



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.5—202×

代替GB/T 5121.5—2008

## 铜及铜合金化学分析方法 第5部分：镍含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys——

Part 5 : Determination of nickel content

(送审稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布



# 前 言

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。

本文件是 GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》的第5部分。GB/T 5121 已经发布了以下部分：

- 第1部分：铜含量的测定；
- 第2部分：磷含量的测定；
- 第3部分：铅含量的测定；
- 第4部分：碳、硫量的测定；
- 第5部分：镍含量的测定；
- 第6部分：铋含量的测定；
- 第7部分：砷含量的测定；
- 第8部分：氧含量的测定；
- 第9部分：铁含量的测定；
- 第10部分：锡含量的测定；
- 第11部分：锌含量的测定；
- 第12部分：铈含量的测定；
- 第13部分：铝含量的测定；
- 第14部分：锰含量的测定；
- 第15部分：钴含量的测定；
- 第16部分：铬含量的测定；
- 第17部分：铍含量的测定；
- 第18部分：镁含量的测定；
- 第19部分：银含量的测定；
- 第20部分：锆含量的测定；
- 第21部分：钛含量的测定；
- 第22部分：镉含量的测定；
- 第23部分：硅含量的测定；
- 第24部分：硒、碲含量的测定；
- 第25部分：硼含量的测定；
- 第26部分：汞含量的测定；
- 第27部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第28部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第29部分：三氧化二铝含量的测定。

本文件方法四等同采用国际标准 ISO 4742: 1984《铜合金-镍含量的测定-重量法》。

本文件代替 GB/T 5121.5—2008《铜及铜合金化学分析方法 第5部分：镍含量的测定》，与 GB/T 5121.5—2008相比，除了结构调整和编辑性改动外，主要变化如下：

a) 删除了“本部分方法三修改采用 ISO 4742: 1984《铜合金-镍含量的测定-重量法》”、“本部分方法四等同采用 ISO 1810: 1976《铜合金-镍（低含量）的测定-丁二酮肟分光光度法》”、“本部分方法五等同采用 ISO 4743: 1984《铜合金-镍量的测定-Na<sub>2</sub>EDTA电位滴定法》”的相关描述（见2008年版的前言）；

b) 规定了镍含量为0.10%~2.50%时和1.50%~45.00%时的仲裁方法（见第1章）；

- c) 增加了规范性引用文件（见第2章）；
- d) 增加了术语和定义（见第3章）；
- e) 试样的规定由“试样加工成屑状”、“厚度不大于1mm的碎屑”、“按照ISO/R1811规定的操作条件进行取样”修改为“按照YS/T 668将试样加工成厚度不大于1mm的碎屑”（见4.4、5.4、6.4、7.4，2008年版1.5、2.5、3.5、4.6）；
- f) 删除了方法五 滴定法（见2008年版的第5章）；
- g) 增加了方法三  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 滴定法（见第6章）；
- h) 增加了方法四 丁二酮肟重量法（见第7章）；
- i) 删除了“质量保证和控制”（见2008年版的1.9、2.9、3.9）；
- j) 增加了“试验报告”（见第8章）；
- k) 更改了附录A、附录B、附录C（见2008年版的附录A、附录C）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：中铝洛阳铜加工有限公司、洛阳船舶材料研究所（中国船舶集团有限公司第七二五研究所）、白银有色西北铜加工有限公司、浙江省冶金产品质量检验站有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、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、北矿检测技术股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金川集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、新疆有色金属研究所有限公司。

本文件主要起草人：李绍文、谢丽云、张健豪、王树龙、张驰、边圣娟、施意华、寇志磊、徐思婷、栗生辰、李豆豆、林宇、任利华、袁小梅、王永生、岳好锋、张砚博、刘攀、李保东、陈永刚、孙青青、乔小芳、王芳、王懿轩、宋慧杰、金亚楠、高丽、管文平。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985年首次发布为GB 5121.5；
- 1996年第一次修订；代替GB 5121.5-1985、GB 5122.7-1985、GB 5122.20-1985、GB 6520.10-1986、GB 6520.13-1986、GB 8002.15-1987；
- 2008年第二次修订时并入了GB/T 13293.8-1991《高纯阴极铜化学分析方法 塞曼效应电热原子吸收光谱法测定镍量》（GB/T 13293.8-1991为首次发布）；
- 本次为第三次修订。

# 引 言

铜及铜合金由于具有优良的导电、导热、耐蚀、易于加工等性能，被广泛应用于机械、电子、电气、化工、交通、能源、建筑、信息通讯等领域，是世界各国高度重视的战略物资和发展现代工业的重要基础材料和功能材料。GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》是铜及铜合金材料化学成分测定方法的系列标准，在铜及铜合金材料的生产研发、经济贸易、质量提升等多个方面发挥了重要作用。

近年来，随着铜及铜合金材料的推陈出新，对各元素的检测范围、准确度、精密度等要求越来越高。为实现镍元素的检测方法能够涵盖国内现有铜及铜合金材料，同时具备准确、可靠、操作性强等特点，因此对 GB/T 5121.5 进行修订，新增了  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  滴定法。本文件的修订提高了铜及铜合金检测标准和产品标准适配性，进一步增强了检测方法的操作规范性，推进了铜及铜合金化学分析标准体系的健全完善。

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》分为 29 个部分：

- 第 1 部分：铜含量的测定；
- 第 2 部分：磷含量的测定；
- 第 3 部分：铅含量的测定；
- 第 4 部分：碳、硫含量的测定；
- 第 5 部分：镍含量的测定；
- 第 6 部分：铋含量的测定；
- 第 7 部分：砷含量的测定；
- 第 8 部分：氧、氮、氢含量的测定；
- 第 9 部分：铁含量的测定；
- 第 10 部分：锡含量的测定；
- 第 11 部分：锌含量的测定；
- 第 12 部分：铈含量的测定；
- 第 13 部分：铝含量的测定；
- 第 14 部分：锰含量的测定；
- 第 15 部分：钴含量的测定；
- 第 16 部分：铬含量的测定；
- 第 17 部分：铍含量的测定；
- 第 18 部分：镁含量的测定；
- 第 19 部分：银含量的测定；
- 第 20 部分：锆含量的测定；
- 第 21 部分：钛含量的测定；
- 第 22 部分：镉含量的测定；
- 第 23 部分：硅含量的测定；
- 第 24 部分：硒、碲含量的测定；
- 第 25 部分：硼含量的测定；
- 第 26 部分：汞含量的测定；
- 第 27 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 28 部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅和铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 29 部分：三氧化二铝含量的测定



# 铜及铜合金化学分析方法

## 第5部分：镍含量的测定

### 1 范围

本文件规定了铜及铜合金中镍含量的分析方法。

本文件适用于铜及铜合金中镍含量的测定。塞曼效应电热原子吸收光谱法测定范围：0.00010%～0.0010%；火焰原子吸收光谱法测定范围：>0.0010%～1.50%；Na<sub>2</sub>EDTA滴定法测定范围：>0.50%～45.00%；丁二酮肟重量法测定范围：2.0%～50.0%。当镍含量为2.0%～45.0%时，以Na<sub>2</sub>EDTA滴定法作为仲裁方法。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

YS/T 668 铜及铜合金理化检测取样方法

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 方法一 塞曼效应电热原子吸收光谱法

#### 4.1 原理

试样用硝酸溶解，将一定体积的试液注入电热原子化器中，用塞曼效应原子吸收光谱仪在 232.0nm 波长处测量镍的吸光度，按工作曲线法计算镍的质量分数。

#### 4.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。实验所用器皿均用硝酸（4.2.3）浸泡 12h 后，用水彻底清洗。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 纯铜（铜的质量分数≥99.99%，镍的质量分数<0.00005%）。

4.2.3 硝酸（1+1）。

4.2.4 硝酸（1+19）。

4.2.5 铜基体溶液（100g/L）：称取 20.00g 纯铜（4.2.2.1）置于 400mL 烧杯中，分次加入 160mL 硝酸（4.2.3），冷溶。待激烈反应停止后，低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温。移入 200mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.2.6 镍标准贮存溶液：称取 0.2000g 金属镍（ $\omega_{\text{Ni}} \geq 99.95\%$ ）置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸（4.2.3），

盖上表面皿，低温加热至完全溶解，冷却至室温。移入 500mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 400μg 镍。或使用市售有证标准溶液。

- 4.2.7 镍标准溶液 A：移取 5.00mL 镍标准贮存溶液（4.2.6）于 200mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10μg 镍。
- 4.2.8 镍标准溶液 B：移取 10.00mL 镍标准溶液 A（4.2.7）于 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1μg 镍。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪：配备电热原子化器、微量取样器或自动进样器，镍空心阴极灯及塞曼效应背景校正装置。
- 4.3.2 所用石墨炉原子吸收光谱仪应达到下列指标：
- 最低灵敏度：工作曲线中所用等差系列标准溶液中浓度最大者，其吸光度应不低于 0.300。
  - 工作曲线的相关系数不低于 0.995。
  - 精密度最低要求：用最高浓度的标准溶液，测量 10 次吸光度，计算其平均值和标准偏差。该标准偏差不应超过该吸光度平均值的 1.5%。用最低浓度的标准溶液（不是浓度为零的标准溶液），测量 10 次吸光度，计算其标准偏差。该标准偏差不应超过最高浓度标准溶液吸光度平均值的 0.5%。

4.4 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表 1 称取试样（4.4），精确至 0.0001g。

表 1 试料量及测定试液体积

| 镍的质量分数/%       | 试料量/g | 测定试液体积/mL |
|----------------|-------|-----------|
| 0.00010~0.0005 | 1.000 | 100       |
| >0.0005~0.0010 | 0.500 | 200       |

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

4.5.3 空白试验

称取与试料量相当的纯铜（4.2.2）随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

- 4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于 150mL 烧杯中，加入 8mL 硝酸（4.2.3），低温加热至完全溶解，煮沸



驱除氮的氧化物，冷却至室温。

- 4.5.4.2 按表 1 将试液（4.5.4.1）移入相应的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
- 4.5.4.3 根据仪器说明书推荐的条件，选择镍电热原子化的最佳参数和进样量。
- 4.5.4.4 将仪器调至最佳状态，并按所选的条件（4.5.4.3）调整电热原子化器。
- 4.5.4.5 预定的加热程序空烧石墨管 2 次。
- 4.5.4.6 预定进样量将试液（4.5.4.2）注入原子化器中，进行原子化，并测量镍的吸光度。每份试液测量 2 次，取其平均值，减去空白试验溶液的平均吸光度，从工作曲线上查出相应的镍的质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

- 4.5.5.1 移取 0mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL 镍的标准溶液 B（4.2.8）分别置于一组 100mL 容量瓶中，加入 10mL 铜基体溶液（4.2.5）[若镍的质量分数在 0.0005%~0.0010%时，加入 2.5mL 铜基体溶液（4.2.5）]，以水稀释至刻度，混匀。
- 4.5.5.2 在与测量试液相同的条件下，同时测量标准溶液系列的吸光度，每份标准溶液测量 2 次，取其平均值，减去“零”浓度溶液的平均吸光度。以镍的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制镍的工作曲线。

4.6 试验数据处理

按式（1）计算镍的质量分数  $\omega_{Ni}$ ，数值以%表示：

$$\omega_{Ni} = \frac{\rho \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：  
ρ—自工作曲线上查得的镍的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；  
V—试液体积，单位为毫升（mL）；  
m—称取试料的质量，单位为克（g）；  
所得结果表示至小数点后第五位。数值修约按照 GB/T 8170 的规定执行。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 5 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过 5%。重复性限（*r*）按表 5 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 2 重复性限

|                    |         |         |        |
|--------------------|---------|---------|--------|
| 镍的质量分数/%           | 0.00020 | 0.00053 | 0.0011 |
| 重复性限（ <i>r</i> ）/% | 0.00004 | 0.0002  | 0.0003 |

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）情况不超过 5%。再现性限（*R*）按表 3 数据采用线

性内插法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 3 再现性限

|             |         |         |        |
|-------------|---------|---------|--------|
| 镍的质量分数/%    | 0.00020 | 0.00053 | 0.0011 |
| 再现性限 (R) /% | 0.00006 | 0.0002  | 0.0004 |

5 方法二 火焰原子吸收光谱法

5.1 原理

试料用硝酸、盐酸的混合酸溶解，加入硝酸铈以消除钴、锆等元素的干扰，使用空气—乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 232.0nm 测量镍的吸光度。镍的质量分数在 0.010%以下时，用硝酸溶解试料，电解除铜后进行测定。

5.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 5.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 5.2.2 氢氟酸（ $\rho$  1.13g/mL）。
- 5.2.3 过氧化氢（1+9）。
- 5.2.4 硝酸（1+1）优级纯。
- 5.2.5 盐酸（1+1）优级纯。
- 5.2.6 盐酸（1+120）优级纯。
- 5.2.7 硼酸溶液（50g/L）。
- 5.2.8 硝酸铈溶液（20g/L）。
- 5.2.9 镍标准贮存溶液：称取 0.1000g 纯镍（ $\omega_{Ni} \geq 99.95\%$ ）置于 200mL 高型烧杯中，加入 40mL 硝酸（5.2.4），盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100  $\mu$ g 镍。或使用市售有证标准溶液。
- 5.2.10 镍标准溶液：移取 10.00mL 镍标准贮存溶液置于 200mL 容量瓶中，加入 5mL 硝酸（5.2.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 50  $\mu$ g 镍。

5.3 仪器设备

- 5.3.1 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。
- 5.3.2 铂阴极：用直径约 0.2mm 的铂丝，编制成每平方厘米约 36 $\mu$ m 筛孔的网，制成网状圆筒形，见图 1。
- 5.3.3 铂阳极：螺旋形，见图 2。
- 5.3.4 原子吸收光谱仪，附镍空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

- 灵敏度：在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中，镍的特征浓度应不大于 0.035 $\mu$ g/mL；
- 精密度：用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的标

准溶液平均吸光度的 0.5%；  
——工作曲线性：将工作曲线按浓度等分成 5 段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。

5.4 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表 4 称取试样（5.4），精确至 0.0001g。

表 4 试料量及分取试液体积

| 镍的质量分数/%      | 试料量/g | 分取试液体积/mL |
|---------------|-------|-----------|
| >0.0010~0.010 | 2.500 | 全量        |
| >0.010~0.050  | 0.500 | 全量        |
| >0.050~0.25   | 0.100 | 全量        |
| >0.25~0.80    | 0.400 | 5.00      |
| >0.80~1.50    | 0.200 | 5.00      |

5.5.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 溶解试料

5.5.4.1.1 将试料（5.5.1）置于250mL高型烧杯中，加入5mL硝酸（5.2.4）和5mL盐酸（5.2.5），盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物。以水洗涤表面皿及杯壁，冷却，移入100mL容量瓶中〔镍的质量分数大于0.25%时，以水稀释至刻度，混匀；按表4分取试液于100mL容量瓶中，加入5mL硝酸（5.2.4）和5mL盐酸（5.2.5）〕，加入10mL硝酸锶（5.2.8），以水稀释至刻度，混匀。以下按5.5.4.2进行。

5.5.4.1.2 硅青铜、硅黄铜等含硅高的试料：将试料（5.5.1）置于 250mL 高型聚四氟乙烯烧杯中，加入 5mL 硝酸（5.2.4）、5mL 盐酸（5.2.5）、4 滴氢氟酸（5.2.2），温热至试料完全溶解，加入 10mL 硼酸溶液（5.2.7），以水洗涤杯壁，冷却，移入 100mL 容量瓶中〔镍的质量分数大于 0.25%时，以水稀释至刻度，混匀；按表 4 分取试液于 100mL 容量瓶中，加入 5mL 硝酸（5.2.4）和 5mL 盐酸（5.2.5）〕，加入 10mL 硝酸锶（5.2.8），以水稀释至刻度，混匀。以下按 5.5.4.2 进行。

5.5.4.1.3 镍的质量分数在0.0010%~0.010%时，将试料（5.5.1）置于250mL高型烧杯中，加入20mL硝酸（5.2.4），盖上表面皿，加热至试料完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物。用水洗涤表面皿及杯壁，

加入30mL过氧化氢（5.2.3）和1滴盐酸（5.2.6），冷却，用水稀释至约130mL，用两块半圆表面皿盖上，在搅拌下进行电解（电流密度2.0A/dm<sup>2</sup>）。电解至铜的颜色褪去，以水洗涤表面皿，在不切断电源的情况下，边用水冲洗边提起电极。将溶液置于电炉上加热，低温蒸发至体积在70mL以下，冷却，移入100mL容量瓶中。用5mL盐酸（5.2.5）、10mL硝酸锶（5.2.8）及水先后冲洗烧杯，一并移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。以下按5.5.4.2进行。

5.5.4.2 测量

使用空气—乙炔火焰，以水调零，于原子吸收光谱仪波长232.0nm处，与系列标准溶液同时，测量溶液的吸光度，减去试剂空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的镍的质量浓度。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取0mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL镍标准溶液（5.2.10），分别置于一组100mL容量瓶中，加入5mL硝酸（5.2.4）、5mL盐酸（5.2.5）、10mL硝酸锶（5.2.8），用水稀释至刻度，混匀。

5.5.5.2 在与测量试液相同的条件下，测量系列标准溶液的吸光度。减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的吸光度，以镍的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.6 试验数据处理

按式（2）计算镍的质量分数  $\omega_{Ni}$ ，数值以%表示。

$$\omega_{Ni} = \frac{\rho_1 \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_l \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\rho_1$  一自工作曲线上查得的镍的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $V_0$  一试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $V_2$  一分取试液稀释后的体积，单位为毫升（mL）；
- $V_1$  一分取试液的体积，单位为毫升（mL）；
- $m_l$  一试料的质量，单位为克（g）；

所得结果表示至小数点后第二位。若镍的质量分数小于0.10%时，表示至小数点后第三位；小于0.010%时，表示至小数点后四位。数值修约按照GB/T 8170的规定执行。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 5 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过 5%。重复性限（r）按表 5 数据采用线性内插法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 5 重复性限

|           |        |        |        |       |      |      |      |
|-----------|--------|--------|--------|-------|------|------|------|
| 镍的质量分数/%  | 0.0012 | 0.0019 | 0.010  | 0.071 | 0.19 | 0.30 | 1.47 |
| 重复性限（r）/% |        | 0.0002 | 0.0003 | 0.004 |      | 0.02 | 0.04 |

5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 6 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过 5%，再现性限（R）按表 6 数据采用线性内插法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 6 再现性限

|           |        |        |       |       |      |      |      |
|-----------|--------|--------|-------|-------|------|------|------|
| 镍的质量分数/%  | 0.0012 | 0.0019 | 0.010 | 0.071 | 0.19 | 0.30 | 1.47 |
| 再现性限（R）/% | 0.0003 | 0.0005 | 0.004 | 0.03  | 0.05 |      |      |

6 方法三 Na<sub>2</sub>EDTA 滴定法

6.1 原理

试样用酸溶解，在乙酸盐溶液中，用丁二酮肟沉淀镍，残余铜及铁、铝、铅等干扰元素用硫代硫酸钠和酒石酸钠掩蔽。沉淀溶于硝酸，蒸发破坏丁二酮肟，加入过量的乙二胺四乙酸二钠（Na<sub>2</sub>EDTA）标准溶液，以二甲酚橙为指示剂，在 pH5~pH6 时用乙酸锌标准滴定溶液滴定过量的 Na<sub>2</sub>EDTA。

6.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 6.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 6.2.2 氨水（ρ 0.90 g/mL）。
- 6.2.3 硝酸（1+1）。
- 6.2.4 盐酸（1+1）。
- 6.2.5 高氯酸（ρ 1.67 g/mL）。
- 6.2.6 乙酸（1+2）。
- 6.2.7 氨水（1+1）。
- 6.2.8 酒石酸钠（C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O）溶液（100 g/L）。
- 6.2.9 乙酸铵溶液（200 g/L）。
- 6.2.10 硫代硫酸钠（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O）溶液（200 g/L）。
- 6.2.11 六次甲基四胺溶液（100 g/L）。
- 6.2.12 过氧化氢。
- 6.2.13 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）：称取 10 g 丁二酮肟，溶于乙醇中，用乙醇稀释至 1000 mL。
- 6.2.14 镍标准溶液：称取 1.000 g 纯镍（ω<sub>Ni</sub>≥99.95%）置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸（6.2.3）加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此 1 mL 溶液含 0.001 g 镍。或使用市售有证标准溶液。
- 6.2.15 乙酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]标准滴定溶液{c[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]≈0.0100 mol/L}。
  - 6.2.15.1 配制  
称取 2.195 g 二水合乙酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O]置于 300 mL 烧杯中，加入少量水溶解完全，加入 15mL 乙酸（6.2.6），冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
  - 6.2.15.2 标定

移取 10.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液（6.2.16）于 300 mL 烧杯中，加入 10 mL 六次甲基四胺溶液（6.2.11）、50 mL 水、4 滴～5 滴二甲酚橙溶液（6.2.17），用乙酸（6.2.6）中和至溶液由紫色变为黄色，以乙酸锌标准滴定溶液（6.2.15）滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

按式（3）计算乙酸锌标准滴定溶液（6.2.15）相当于 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液（6.2.16）的毫升数。

$$K = \frac{V_1}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$V_1$ ——移取 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

K——换算系数（1 mL 乙酸锌标准滴定溶液相当于 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的毫升数）。

平行标定三份，消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的极差不得超过 0.10 mL，取其平均值，否则重新标定。

6.2.16 乙二胺四乙酸二钠（Na<sub>2</sub>EDTA）标准溶液：[c(Na<sub>2</sub>EDTA)≈0.017 mol/L]

#### 6.2.16.1 配制

称取 6.342 g 乙二胺四乙酸二钠（C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）置于 400 mL 烧杯中，加入 200 mL 热水溶解，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。贮存于聚乙烯容器中。

#### 6.2.16.2 标定

移取 30.00 mL 镍标准溶液（6.2.14）于 300 mL 烧杯中，用氨水（6.2.7）中和至生成蓝色镍氨络离子并过量 1 mL，加入 10 mL 六次甲基四胺溶液（6.2.11）、50 mL 水，准确加入 35 mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液（6.2.16）、4 滴～5 滴二甲酚橙溶液（6.2.17），用乙酸（6.2.6）中和至溶液由紫红色变为黄绿色，以乙酸锌标准滴定溶液（6.2.15）滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

按式（4）计算 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的实际浓度。

$$C = \frac{C_1 \cdot V_2}{(V_3 - K \cdot V_4) \times 58.69 \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

C——Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$C_1$ ——镍标准溶液的浓度，单位为克每毫升（g/mL）；

$V_2$ ——移取镍标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_3$ ——Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_4$ ——标定镍标准溶液时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

K——换算系数（1 mL 乙酸锌标准滴定溶液相当于 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的毫升数）；

58.69——镍的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；

平行标定三份，消耗的乙酸锌标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10 mL，取其平均值，否则重新标定。

6.2.17 二甲酚橙溶液（2 g/L）。

### 6.3 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

### 6.4 试验步骤

#### 6.4.1 试料

按表 7 称取试样（6.4.1），精确至 0.0001g。

表7 试料量及Na<sub>2</sub>EDTA用量

| 镍的质量分数/ %    | 试料量/g | Na <sub>2</sub> EDTA 用量/mL |
|--------------|-------|----------------------------|
| 0.50~5.00    | 0.300 | 20                         |
| >5.00~17.50  | 0.200 | 35                         |
| >17.50~35.00 | 0.100 | 40                         |
| >35.00~45.00 | 0.100 | 50                         |

6.4.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

6.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4.4 测定

6.4.4.1 将试料（6.4.1）置于500 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（6.2.3）和10 mL盐酸（6.2.4），加热溶解，煮沸除去氮的氧化物。冷却。

[注1：若试样中硅为主成分时，加入溶样酸后加入3-4滴氢氟酸。]

[注2：若试样中铬为主成分时，用10 mL硝酸（6.2.3）与2 mL高氯酸（6.2.5）加热发烟后滴加1 mL过氧化氢（6.2.12）使样品溶解，并继续加热至冒烟以除尽过量过氧化氢。]

6.4.4.2 用氨水（6.2.7）中和至溶液由澄清变浑浊（或深蓝色），再滴加硝酸（6.2.3）反中和至溶液呈中和前颜色，加入20 mL酒石酸钠溶液（6.2.8）、20 mL乙酸铵溶液（6.2.9）和20 mL硫代硫酸钠溶液（6.2.10），加沸水至200 mL左右，在搅拌下缓慢加入25 mL丁二酮肟乙醇溶液（6.2.13）。继续搅拌30 s，放置10 min。

6.4.4.3 用快速定量滤纸过滤，用水洗涤烧杯3次~4次，洗涤沉淀6次~8次。用15 mL热硝酸（6.2.3）分次将沉淀溶解到原烧杯中，滤纸用热硝酸（6.2.3）洗涤4次~5次，洗液并入原烧杯中，将溶液煮沸6 min~8 min，破坏多余的丁二酮肟，冷却后向烧杯中加水至约200 mL。

6.4.4.4 加氨水（6.2.2）中和溶液（6.4.4.3）至产生蓝色镍氨络离子，并过量1 mL，加入10 mL六次甲基四胺溶液（6.2.11）、50 mL水（6.2.1），按表7准确加入Na<sub>2</sub>EDTA标准溶液（6.2.16），加入4滴~5滴二甲酚橙溶液（6.2.17），用乙酸（6.2.6）中和至溶液由紫红色变为黄绿色。用乙酸锌标准滴定溶液（6.2.15）滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

6.4.5 试验数据处理

按式（5）计算镍的质量分数  $\omega_{Ni}$ ，数值以%表示：

$$\omega_{Ni} = \frac{c \times (V_7 - V_8 \cdot K) \times 58.69 \times 10^{-3}}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- c——Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V<sub>7</sub>——加入 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_s$ ——测定时所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；  
 $K$ ——换算系数（1mL 乙酸锌标准滴定溶液相当于 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的毫升数）；  
 $m_2$ ——试料的质量，单位为克（g）；  
58.69——镍的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。  
所得结果表示至小数点后第二位。数值修约按照GB/T 8170的规定执行。

6.5 精密度

6.5.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 8 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 8 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 8 重复性限

|               |  |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|--|
| 镍的质量分数/%      |  |  |  |  |  |
| 重复性限（ $r$ ）/% |  |  |  |  |  |

6.5.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）的情况不超过 5%。再现性限（ $R$ ）按表 9 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 9 再现性限

|               |  |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|--|
| 镍的质量分数/%      |  |  |  |  |  |
| 再现性限（ $R$ ）/% |  |  |  |  |  |

7 方法四 丁二酮肟重量法

7.1 原理

将试样溶解在硝酸中，并去除锡和硅（如果存在）。通过电解分离铜，并在柠檬酸存在下用丁二酮肟钠盐从不含铜的电解液中沉淀镍。过滤分离出镍的沉淀物。

7.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 7.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 7.2.2 硝酸（ $\rho$  1.40g/mL）。
- 7.2.3 高氯酸（ $\rho$  1.67g/mL）。
- 7.2.4 氢溴酸（ $\rho$  1.38g/mL）。
- 7.2.5 氨水（ $\rho$  0.925g/mL）。
- 7.2.6 硝酸（1+1）：用 100mL 水（7.2.1）稀释 100mL 硝酸（7.2.2）。
- 7.2.7 氨基磺酸溶液（100g/L）。
- 7.2.8 柠檬酸溶液（250g/L）。
- 7.2.9 丁二酮肟钠（25.9g/L）。



### 7.3 仪器

普通实验室仪器，以及

7.3.1 烧杯：电解用，容量 300mL~400mL。

7.3.2 电解装置：含电源和铂电极，符合 ISO 1554 的规定。

7.3.3 过滤坩埚：熔结玻璃制，孔径为 14 μm~40 μm。

### 7.4 试验步骤

#### 7.4.1 称量

7.4.1.1 镍含量为 2%~4.25% (m/m) 时，

称取 2g 试样，精确至 0.0001g。试料中镍含量为 40mg~85mg。

7.4.1.2 镍含量为 4%~8.5% (m/m) 时，

称取 1g 试样，精确至 0.0001g。试料中镍含量为 40mg~85mg。

7.4.1.3 镍含量为 8%~50% (m/m) 时，

称取 0.25g~1g 试样，精确至 0.0001g。使试料中镍含量为 80mg~125mg。

#### 7.4.2 试料溶解

7.4.2.1 不含锡、硅的试料：

将试料 (7.4.1) 置于 250 mL 烧杯中，加入 25 毫升硝酸 (7.2.6)。先在室温下溶解，然后缓慢加热直至完全溶解。

试样完全溶解后，升温煮沸数分钟，去除氮的氧化物。从热源取下，加入 50mL 水 (7.2.1)。若试液清澈，将其移入电解烧杯 (7.3.1)，以下操作按 7.4.3 的规定进行。

7.4.2.2 含锡、硅的试料：

若锡含量高，试液 (7.4.1) 会呈浑浊。此时，将试液在 80 °C 下静置 1 h，使锡的氧化物絮凝。从火上移开，加入滤纸浆，用致密滤纸过滤。将滤液收集在电解烧杯中 (7.3.1)。用温硝酸溶液 (1+99) 洗涤沉淀物数次，将洗涤液并入滤液中。

把滤纸和沉淀置于原烧杯内，加入 15mL~20mL 硝酸 (7.2.2) 和 10mL~15mL 高氯酸 (7.2.3)。盖上表面皿并加热至冒大量白烟。继续加热至有机物质全部分解。冷却，洗涤表面皿和烧杯壁，加入 15mL 氢溴酸 (7.2.4)。加热至冒大量白烟以挥发锡。重复添加氢溴酸 (7.2.4) 及加热的操作直至溶液清澈，然后蒸发溶液近干，冷却，用少量水溶解残留物，把溶液加入原电解烧杯的滤液中。

#### 7.4.3 电解

向试液 (7.4.2) 中加入 5mL 氨基磺酸溶液 (7.2.7) 并用水稀释至约 200mL。连接电解装置 (7.3.2)，将铂电极放入试液，并按照 ISO 1554 (或 GB/T 5121.1) 的规定进行电解。可通过剧烈搅拌电解液来提高电流密度。当铜电解完全时，取出电极并保留电解液。

#### 7.4.4 沉淀

7.4.4.1 向电解液中加入 5mL 硝酸 (7.2.2) 和 10mL 高氯酸 (7.2.3)，并使其蒸发至冒大量白烟。冷却，加入 100mL 水 (7.2.1)。转移到 800mL 烧杯中，必要时需过滤。加入 10mL 柠檬酸溶液 (7.2.8)，然后加入氨水 (7.2.5) 至试液变为蓝色，并过量 1mL。用水 (7.2.1) 稀释试液至 400mL，并加热到 60°C~70°C。

7.4.4.2 当镍含量为 40mg~85mg (7.4.1.1, 7.4.1.2) 时，向试液 (7.4.4.1) 中加入 44mL 丁二酮肟钠溶液 (7.2.9)，剧烈搅拌。使试液冷却至室温，其间间断进行搅拌。

7.4.4.3 当镍含量为 80mg~125mg (7.4.1.3) 时，向试液 (7.4.4.1) 中加入 60mL 丁二酮肟钠溶液 (7.2.9)，剧烈搅拌，使试液冷却至室温，其间间断进行搅拌。

7.4.5 过滤

将过滤坩埚（7.3.3）预先于 150℃干燥 1h 后，放入干燥器中冷却。坩埚恒重后用其过滤沉淀。用少量水（7.2.1）清洗沉淀物 10 次~12 次，每次洗涤应确保坩埚中洗液滤尽。将沉淀置于 150℃下干燥 1 小时，在干燥器中冷却，称重。

7.5 试验数据处理

按式（6）计算镍的质量分数  $\omega_{Ni}$ ，数值以%表示：

$$\omega_{Ni} = \frac{m_7}{m_6} \times 20.32 \cdots \cdots \cdots (6)$$

式中：

$m_6$ —试料（7.4.1）的质量，单位为克（g）；

$m_7$ —沉淀（7.4.5）的质量，单位为克（g）。

所得结果表示至小数点后第二位。数值修约按照 GB/T 8170 的规定执行。

7.6 精密度

7.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 10 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 10 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 10 重复性限

|               |  |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|--|
| 镍的质量分数/%      |  |  |  |  |  |
| 重复性限（ $r$ ）/% |  |  |  |  |  |

7.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）情况不超过 5%。再现性限（ $R$ ）按表 11 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 11 再现性限

|               |  |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|--|
| 镍的质量分数/%      |  |  |  |  |  |
| 再现性限（ $R$ ）/% |  |  |  |  |  |

8 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- 样品；
- 使用的标准（包括发布和出版年号）；
- 使用的方法；
- 分析结果及其表示；
- 与试验步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。





附 录 A

(资料性)

方法四章条编号与 ISO 4742：1984 章条编号对照

表 A. 1 给出了方法四章条编号与 ISO 4742：1984 章条编号对照一览表。

表 A. 1 方法四章条编号与 ISO 4742：1984 章条编号对照

| 章条编号 | ISO 4742：1984 章条编号 |
|------|--------------------|
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |
|      |                    |

附 录 B

(资料性)

方四章条编号与 ISO 4742：1984 技术性差异及原因

表 B.1 给出了方法四章条编号与 ISO 4742：1984 技术性差异及原因的一览表。

表 B.1 方法四章条编号与 ISO 4742：1984 技术性差异及原因

| 章条编号 | 技术性差异   | 原因   |
|------|---------|------|
|      | 增加精密度章节 | 规范要求 |

附录 C  
(资料性)  
精密度试验原始数据

B.1 方法一精密度试验原始数据

按照方法一,精密度试验原始数据是在 2026 年由 5 家实验室对镍含量的 3 个不同水平的试验结果,每个实验室对每个水平镍含量在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.1。

表 B.1 方法一 精密度试验原始数据

| 水平数 | 实验室 | 镍的质量分数/% |   |   |   |   |   |   |
|-----|-----|----------|---|---|---|---|---|---|
|     |     | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 2   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 3   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |

B.2 方法二精密度试验原始数据

方法二精密度试验原始数据是 2026 年由 5 家实验室分别对铜及铜合金中镍含量的 4 个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平镍含量的样品在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.2。

表 B.2 方法二 精密度试验原始数据

| 水平数 | 实验室 | 镍的质量分数/% |   |   |   |   |   |   |
|-----|-----|----------|---|---|---|---|---|---|
|     |     | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |

|   |   |  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|--|--|--|
|   | 3 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5 |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5 |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5 |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5 |  |  |  |  |  |  |  |

B.3 方法三精密度试验原始数据

方法三精密度试验原始数据是2026年由13家实验室分别对铜及铜合金中镍含量的5个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平镍含量的样品在重复性条件下独立测定7次。试验原始数据见表B.3。

表 B.3 方法三 精密度试验原始数据

| 水平数 | 实验室 | 镍的质量分数/% |   |   |   |   |   |   |
|-----|-----|----------|---|---|---|---|---|---|
|     |     | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 6   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 7   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 8   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 9   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 10  |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 11  |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 12  |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 13  |          |   |   |   |   |   |   |
| 2   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |



|   |    |  |  |  |  |  |  |  |
|---|----|--|--|--|--|--|--|--|
|   | 2  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 6  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 7  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 8  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 9  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 11 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 12 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 13 |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 | 1  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 6  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 7  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 8  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 9  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 11 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 12 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 13 |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 | 1  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 6  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 7  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 8  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 9  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 11 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 12 |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 13 |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 | 1  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 2  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 4  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |    |  |  |  |  |  |  |  |
|--|----|--|--|--|--|--|--|--|
|  | 5  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 6  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 7  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 8  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 9  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 11 |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 12 |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 13 |  |  |  |  |  |  |  |

B.4 方法四精密度试验原始数据

方法四精密度试验原始数据是 2026 年由 5 家实验室分别对铜及铜合金中镍含量的 5 个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平镍含量的样品在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.4。

表 B.4 方法四 精密度试验原始数据

| 水平数 | 实验室 | 镍的质量分数/% |   |   |   |   |   |   |
|-----|-----|----------|---|---|---|---|---|---|
|     |     | 1        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 2   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 3   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 4   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 5   |          |   |   |   |   |   |   |
| 5   | 1   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 2   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 3   |          |   |   |   |   |   |   |
|     | 4   |          |   |   |   |   |   |   |

|  |   |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|--|
|  | 5 |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|--|