 时，测得铑含量准确。

### 2.2.3 pH 的选择

考虑加入碳酸氢钠调节 pH 的影响，取 6 mg 铑，加入 194 mg 铂标准溶液。加入溴酸钠后须在酸性条件下氧化铂，使铂呈高价态而水解于溶液中，而在中偏碱性条件下铑才能形成沉淀与铂分离。因此至少需调节两次 pH 才能使铂铑分离。调节第一段 pH 进行试验。溶液蒸至近干后加入 200 mL 水，加热至近沸加入溴酸钠 10 mL 煮沸并保持 30 min，当 pH>7 时，溶液有大量黑褐色沉淀产生，继续煮沸并保持 30 min 后过滤。用 20 mL 盐酸溶解残渣，重复上述操作一次。此时的黑色沉淀溶解后测定，其中存在大量铂，说明 pH 偏碱性时铂未能完成分离，而沉淀颗粒较细，过滤时容易穿滤。结论：第一段加入碳酸氢钠调节 pH 不宜超过 5，综合考虑选择 pH 在 3~4 之间进行试验。

选择第一段 pH 约为 3~4，此时溶液颜色变深，出现少量黑褐色沉淀，加入 5 mL 溴酸钠煮沸并保持 30 分钟，调节第二段 pH 进行试验。当 pH 在 5~6 时，溶液出现明显黑褐色，在 6~7 时，溶液出现大量黑褐色沉淀，溶液 pH>8 时，水解出的沉淀颗粒较细，过滤时容易穿滤导致结果偏低。溶液偏碱性时，铂的高价态不稳定，夹杂在沉淀中随铑一起滤出。本试验第二段 pH 在 5~6 时对高价态铂稳定及沉淀铑的颗粒大小最合适。结论：使铑能完全沉淀、颗粒大小适宜而与铂完全分离，pH 需进行第三次调节。选择第一段 pH 约为 3~4(溶液颜色变深，出现少量黑褐色沉淀)，第二段 pH 约为 6~7(溶液出现大量黑褐色沉淀)，调节第三段 pH 进行试验。结论：当 pH>8 时，铑的值较为准确因此选择第三段 pH=8。

### 2.2.4 沸腾时间的选择

考虑第一次加入溴酸钠沸腾时间对氧化铂的影响，取 6 mg 铑，加入 194 mg 铂标准溶液。沸腾保持 0~60 分钟进行试验。结论：当时间小于 30 分钟时，铂仅有 20%左右被氧化为高价态，不能使铂完全与铑分离。

考虑第二次加入溴酸钠沸腾时间对氧化分离铂的影响，沸腾保持 0~60 分钟进行试验。结论：当时间小于 20 分钟时，不能使铂完全与铑分离。选择沸腾保持 30 分钟进行试验。

考虑第三次加入溴酸钠沸腾时间的影响，沸腾保持 0~30 分钟进行试验。结论：当时间大于 10 分钟时，铂价态稳定。选择沸腾保持 16 分钟进行试验。

考虑调节 pH=8 时沸腾时间的影响，沸腾保持 0~40 分钟进行试验。结论：当时间大于 20 分钟时，测得铑结果准确。选择沸腾保持 30 分钟进行试验。

### 2.2.5 分离次数的选择

考虑溴酸钠氧化次数对分离铂的影响，在 6 mg 铑中加入 194 mg 铂标准溶液，加入溴酸钠分离过滤重复 1-3 次进行试验。结论：分离 2 次以上时，测得铑含量准确。选择溴酸钠溶液用量为 20 mL 做以下试验。

### 2.2.6 静置时间的选择

考虑溴酸钠沉淀铑静置时间对测定结果影响，静置时间不小于 50 分钟时，测得结果准确。综合考虑选择静置时间 60 分钟进行试验。

### 2.2.7 洗液的选择

考虑抽滤时需要将玻璃砂芯漏斗中的沉淀洗涤干净，选择正确洗液对数据结果准确性至关重要，选取去离子水、盐酸洗液、氯化钠洗液进行试验。结论：去离子水和盐酸洗液洗涤时，会少量溶液铑，使结果偏低。本试验选择用氯化钠洗液进行洗涤沉淀。

## 2.3 分离钯的条件试验

### 2.3.1 酸度的选择

考虑酸度对二甲基乙二醛肟乙醇溶液分离钯的影响，在 6 mg 铑中加入 80 mg 钯标准溶液（钯标准溶液配置：称取 0.1000 g 钯粉(质量分数 $\geq 99.99\%$ )，置于聚四氟乙烯消化罐中，加入 15 mL 盐酸、3 mL 过氧化氢，恒温溶解 24 h，取出冷却，将罐内试液用盐酸(15+85)洗入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀，此溶液中 1 mL 含 1.0 mg 钯)。控制酸度在 1%-10%之间，加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液 20 mL 进行试验。结论：酸度 2%以上时，测得铑含量准确。选择酸度为 3%进行试验。

### 2.3.2 二甲基乙二醛肟乙醇溶液用量的选择

考虑二甲基乙二醛肟乙醇溶液用量对分离钯的影响，在 6 mg 铑中加入 80 mg 钯标准溶液，加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液 5-35 mL 进行试验。结论：加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液大于 15 mL 时，测得铑含量准确。选择加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液为 20 mL。

### 2.3.3 二甲基乙二醛肟乙醇溶液沉淀钯搅拌及静置时间的选择

考虑二甲基乙二醛肟乙醇溶液沉淀钯搅拌及静置时间的影响，在 6 mg 铑中加入 80 mg 钯标准溶液，加入二甲基乙二醛肟乙醇溶液 20 mL，分别搅拌和静置 0、5、10、20、30 分钟进行试验。结论：搅拌时间超过 5 分钟，静置时间在 10 分钟以上钯全部分离，测得结果准确。综合考虑选择搅拌时间为 10 分钟，静置时间 15 分钟。

### 2.3.4 洗液的选择

考虑抽滤时需要将玻璃砂芯漏斗中的沉淀洗涤干净，选取去离子水、盐酸洗液、氯化钠洗液进行试验。结论：去离子水和氯化钠洗液洗涤时，二甲基乙二醛肟钯沉淀会包裹部分铑，无法将铑全部洗净。盐酸洗液洗涤更为准确，本试验选择盐酸洗液进行洗涤沉淀。

## 2.4 测定铈的条件试验

### 2.4.1 曲线线性的选择

选择 0.01~0.30 时，绘制的工作曲线线性相关系数  $R^2$  为 0.9936；0.02~0.50 时，曲线线性相关系数  $R^2$  为 0.9981；0.05~1.00 时，曲线线性相关系数  $R^2$  为 0.9998；0.10~1.50 时，曲线线性相关系数  $R^2$  为 1；0.30~2.00 时，曲线线性相关系数  $R^2$  为 0.9998；0.50~2.50 时，曲线线性相关系数  $R^2$  为 0.9895。当铈含量大于 2.00 mg 时，灵敏度开始降低，当大于 3 时，分光光度计不显示吸光度。综合考虑选择 0.00 mg、0.10 mg~1.50 mg 绘制标准曲线。

### 2.4.2 溴酸钠余量的选择

考虑溴酸钠余量对铈测定的影响，取 0.50 mg 铈于 50 mL 容量瓶中，加入溴酸钠 0.5-5 mL，氯化亚锡 10 mL，水浴加热 30 分钟，酸度 10%做试验，结论：溴酸钠余量不超过 0.5 mL 时，测得铈量准确。

### 2.4.3 二甲基乙二醛肟余量的选择

考虑二甲基乙二醛肟余量对铈测定的影响，取 0.50 mg 铈于 50 mL 容量瓶中，加入二甲基乙二醛肟 0.5-5 mL，氯化亚锡 10 mL，水浴加热 30 分钟，酸度 10%做试验，结论：二甲基乙二醛肟余量不超过 0.5 mL 时，测得铈量准确。

### 2.4.4 氯化亚锡用量的选择

考虑氯化亚锡用量对铈测定的影响，取 0.50 mg 铈于 50 mL 容量瓶中，加入氯化亚锡 5-20 mL 范围内，水浴加热 30 分钟，酸度 10%做试验，结论：氯化亚锡用量在 10 mL 时，测得铈量准确。

### 2.4.5 水浴加热时间的选择

考虑水浴加热时间对铈分光光度法的显色影响，取 0.50 mg 铈，加入氯化亚锡 10 mL，水浴加热时间在 0~60 分钟之间，酸度 10%做试验，结论：水浴加热时间大于 30 分钟时，测得铈量准确。

### 2.4.6 酸度的选择

考虑酸度对铈分光光度法的显色影响，取 0.50 mg 铈，加入氯化亚锡 10 mL，水浴加热时间 30 分钟，酸度 2%-20%做试验，结论：酸度大于 10%时，测得铈量准确。随着酸度增加，到 30%时，加入盐酸后溶液发热。选择酸度为 10%进行试验。

## 2.5 杂质元素干扰与消除

根据铂铈合金、铂钯铈合金相关产品标准及对实际样品成分分析，样品中与铈共存元素主要有基体铂、钯，微量铝、钙、铜、铁、镁、镍、铅、锡、锌等共存元素。取 0.50 mg 铈，分别加入各杂质元素，按上述最佳条件测定，结论：常见杂质元素在加入量范围内不干扰测定。

## 2.6 试样加标回收率

分别称取各合金试样，按上述最佳条件进行测定，回收率在 90.00 %~110.00 %范围内。

## 2.7 精密度试验

### 2.7.1 起草单位精密度试验

称取样品 7 份，按上述最佳条件测定，RSD 在 0.91%~1.39%。

表 16 方法精密度

试料	测定数据(%)	平均值(%)	RSD(%)
PtRh	4.58 4.63 4.66 4.68 4.65 4.71 4.62	4.65	0.91
PtRh	3.97 4.00 4.01 3.96 4.02 4.05 3.94	3.99	0.96
PtRh	2.96 3.01 2.98 3.02 3.05 2.99 3.04	3.00	1.11
PtPdRh	4.78 4.76 4.79 4.81 4.73 4.71 4.75	4.76	0.73
PtPdRh	2.87 2.98 2.89 3.00 2.92 2.97 2.95	2.94	1.39

表 17 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	PtRh(4.65%)	7	4.71	4.58	0.13	0.0423	0.127
2	PtRh(3.99%)	7	4.05	3.94	0.11	0.0382	0.115
3	PtRh(3.00%)	7	3.05	2.96	0.09	0.0325	0.097
4	PtPdRh(4.76%)	7	4.81	4.71	0.1	0.0348	0.104
5	PtPdRh(2.94%)	7	3.00	2.87	0.13	0.0407	0.122

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 18 所示。

表 18 精密度试验异常值结果

样品名称	Max/%	Min/%	可疑值/%	标准偏差	Gmax
PtRh(4.65%)	4.71	4.58	4.58	0.0423	1.655
PtRh(3.99%)	4.05	3.94	4.05	0.0382	1.571
PtRh(3.00%)	3.05	2.96	3.05	0.0325	1.538
PtPdRh(4.76%)	4.81	4.71	4.71	0.0348	1.437
PtPdRh(2.94%)	3.00	2.87	2.87	0.0407	1.720

经查表， $\lambda(0.05,7)$  的临界值为 2.020。因此，上述 9 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，7 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，其中歧离值用 (\*) 标出，离群值用 (\*\*) 标出，各实验室测定结果见表 19-26 所示。

表 19 贵研资源(易门)有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/(%)		
	1#	2#	3#

1	3.00	4.01	4.65
2	2.99	4.03	4.66
3	2.99	4.02	4.65
4	3.00	4.00	4.64
5	3.01	3.98	4.67
6	3.02	3.99	4.65
7	3.04	3.98	4.68
Max	3.04	4.03	4.68
Min	2.99	3.98	4.64
平均值	3.01	4.00	4.66
标准偏差	0.0180	0.0195	0.0138
RSD	0.60	0.49	0.30
Gmax	1.826	1.464	1.656
Gmin	0.953	1.098	1.242
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 20 江西省君鑫贵金属科技材料有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	2.98	4.01	4.63
2	3.01	3.99	4.65
3	2.92	3.96	4.62
4	2.96	3.98	4.63
5	2.95	3.99	4.63
6	2.94	4.00	4.64
7	2.91	3.95	4.63
Max	3.01	4.01	4.65
Min	2.91	3.95	4.62
平均值	2.95	3.98	4.63
标准偏差	0.0345	0.0214	0.0103
RSD	1.17	0.54	0.22
Gmax	1.656	1.269	1.614
Gmin	1.242	1.537	1.291
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 21 中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)
----	---------------

	1#	2#	3#
1	2.99	4.04	4.68
2	2.97	4.01	4.62
3	3.04	3.96	4.60
4	3.03	3.99	4.66
5	2.98	4.00	4.69
6	3.01	3.97	4.64
7	3.01	4.02	4.63
Max	3.04	4.04	4.69
Min	2.97	3.96	4.6
平均值	3.00	4.00	4.65
标准偏差	0.0257	0.0279	0.0326
RSD	0.86	0.70	0.70
Gmax	1.388	1.482	1.359
Gmin	1.333	1.380	1.403
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 22 云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	-	4.02	4.6
2	-	3.96	4.61
3	-	4.04	4.65
4	-	3.98	4.68
5	-	3.99	4.67
6	-	3.97	4.66
7	-	3.99	4.67
Max	-	4.04	4.68
Min	-	3.96	4.6
平均值	-	3.99	4.65
标准偏差	-	0.0281	0.0313
RSD	-	0.70	0.67
Gmax	-	1.677	1.003
Gmin	-	1.169	1.551
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 23 国标(北京)检验认证有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	-	3.92	4.69
2	-	3.99	4.75
3	-	4.00	4.72
4	-	4.03	4.65
5	-	4.05	4.62
6	-	3.98	4.74
7	-	4.06	4.66
Max	-	4.06	4.75
Min	-	3.92	4.62
平均值	-	4.00	4.69
标准偏差	-	0.0479	0.0490
RSD	-	1.20	1.04
Gmax	-	1.163	1.225
Gmin	-	1.759	1.429
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 24 北矿检测技术股份有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	3.02	3.98	4.50
2	3.04	3.89	4.72
3	2.97	4.01	4.69
4	2.95	3.97	4.58
5	2.96	3.98	4.59
6	2.98	4.06	4.65
7	2.97	4.02	4.68
Max	3.04	4.06	4.72
Min	2.95	3.89	4.5
平均值	2.98	3.99	4.63
标准偏差	0.0331	0.0528	0.0770
RSD	1.11	1.32	1.66
Gmax	1.683	1.379	1.168
Gmin	1.036	1.839	1.688
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

表 25 紫金矿业集团股份有限公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	3.08	4.01	4.68
2	3.01	3.99	4.71
3	3.03	3.98	4.63
4	2.99	4.00	4.63
5	3.00	4.09	4.62
6	2.98	3.98	4.66
7	3.04	3.97	4.67
Max	3.08	4.09	4.71
Min	2.98	3.97	4.62
平均值	3.02	4.00	4.66
标准偏差	0.0327	0.0407	0.0323
RSD	1.08	1.02	0.69
Gmax	1.734	2.129*	1.622
Gmin	1.109	0.817	1.070
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	有歧离值	无异常值

表 26 山东中金岭南铜业有限责任公司精密度试验结果

编号	Rh 的质量分数/ (%)		
	1#	2#	3#
1	-	4	4.65
2	-	4.02	4.63
3	-	4.05	4.6
4	-	4.02	4.59
5	-	4.03	4.62
6	-	4	4.65
7	-	4.04	4.6
Max	-	4.05	4.65
Min	-	4.00	4.59
平均值	-	4.02	4.62
标准偏差	-	0.0189	0.0245
RSD	-	0.47	0.53
Gmax	-	1.436	1.225
Gmin	-	1.209	1.225
$\lambda(\alpha,n)$	$\lambda(0.05,7)=2.020$ $\lambda(0.01,7)=2.139$		
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值

根据所取显著性水平  $\alpha$  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。

根据表 22、表 23、表 26 三家实验室对 1#样品测试极差过大，删除整组数据。

## 2.8 方法的重复性和再现性

### 2.8.1 组间离群值检验

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，结果如表 27 所示。

表 27 组间狄克逊（Dixon）离群值检验结果

实验室	1#	2#	3#
1.贵研检测	3.00	3.99	4.65
2.贵研资源(易门)	3.01	4.00	4.66
3.江西省君鑫贵金属	2.95	3.98	4.63
4.中宝正信	3.00	4.00	4.65
5.云南黄金集团	-	3.99	4.65
6.国标(北京)	-	4.00	4.69
7.北矿检测	2.98	3.99	4.63
8.紫金	3.02	4.00	4.66
9.山东中金岭南铜业	-	4.02	4.62
r1	0.429	0.500	0.250
r9	0.143	0.667	0.500
临界值	$f(0.05, 6)=0.628$ $f(0.01, 6)=0.740$	$f(0.05, 9)=0.564$ $f(0.01, 9)=0.672$	$f(0.05, 9)=0.564$ $f(0.01, 9)=0.672$
判定结果	无异常值	有歧离值	无异常值

根据所取显著性水平  $\alpha$  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  $r_8$  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  $r_8$  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  $r_8$  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。从表 27 结果可知，有歧离值，该测量值非技术错误导致，仍计入后续统计中。

### 2.8.2 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。

表 28 重复性和再现性的计算结果

水平	实验室	平均值 (%)	标准差	$S_r^2$	$S_R^2$	$r$	$R$
1#	1.贵研检测	3.00	0.0325	0.000906	0.001331	0.084	0.10
	2.贵研资源(易门)	3.01	0.0180				
	3.江西省君鑫贵金属	2.95	0.0345				
	4.山东梦金园	3.00	0.0259				
	5.云南黄金集团	-	-				
	6.国标(北京)	-	-				
	7.北矿检测	2.98	0.0331				
	8.紫金	3.02	0.0332				
	9.山东中金岭南铜业	-	-				
2#	1.贵研检测	3.99	0.0382	0.001389	0.001331	0.10	0.10
	2.贵研资源(易门)	4.00	0.0195				
	3.江西省君鑫贵金属	3.98	0.0214				
	4.中宝正信	4.00	0.0271				
	5.云南黄金集团	3.99	0.0281				
	6.国标(北京)	4.00	0.0479				
	7.北矿检测	3.99	0.0528				
	8.紫金	4.00	0.0410				
	9.山东中金岭南铜业	4.02	0.0189				
3#	1.贵研检测	4.65	0.0423	0.001716	0.002077	0.12	0.13
	2.贵研资源(易门)	4.66	0.0138				
	3.江西省君鑫贵金属	4.63	0.0095				
	4.中宝正信	4.65	0.0490				
	5.云南黄金集团	4.65	0.0313				
	6.国标(北京)	4.69	0.0490				
	7.北矿检测	4.63	0.0770				
	8.紫金	4.66	0.0325				
	9.山东中金岭南铜业	4.62	0.0245				

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 29 所示。

表 29 样品水平的平均值、重复性 ( $r$ ) 和再现性 ( $R$ )

$w_{Rh}/\%$	3.00	3.99	4.65
$r$	0.08	0.10	0.12
$R$	0.10	0.10	0.13
注：95%置信概率。			

## 四、标准中涉及专利的问题

本标准不涉及专利问题。

## 五、标准预期达到的社会效益等情况

本文件在充分调研国内外铂铑合金、铂钯铑合金、铑钌合金相关标准及行业分析检测实际需求，对样品的测定范围、试验操作技术优化、精密度数据进行分析，进一步规范了铂铑合金、铂钯铑合金、铑钌合金中铑含量的测定的分析方法。此次制定，保留了硝酸六氨合钴重量法和贵金属合金中低含量铑的分光光度法，使方法覆盖更完全，更稳定更准确，有利于推动贵金属合金综合技术的发展。本项目通过改善整合原标准，使方法更稳定更准确，有利于推动贵金属合金综合技术的发展。建议该标准为推荐性国家标准。

## 六、采用国际标准和国外先进标准情况

目前尚未查到国外高含量铑测定相关标准分析方法。在铑的分析方法中，铑有重量法、分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等。查到有以下标准分析方法《YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法铂铑合金中铑量的测定硝酸六氨合钴重量法》，《GB/T 33913.1-2017 三苯基膦氯化铑化学分析方法第1部分：铑量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》、《GB/T 34609.1-2017 铑化合物化学分析方法第1部分：铑量的测定硝酸六氨合钴重量法》、《YS/T 563-2009 贵金属合金化学分析方法铂钯铑合金中钯量、铑量的测定二甲基乙二醛肟重量法、氯化亚锡分光光度法》。

本标准是对贵金属合金中铑含量测定首次制订。在充分调研国内外含铑合金相关产品标准及行业内分析检测实际需求的基础上，进一步规范了贵金属合金中铑含量的分析方法，方法科学、合理、可靠。

## 七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

## 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

建议本标准为推荐性国家标准。

## 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、本次制订的《贵金属合金化学分析方法 第20部分：铑含量的测定》，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

无

## 十二、其他应与说明的事项

无