

钒钛磁铁矿 铂、钯、铑、铼、钨、钼量的测定
铋试金—电感耦合等离子体质谱法
CSTM 编制说明及试验报告

(征求意见稿)

中国地质科学院矿产综合利用研究所

2023 年 4 月

钒钛磁铁矿 铂、钨、铼、铋、钨、钨量的测定

锑试金—电感耦合等离子体质谱法

一、工作简况

1.1 任务来源

经中国材料与试验团体标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《钒钛磁铁矿铂、钨、铼、铋、钨、钨量的测定锑试金—电感耦合等离子体质谱法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTM LX 2000 00777-2021，标准起草单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所。

1.2 本标准制定的目的和意义

钒钛磁铁矿是我国重要的矿产资源，共伴生元素多，尤其是伴生的稀有、稀散、稀贵元素，大部分含量已达到了综合利用的指标。铂族元素具有高强、高导、高耐腐蚀、高催化活性和选择性、高稳定性等特点，一直是高精尖领域不可或缺的关键材料，广泛应用于现代信息技术、环境保护、新能源、医疗健康、国防军工等领域。随着我国对铂族金属需求的日益增加，使得钒钛磁铁矿中伴生稀贵资源高效利用问题受到了关注，因此在开发铁、钛、钒的同时兼顾伴生铂族元素的综合利用就非常有必要。

目前为止，国内外还没有电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿石或铁矿石中铂族元素的方法。综上，建立一种适用于钒钛磁铁矿石中铂族元素测定的分析方法，为钒钛磁铁矿石产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法非常必要。该标准的建立可加强钒钛磁铁矿石中铂族元素含量测定方法的规范统一和标准化，对推动钒钛磁铁矿石生产、综合利用、贸易和质量检验都具有重要的技术和经济意义。

1.3 主要工作过程

起草(草案、调研)阶段：

2021 年中国地质科学院矿产综合利用研究所提出编制《钒钛磁铁矿铂、钨、铼、铋、钨、钨量的测定锑试金—电感耦合等离子体质谱法》团体标准的立项申请报告，2021 年 9 月获准立项，标准计划下达后，中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心成立了标准起草项目组，项目组成员由多年从事岩矿测试

分析任务的同志组成。项目组编制了工作项目总体设计书。标准起草工作组讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。

(1) 组建标准起草工作组

2021年10月组建了标准起草工作组，讨论具体的工作过程，拟定了相应的工作计划。

(2) 国内外有关标准的收集整理

2021年11月对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石铂族元素含量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，对标准的各项参数进行分析，了解有关标准的技术参数和要求。

(3) 工作组人员培训工作

2021年11月组织项目组人员对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 20001.1-2001《标准编写规则第1部分：术语》、《技术制图字体、比例、图线》、化学分析方法标准编写中的有关问题等进行了学习。

(4) 确定实验方案

2021年12月经过标准编制工作组相关技术人员对对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石中铂族元素含量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，确定具体的实验方案和试验步骤。

(5) 实验室方法验证

2022年1月—6月完成了5件代表性样品的采集及制备，分析方法的试验验证工作，包括样品前处理方法，选择仪器最佳测定条件，方法适用范围，方法检出限、实验室内方法精密度和准确度等工作。

(6) 标准方法草案形成

2022年7月根据前期实验结果起草编制了标准方法草案。

(7) 征求意见稿形成

2022年9月项目组将《钒钛磁铁矿铂、钯、铑、铱、钇、钪量的测定铈试金—电感耦合等离子体质谱法》标准初稿进行了内部讨论修改，形成了标准方法预征求意见稿及编制说明，报送至CSTM钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处。

2022年10月CSTM钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处工作人员对预征

征求意见稿及编制说明提出了修改意见与建议，编制组进一步对征求意见稿及编制说明进行修改完善。

征求意见阶段：

2023年4月，将标准征求意见稿和编制说明发送到CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会审核发布后面向社会广泛征求意见。通过对反馈意见进行分类、归纳、整理和逐条讨论分析，确认采纳或不采纳的处理意见及处理依据，工作组采纳XX条，不采纳XX条，并进而对标准征求意见稿进行了补充、修改，于XXXX年XX月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。

审查阶段：

于202X年X月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会于XXXX年XX月XX日—XX日在XX省XX市召开《钒钛磁铁矿铂、钨、铈、铀、钼、钽含量的测定锑试金—电感耦合等离子体质谱法》标准审查会，到会XX分委员会委员XX名和专家XX名，对该标准进行了审查，获得一致通过，并认为该标准水平达到XX水平。工作组按照会议审查意见对标准送审稿作了进一步的修改、整理和完善。

报批阶段：

2023年XX月形成标准报批稿、编制说明及其他相关文件，报钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处审查及CSTM标准委员会审批。

二、标准化对象简要情况及标准编制原则

1 标准化对象简要情况

本标准标准化对象为《钒钛磁铁矿铂、钨、铈、铀、钼、钽含量的测定锑试金—电感耦合等离子体质谱法》。本方法规定了锑试金—电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中铂族元素含量的方法，其适用于钒磁铁矿中铂族元素的测定范围：Pt: 0.33-5 000 ng/g, Pd: 0.12-5 000ng/g, Rh: 0.21-1 000 ng/g, Ir: 0.50-1 000 ng/g, Os: 0.60-1 000 ng/g, Ru: 0.14-1 000ng/g。

本方法原理：钒钛磁铁矿试料经配料，高温熔融，获得适当质量的含有铂族元素的锑扣和易碎性的熔渣。将锑扣灰吹，至合粒粒径约1.5 mm时取出，将合

粒表面擦拭干净，王水溶解，用电感耦合等离子体质谱法直接测定铂、钯、铑、铱、钼、钨、钽量的含量。

2 编制原则

2.1 标准编写按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》，GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：化学分析方法》，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：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》以及国内有关部门专家意见编制。

2.2 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。

2.3 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

2.4 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。

2.5 分析方法的检出限、测定范围、精密度与准确度均能满足钒钛磁铁矿石样品的分析要求，有普遍适用性，易于推广应用。

3 编制依据

3.1 分析方法选择依据

本文参考《岩石矿物分析》第三版第六十四章《铂族元素分析》、GB/T 17418.2-2010、GB/T 17418.7-2010、GB/T 17418.6-2010、GB/T 23277-2009等方法，进行了以下三方面的工作：①方法进行条件实验验证；②补充精密度协作实验；③按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.4-2015的要求编写。

三、制修订标准与相关现有标准的主要区别

方法标准与相关国际\国外\国家\行业\地方\团体标准

主要参数对比表

标准号	本标准	GB/T17418.2-2010	GB/T17418.7-2010	GB/T17418.6-2010	GB/T23277-2009
标准名称	钒钛磁铁矿铂、钯、铑、铱、钼、钨、钽量的测定 锑试金—电感耦合等离子体质谱法	地球化学样品中贵金属分析方法第2部分：铂量和铑量的测定 硫脲富集-催化极谱法	地球化学样品中贵金属分析方法第7部分：铂族元素量的测定 镍铈试金-电感耦合等离子体质谱法	地球化学样品中贵金属分析方法第6部分：铂量、钯量和金量的测定 火试金富集-发射光谱法	贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑量的测定 分光光度法
范围	钒磁铁矿中铂族元素测定范围：Pt0.33~5000	地球化学样品中铂和铑的测定范围 铂	地球化学样品中铂钯铑铱钨元素的测定范围	地球化学样品中铂、钯和金测定方法，不适用	汽车尾气催化剂中铂、钯、铑含量测定范围 Pt、

	ng/g , Pd:0.12~5000ng/g, Rh0.21~1000ng/g , Ir0.50~1000ng/g , Os0.60~1000ng/g , Ru:0.14~1000ng/g	2ng/g~5μg/g , 1ng/g~0.5μg/g	Pt0.026~50000ng/g Pd0.06~50000 ng/g Rh0.001~5000ng/g Ir0.013~5000ng/g Os0.007~5000 ng/g Ru0.02~5000 ng/g	于铬铁矿矿石中铂、钯和金的测定。测定范围铂0.2ng/g~100ng/g, 钯 1n/g~100ng/g, 金 0.1ng/g~100ng/g	Pd20g/t~5000g/t , Rh20g/t~600g/t
原理	钨钼磁铁矿试料经配料, 高温熔融, 获得适当质量的含有铂族元素的锑扣和易碎性的熔渣。将锑扣灰吹, 至合粒粒径约 1.5 mm 时取出, 将合粒表面擦拭干净, 王水溶解, 用电感耦合等离子体质谱法直接测定铂、钯、铑、铱、钇、钆量的含量。	试料经灼烧除硫及有机质, 用过氧化钠分解, 水提取, 以硫酸酸化, 加氢氟酸蒸发冒烟除硅。在浓硫酸介质中, 加热至 230℃, 硫脲与铂钯铑铱等铂族元素生成硫化物沉淀, 从而与大量贱金属分离。加硝酸-硫酸溶解沉淀并破坏滤纸和除去硫磺后, 再用硫酸锂-焦硫酸钠熔融, 使铂钯等铂族元素转化为硫酸盐络合物, 采用催化极谱法测定。	试料与混合溶剂按比例混合, 于 1100℃高温熔融。贵金属同归镍铈捕获于其他元素分离, 用盐酸溶解镍铈扣, 抽滤, 沉淀和滤膜转入封闭溶样器中, 用王水溶解。在 ICP-MS 上直接测定铂族元素, 其中钇用同位素稀释法测定, 采用碲共沉淀法可以改善贵金属的回收和重现性。	试料与火试金熔剂混合, 加入 1mg 银, 在 950℃熔融得到含贵金属的铅扣。铅扣与熔渣分离后再 900℃灰吹得到含铂、钯和金的银合粒。钯银合粒装入电极, 以发射光谱法同时测定铂、钯和金的含量。	试料用盐酸和过氧化氢于聚四氟乙烯溶样罐中密封恒温加热溶解。用二苄基二硫代乙二酰胺-碘化钾-抗坏血酸体系双波长分光光度法同时测定铂量和钯量, 用碘化钾-2-巯基苯并噻唑-TBP-CCl4 萃取分离铂和钯, 用 2-巯基苯并噻唑-溴化亚锡萃取光度法测定钯量。
制样要求	试样应通过 0.074 mm 孔筛; 应在 105℃预干燥 1 h-2 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。	按照 GB/T17418.1 规定的方法加工制备。试样应在 105℃预干燥 2h, 硫含量较高的试样再 60℃的鼓风干燥箱内干扰 2-4h, 然后置于干燥器中, 冷却至室温。	试样粒度小于 74μm; 试样应在 105℃预干燥, 置于干燥箱中, 冷却至室温。	按照 GB/T17418.1 规定的方法进行加工制备。	样品于烘箱中 100℃烘干, 冷却后磨细至 75μm 左右, 混匀。
试验	1. 四级杆电感	汞污染环境并	工作人员应有正规	氧化铅(锑)蒸	除非另有说明, 本标

条件	<p>耦合等离子体质谱仪按 GB/T37837-2019 规程操作。</p> <p>2. 氩气: 应符合 GB/T 4842 要求, 体积分数≥ 99.99%。</p> <p>3. 试金炉, 最高操作温度 1300℃。</p> <p>4. 天平, 感量为 0.1mg。</p>	<p>对人体有害, 极谱仪应在有良好通风条件的设施中进行操作, 需对排放的气体、固体和液体废弃物进行处理, 达到国家有关排放标准。</p>	<p>实验室工作的实践经验, 使用者有责任采取适当的安全和健康措施, 并保证符合国家有关法规规定的条件。</p> <p>ICP-MS 工作条件</p> <table border="1" data-bbox="715 483 914 1406"> <thead> <tr> <th>参数</th> <th>参考范围</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>RF 功率/w</td> <td>1350</td> </tr> <tr> <td>雾化气 气流速 / (L/min)</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>冷却气 流速 / (mL/min)</td> <td>15.0</td> </tr> <tr> <td>取样锥 孔径 /mm</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>跳峰</td> <td>3 点 / 质量</td> </tr> <tr> <td>扫描次数</td> <td>40 次</td> </tr> <tr> <td>测量时间</td> <td>60s</td> </tr> </tbody> </table>	参数	参考范围	RF 功率/w	1350	雾化气 气流速 / (L/min)	1.0	冷却气 流速 / (mL/min)	15.0	取样锥 孔径 /mm	1.0	跳峰	3 点 / 质量	扫描次数	40 次	测量时间	60s	<p>汽有毒, 火试金法熔融和灰吹的高温炉应置于抽风效率高通风橱中进行。为了保护环境, 需对排除的铅 (锑) 或氧化铅 (锑) 有毒气体进行处理, 并达到国家规定的排放标准。</p>	<p>准所有试剂、器皿等均应符合 YS/T 371 标准的规定。</p>
参数	参考范围																				
RF 功率/w	1350																				
雾化气 气流速 / (L/min)	1.0																				
冷却气 流速 / (mL/min)	15.0																				
取样锥 孔径 /mm	1.0																				
跳峰	3 点 / 质量																				
扫描次数	40 次																				
测量时间	60s																				
仪器设备	电感耦合等离子体质谱仪	示波极谱仪	电感耦合等离子体质谱仪	发射光谱仪	紫外可见双波长分光光度计																
试剂材料	碳酸钠、三氧化二锑、硼酸、碳酸钾、面粉、玻璃粉、硝酸、盐酸	盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、高氯酸、过氧化钠、过氧化氢、氯化钠、硫酸脲、氯化铵、六次甲基四胺、硫酸联胺、硫酸锂、焦硫酸钠	硼砂、四硼酸锂、碳酸钠、羰基镍、升华硫、二氧化硅、面粉、氯化亚锡、碲共沉淀剂、盐酸、硝酸	碳酸钠、硼砂、乙酸、二苯基硫脲、硝酸、盐酸、锑粉、氧化铅、活性炭、面粉、石墨粉、石英粉、银粉、碱式碳酸铅	盐酸、硝酸、过氧化氢、二苄基二硫代乙二酰胺丙酮溶液、碘化钾、抗坏血酸、三氯乙烷、无水硫酸钠、氯化亚锡																
试验方法	1. 熔融: 称取 10 g 钒钛磁铁矿试料与混合熔剂混匀后转入	1. 熔融: 将试料置于坩埚中, 放入高温炉内, 由低温升至	1. 熔融: 称取 10~20g 试料于 250mL 三角瓶中, 加入混合熔剂, 充	1. 熔融: 称取试样 10g, 将试料放入 200mL 锥形瓶中, 根据试料不	1. 试液制备: 将试料置于聚四氟乙烯罐中, 加入盐酸、过氧化氢后, 密闭于																

	<p>瓷坩埚，均匀覆盖2g混合熔剂，放入已升温至950℃马弗炉中熔炼20-30min，待熔体平静无气泡时取出，冷却砸碎坩埚，取出铈扣。</p> <p>2.灰吹：将铈扣置于仰放的瓷坩埚盖上，于900℃灰吹，待铈珠发亮时，继续保持2min取出（此时合粒直径约1.5mm），冷却后用镊子取下，擦净表面。</p> <p>3.试液制备：合粒放入25mL比色管，用2.5mL王水于沸水浴中消解1h，取下冷却，准确加入10mL酒石酸溶液，定容，摇匀静置，根据实际含量稀释适当倍数，备上机测定。</p>	<p>700℃并保持2h，取出冷却至室温。加入4~6倍过氧化钠，搅匀后放入700℃的高温炉中熔融20~30min，取出冷却。</p> <p>2.溶液制备：将坩埚用150mL热水提取，以硫酸中和至氢氧化物沉淀全部溶解，滴加过氧化氢至溶液清亮，然后转入400mL的聚四氟乙烯烧杯中，加10mL硫酸、10mL氢氟酸，用塑料棒搅拌均匀。然后加热蒸发至冒硫酸烟，除尽氟离子。然后加盐酸、磷酸掩蔽铬。加入1g硫酸锂-焦硫酸钠混合盐，在600℃高温炉中熔融12min，取出冷却，用水浸取熔块，溶解完全后移入25mL比色管中，用水稀释至刻度，摇匀。</p> <p>3.测定：采用极谱仪测定铂和铈的导数极谱波。</p>	<p>分摇匀后转入坩埚中，准确加入适量的钡稀释剂，覆盖少量覆盖剂，放入已升温至1100℃的马弗炉中熔融1h~1.5h。</p> <p>2.铈扣处理：熔融体倒入铁模中，冷却后砸碎熔块，取出铈扣。用碎扣装置粉碎，转入150mL烧杯中，加入60~100mL盐酸，置于100℃的电热板上加热至溶液变清不再冒泡为止。加入0.5mL~1mL碲共沉淀剂，1mL~2mL氯化亚锡溶液。加热0.5h并放置数小时。按负压抽滤装置将溶液抽滤，用盐酸及水反复冲洗沉淀。将沉淀和滤膜转入封闭溶样器中，加入1mL~2.5mL王水，置于干燥箱中，100℃加入2h~3h。冷却后移入10mL~25mL玻璃试管中，用水稀释至刻度，摇匀，备上机测定。</p>	<p>同性质进行配料。将坩埚置于已升温至950℃的高温炉中，关闭炉门升温至约7min时，关闭炉门继续升温至950℃并保持5min。取出坩埚，将熔融体倒入铁模中。冷却后取出铅扣，砸去熔渣。铅扣质量7g~9g。</p> <p>2.灰吹：将铅扣放入已在950℃高温炉内预热20min的镁砂灰皿中，关闭炉门，升温。待熔铅脱模后，半启炉门，并控制温度在900℃灰吹至铅全部吹尽。取出灰皿。</p> <p>3.合粒处理与测定：从灰皿中取出银合粒，放入10mL瓷坩埚总，加入0.5mL乙酸，放在已预热的电热板上微热至银合粒上的粘附物溶脱，取出。先将合粒转入下电极中，然后用石墨粉充填电极孔，压紧，进行光谱测定。</p>	<p>烘箱中加热8h以上，取出冷却。过滤、收集滤液，定容混匀。</p> <p>2.测定：移取试液于50mL比色管中，加水至刻度，加入盐酸、DbDO溶液，混匀。加碘化钾、Vc混匀，水浴后，加入三氯甲烷，振荡萃取1min，将溶液移入分液漏斗中静置分相，下层有机相放入另一个分液漏斗中，加10mL盐酸，用力振荡10-15s，将有机相放入10mL干容量瓶中，加无水硫酸钠粉末少许，混匀，待溶液清亮。倒入10mm吸收皿中，以试剂空白作参比，于选定波长下测定。</p>
试验结果					
试验	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r

有效性判断					
无法比对					
.....					

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

四、实验方法及结果分析

本方法规定了锑试金—电感耦合等离子体质谱法测定钽铌磁铁矿中铂族元素含量的方法，其适用于钽磁铁矿中铂族元素测定范围见表1。

表 1 测定范围

元素	测定范围
	ng/g
Pt	0.33-5 000
Pd	0.12-5 000
Rh	0.21-1 000
Ir	0.50-1 000
Os	0.60-1 000
Ru	0.14-1 000

具体试验部分见《钽铌磁铁矿铂、钯、铑、铱、锇、钇量的测定锑试金—电感耦合等离子体质谱法》正文部分。

4.1 结果与讨论

(1) 空白值的测定

由于试剂纯度、试金熔融过程等的影响，存在的杂质可能会对测定结果有一定的影响，故需测定空白。测定空白值时，除不加试样外其余操作步骤与试验部分试验方法中的操作相同，记录测定结果。

(2) 试金配料比实验

针对钽铌磁铁矿石特点，考察不同试金配料比对锑试金扣生成效果的影响，最终得到5克样重的试金配料比为8 g Na₂CO₃、6 g K₂CO₃、6 g Sb₂O₃、6 g Na₂B₄O₇·10H₂O、4 g玻璃粉、0.8 g面粉。

(3) 同位素选择及质谱干扰

同位素的选择主要考虑其丰度和质谱干扰的影响。在铂族元素测定过程中,如同量异位素 ^{102}Pd 对 ^{102}Ru 、 ^{192}Pt 对 ^{192}Os 、 ^{187}Re 对 ^{187}Os 的测定会产生质谱重叠,同时钒钛磁铁矿还伴生有 Co、Ni、Cu 等,这些元素随同铂族元素进入锑扣,其中 ^{103}Rh 易受 $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$ 的干扰, ^{105}Pd 易受 $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$ 的干扰, ^{101}Ru 易受 $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ 和 $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ 的干扰等。Pt、Pd、Ru 和 Os 可选择采用相互无干扰同位素 ^{195}Pt 、 ^{106}Pd 、 ^{102}Ru 和 ^{192}Os 来进行测定。对于单同位素 Rh,考察了 Cu 存在下对 Rh 测定的影响,配制一系列质量浓度的 Cu 溶液(1、2、3、4、5、6、7、8 $\mu\text{g/L}$),每份溶液中 Rh 的含量均为 0.5 $\mu\text{g/L}$,经 ICP-MS 测定后的结果见表 2。然后对待测液中 Cu 进行测定,发现 Cu 的含量均低于 5 $\mu\text{g/L}$,因此可不考虑 Cu 的干扰。本方法最终选择 ^{102}Ru (31.6%)、 ^{103}Rh (100%)、 ^{195}Pt (33.8%)、 ^{106}Pd (37.3%)、 ^{193}Ir (61.5%)、 ^{192}Os (41%) 为待测同位素。

表 2 Cu 的浓度对 Rh 测定结果的影响 ($\mu\text{g/L}$)

元素	浓度值							
Cu	1	2	3	4	5	6	7	8
Rh	0.502	0.504	0.507	0.511	0.515	0.521	0.534	0.549

(4) 基体效应及内标校正

当测定液中可溶性固体总量(TDS)>500 mg/L 时,基体成分往往对 ICP-MS 的分析离子信号产生抑制作用和信号漂移,导致测定结果出现误差。在本方法中,灰吹末期锑珠发亮时,继续灰吹 2 min,冷却后合粒的直径约为 1.5 mm,此时待测液中 Sb 的残留量在 500 mg/L 以下。但是不同样品溶液间 Sb 的含量可能会有差异,因此须采用内标来校正信号漂移,并对基体效应进行补偿。从表 3 可以看出,采用内标元素校正的回收率明显优于无内标元素;分别以 ^{115}In 、 ^{185}Re 和 ^{175}Lu 为单内标, ^{115}In 对轻铂族元素的回收率明显高于重铂族元素,而 ^{185}Re 对重铂族元素的回收率又高于轻铂族元素, ^{175}Lu 对所有铂族元素均有较好回收率。考虑到内标元素的选择应在电离势及质量数尽可能接近被测元素,以确保其电离及质谱行为特征相似,本方法最终选择 ^{115}In 和 ^{185}Re 双内标来校正。以 ^{115}In 校正 ^{102}Ru 、 ^{103}Rh 、 ^{106}Pd ,以 ^{185}Re 校正 ^{192}Os 、 ^{193}Ir 、 ^{195}Pt 。

表 3 不同内标存在下铂族元素回收率的比较 (%)

同位素	第一电离势*	无内标	^{115}In	^{175}Lu	^{185}Re	^{115}In - ^{185}Re
-----	--------	-----	-------------------	-------------------	-------------------	--

¹⁰² Ru	7.36	86	97	96	93	97
¹⁰³ Rh	7.46	90	101	98	90	102
¹⁰⁶ Pd	8.33	81	98	95	91	101
¹⁹² Os	8.5	84	87	96	95	96
¹⁹³ Ir	9	86	88	97	103	97
¹⁹⁵ Pt	9	79	84	100	96	102

* 陈景.贵金属.1984,5(3):1-9; In, Lu 和 Re 的第一电离势分别为 5.786, 5.426 和 7.88.

(5) 仪器测定条件

以某四级杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见表4。

表 4 电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

工作参数	设定数值	工作参数	设定数值
RF 功率/ W	1 300	观测点/ 峰	3
冷却气流量/ (L/min)	15	积分时间/ s	100
辅助气流量/ (L/min)	1	采样深度/ mm	7.5
雾化气流量/ (L/min)	0.7	分辨率/ amu	0.8
测量方式	跳峰	扫描次数/ 次	5

五、主要试验（或验证）结果的分析、综述报告、技术经济论证，预期的经济效果等。

5.1 实验室内技术参数实验

5.1.1 方法检出限

方法检出限是衡量分析方法分析质量极为重要的分析技术指标，它与仪器的测定灵敏度、精密度和仪器检出限有关外，还与测定溶液的空白值和方法的总稀释倍数有关。按照试验方法做样品全流程空白，在选定的工作条件下，以样品空白溶液平行测定11次，计算标准偏差（s），以3倍标准偏差计算方法检出限，结果见表5，原始数据见表6。结果表明，本方法的方法检出限能满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 5 方法检出限

元素	¹⁰² Ru	¹⁰³ Rh	¹⁰⁶ Pd	¹⁹² Os	¹⁹³ Ir	¹⁹⁵ Pt
方法检出限 (3S) /ng/g	0.12	0.13	0.51	0.2	0.2	0.41

表 6 检出限原始数据

测定同位素 测定次数	原始测定数据 (ng/g)					
	¹⁰² Ru	¹⁰³ Rh	¹⁰⁶ Pd	¹⁹² Os	¹⁹³ Ir	¹⁹⁵ Pt
B-1	0.032	0.049	0.060	0.042	-0.090	0.467
B-2	-0.038	0.046	0.208	0.032	-0.233	0.340
B-3	0.009	0.056	0.172	0.104	-0.213	0.427
B-4	0.020	0.071	0.696	0.136	-0.296	0.460
B-5	0.051	0.066	0.174	0.073	-0.275	0.453
B-6	-0.049	0.090	0.123	0.159	-0.253	0.153
B-7	-0.034	0.120	0.167	0.071	-0.235	0.218
B-8	0.039	-0.045	0.150	-0.096	-0.277	0.437
B-9	-0.041	0.039	0.119	0.007	-0.337	0.367
B-10	0.046	-0.003	0.181	0.067	-0.337	0.068
B-11	0.040	0.051	0.190	0.042	-0.255	0.296

5.1.2 精密度实验

本次选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿石样品 5 件作为试验样品。其中水平 A1~水平 A5 号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。分别称取 11 份，按照试验方法进行测定，计算 11 次测定结果的相对标准偏差 (RSD %)，得到方法的精密度，结果见表 7，原始数据见表 8。结果表明，方法精密度 (RSD) 小于 10%，本方法的分析精密度满足钒钛磁铁矿石分析要求。

表 7 方法精密度 (RSD %)

元素样品	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
A-1	2.87	9.39	9.15	9.29	4.82	4.69
A-2	9.39	9.21	4.55	9.75	8.21	7.40
A-3	7.84	8.41	7.64	8.30	9.57	6.51
A-4	6.26	8.79	6.80	6.19	8.06	6.10
A-5	8.11	6.79	9.44	5.19	5.12	7.82

表 8 精密度原始数据 (ng/g)

样品 次数	A1 原始测定数据 (ng/g)					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
B-1	0.523	1.396	5.400	0.758	0.236	15.13
B-2	0.546	1.154	5.077	0.873	0.242	14.21
B-3	0.535	1.237	5.177	0.851	0.228	15.28
B-4	0.506	1.278	5.233	0.674	0.230	14.38
B-5	0.515	1.057	4.869	0.839	0.219	14.69
B-6	0.541	1.340	5.238	0.875	0.206	13.62
B-7	0.521	1.102	4.889	0.922	0.218	16.24
B-8	0.519	1.076	5.722	0.761	0.221	14.72
B-9	0.506	1.249	4.106	0.905	0.237	15.17
B-10	0.501	1.317	5.255	0.771	0.243	14.24
B-11	0.528	1.148	4.363	0.770	0.224	14.69
样品 次数	A2 原始测定数据 (ng/g)					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
B-1	0.590	0.880	2.256	0.826	0.216	3.911
B-2	0.568	0.822	1.984	0.882	0.216	3.402
B-3	0.525	0.708	2.175	0.814	0.216	3.958
B-4	0.686	0.872	2.136	0.824	0.233	3.666
B-5	0.681	0.815	2.072	1.006	0.181	3.409
B-6	0.569	0.895	2.016	1.094	0.198	3.453
B-7	0.677	0.697	2.198	0.938	0.216	3.969
B-8	0.570	0.874	2.137	0.984	0.207	3.908
B-9	0.645	0.766	2.259	1.028	0.187	3.822
B-10	0.621	0.933	2.154	0.938	0.182	3.388
B-11	0.549	0.811	2.283	0.932	0.222	4.141
样品 次数	A3 原始测定数据 (ng/g)					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
B-1	0.517	0.446	1.532	0.893	0.106	1.775
B-2	0.558	0.435	1.597	0.826	0.108	1.993
B-3	0.486	0.461	1.605	0.734	0.116	1.979
B-4	0.478	0.381	1.594	0.748	0.109	1.926
B-5	0.561	0.459	1.499	0.686	0.124	1.888
B-6	0.462	0.486	1.645	0.707	0.108	1.820
B-7	0.488	0.411	1.618	0.759	0.137	1.990
B-8	0.567	0.488	1.455	0.771	0.125	1.986
B-9	0.524	0.503	1.360	0.736	0.114	1.988
B-10	0.516	0.422	1.635	0.761	0.099	1.835
B-11	0.453	0.483	1.295	0.864	0.123	1.606

样品 次数	A4 原始测定数据 (ng/g)					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
B-1	0.427	0.420	1.619	0.960	0.181	2.443
B-2	0.476	0.421	1.611	0.909	0.196	2.174
B-3	0.458	0.446	1.474	0.936	0.206	2.276
B-4	0.476	0.407	1.908	0.896	0.190	2.118
B-5	0.468	0.450	1.635	0.811	0.196	2.036
B-6	0.458	0.514	1.596	0.814	0.163	2.068
B-7	0.483	0.541	1.773	0.851	0.194	2.198
B-8	0.424	0.441	1.746	0.933	0.198	2.195
B-9	0.397	0.467	1.642	0.883	0.190	2.124
B-10	0.425	0.453	1.699	0.829	0.163	2.015
B-11	0.426	0.449	1.733	0.952	0.164	1.990
样品 次数	A5 原始测定数据 (ng/g)					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
B-1	0.629	0.655	5.132	0.732	0.426	5.202
B-2	0.642	0.604	4.886	0.677	0.408	4.971
B-3	0.622	0.595	4.628	0.693	0.411	5.913
B-4	0.666	0.620	4.362	0.693	0.406	5.181
B-5	0.548	0.607	4.441	0.631	0.431	5.177
B-6	0.515	0.673	5.643	0.702	0.410	4.916
B-7	0.549	0.649	5.109	0.628	0.439	4.955
B-8	0.614	0.678	4.709	0.702	0.433	5.161
B-9	0.549	0.618	4.222	0.684	0.481	5.183
B-10	0.563	0.570	4.571	0.645	0.450	6.177
B-11	0.609	0.543	4.175	0.632	0.436	5.673

5.1.3 准确度实验

由于现有的钒钛磁铁矿国家和行业标准物质均未对铂族元素进行定值,因此本研究通过标准回收试验来验证方法的准确度。本次选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿石样品5件作为试验样品。其中水平A1~水平A5号样品,分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区,按照试验方法进行测定,计算回收率,结果见表9,原始数据见表10、表11,加标回收率在91%~108%之间。结果表明,本方法的分析准确度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 9 加标回收率 (%)

样品 元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Ru	93.80	101.30	104.00	106.30	102.80

Rh	99.60	100.50	97.80	101.50	103.10
Pd	98.40	98.16	99.78	99.48	96.68
Os	98.20	107.70	100.90	91.10	103.60
Ir	95.20	102.30	103.50	101.40	104.00
Pt	106.80	104.00	102.80	104.22	98.42

表 10 样品测定 11 次的平均值 (ng/g)

样品 元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Ru	0.52	0.61	0.51	0.45	0.59
Rh	1.21	0.83	0.45	0.46	0.62
Pd	5.03	2.15	1.53	1.68	4.72
Os	0.82	0.93	0.77	0.89	0.67
Ir	0.23	0.21	0.12	0.19	0.43
Pt	14.76	3.73	1.89	2.15	5.32

表 11 加标量及加入后测定值

元素	标准加入 量 (ng/g)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Ru	1	1.46	1.62	1.55	1.51	1.62
Rh	1	2.21	1.83	1.43	1.47	1.65
Pd	5	9.95	7.06	6.52	6.65	9.55
Os	1	1.80	2.01	1.78	1.80	1.71
Ir	1	1.18	1.23	1.15	1.20	1.47
Pt	5	20.1	8.93	7.03	7.36	10.24

5.2 实验室间精密度协作试验

试验选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿矿石样品 5 件作为协作试验样品。其中水平 A1~水平 A5 号样品, 分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。共有 5 家实验室参与《钒钛磁铁矿 钽、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》精密度和正确度协作试验, 实验室名称见表 12。

表 12 协作实验室

代码	协作试验单位	代码	协作试验单位
1	四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心	2	中国地质科学院矿产综合利用研究所

3	青海地质矿产测试应用中心	4	四川西冶检测科技有限公司
5	四川省冶金地质勘查局六〇五大队		

每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3-4 次，即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 2 位或 3 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004（ISO 5725—2:1994）《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》推荐的统计方法进行。

将收到共同试验数据按分析方法列表汇总，计算各水平的实验室单元标准差和单元平均值。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量 h 和 k 进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限 r 和再现性限 R ，最终确定的 r, R 。

5.2.1 协作实验统计结果

5.2.1.1.1 Ru 协作试验结果统计见表 13。

表 13 Ru 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	4	5	5	5	5
总平均值	0.54	0.60	0.50	0.48	0.65
重复性标准差 (Sr)	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04
再现性标准差 (SR)	0.04	0.04	0.02	0.04	0.08
重复性限 (r)	0.05	0.12	0.07	0.06	0.12
再现性限 (R)	0.10	0.10	0.06	0.12	0.23

1) 协作试验 Ru 原始数据见表 14，Ru 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 14 协作试验 Ru 原始数据， ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.67**	0.51	0.52	0.52	0.71
	0.51**	0.64	0.53	0.51	0.63
	0.71**	0.62	0.46	0.52	0.65
2	0.51	0.65	0.52	0.40	0.55
	0.50	0.62	0.52	0.43	0.56
	0.53	0.55	0.45	0.43	0.61
3	0.53	0.58	0.52	0.45	0.61
	0.50	0.63	0.54	0.44	0.57
	0.51	0.60	0.49	0.48	0.59
	0.55	0.59	0.53	0.46	0.62
4	0.56	0.63	0.51	0.49	0.80
	0.56	0.65	0.52	0.45	0.80
	0.58	0.57	0.52	0.54	0.66
5	0.58	0.60	0.51	0.51	0.69
	0.59	0.59	0.51	0.50	0.69
	0.58	0.60	0.51	0.51	0.70

注：**表示该数据是离群值，不参与实际计算。

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总,计算单元平均值和单元标准差,单位为质量分数(w/10⁻⁹),结果分别见表 15、表 16。

表 15 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	0.63	3	0.59	3	0.51	3	0.52	3	0.66	3
2	0.51	3	0.61	3	0.50	3	0.42	3	0.57	3
3	0.52	4	0.60	4	0.52	4	0.46	4	0.60	4
4	0.57	3	0.62	3	0.52	3	0.49	3	0.75	3
5	0.58	3	0.59	3	0.51	3	0.51	3	0.69	3

平均值	0.56		0.60		0.51		0.48		0.66	
-----	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--

表 16 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.11	3	0.07	3	0.04	3	0.01	3	0.04	3
2	0.01	3	0.05	3	0.04	3	0.02	3	0.03	3
3	0.02	4	0.02	4	0.02	4	0.02	4	0.02	4
4	0.01	3	0.04	3	0.01	3	0.05	3	0.08	3
5	0.01	3	0.01	3	0.00	3	0.01	3	0.01	3

3) 一致性和离群性的检查

对于表 15 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 17，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 1，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 17 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.44	-1.15	-0.62	0.97	0.14
2	-1.02	0.38	-1.44	-1.48	-1.08
3	-0.79	-0.09	1.05	-0.46	-0.76
4	0.14	1.48	0.68	0.42	1.39
5	0.49	-0.59	-0.03	0.71	0.56

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值。

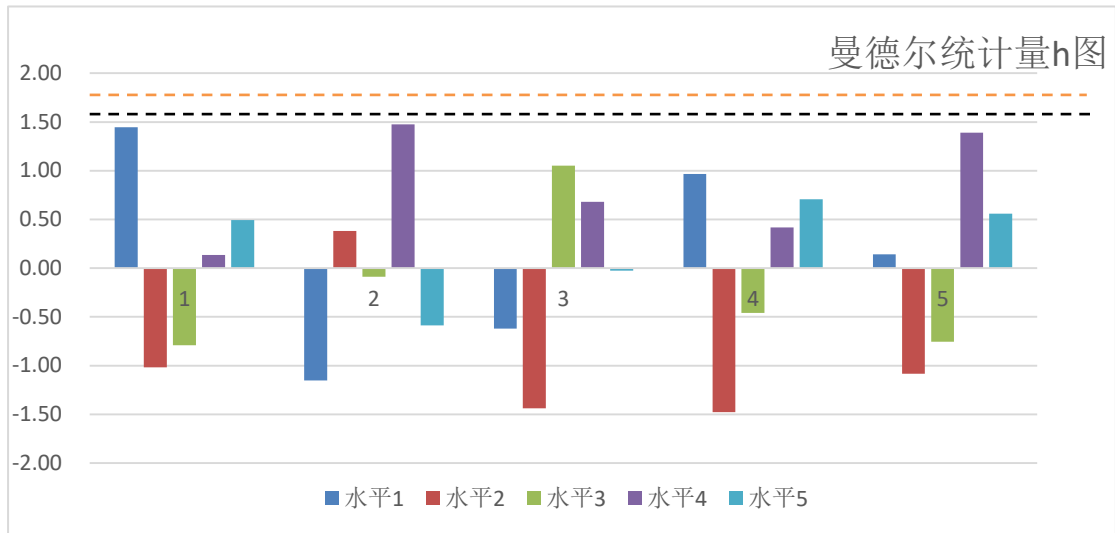


图 1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 1 曼德尔统计量 h 值，表明水平 3 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 16 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 18，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 2，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 18 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.67*	1.21	1.10	0.26	0.75
2	0.22	0.90	1.16	0.55	0.55
3	0.39	0.45	0.74	0.66	0.44
4	0.18	0.75	0.17	1.50	1.40
5	0.12	0.16	0.06	0.22	0.14

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，* 表示该水平为歧离值。

1			0.59	3	0.51	3	0.52	3	0.66	3
2	0.51	3	0.61	3	0.52	3	0.42	3	0.57	3
3	0.52	4	0.60	4	0.52	4	0.46	4	0.60	4
4	0.57	3	0.62	3	0.52	3	0.49	3	0.75	3
5	0.58	3	0.59	3	0.51	3	0.51	3	0.69	3
平均值	0.55		0.60		0.51		0.48		0.66	

表 21 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1			0.07	3	0.04	3	0.01	3	0.04	3
2	0.01	3	0.05	3	0.04	3	0.02	3	0.03	3
3	0.02	4	0.02	4	0.02	4	0.02	4	0.02	4
4	0.01	3	0.04	3	0.01	3	0.05	3	0.08	3
5	0.01	3	0.01	3	0.00	3	0.01	3	0.01	3

2)一致性和离群性的检查

对于表 20 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 22，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 3，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 22 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1		-1.15	-0.62	0.97	0.14
2	-0.95	0.38	-1.44	-1.48	-1.08
3	-0.63	-0.09	1.05	-0.46	-0.76
4	0.65	1.48	0.68	0.42	1.39
5	1.14	-0.59	-0.03	0.71	0.56

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为

离群值。

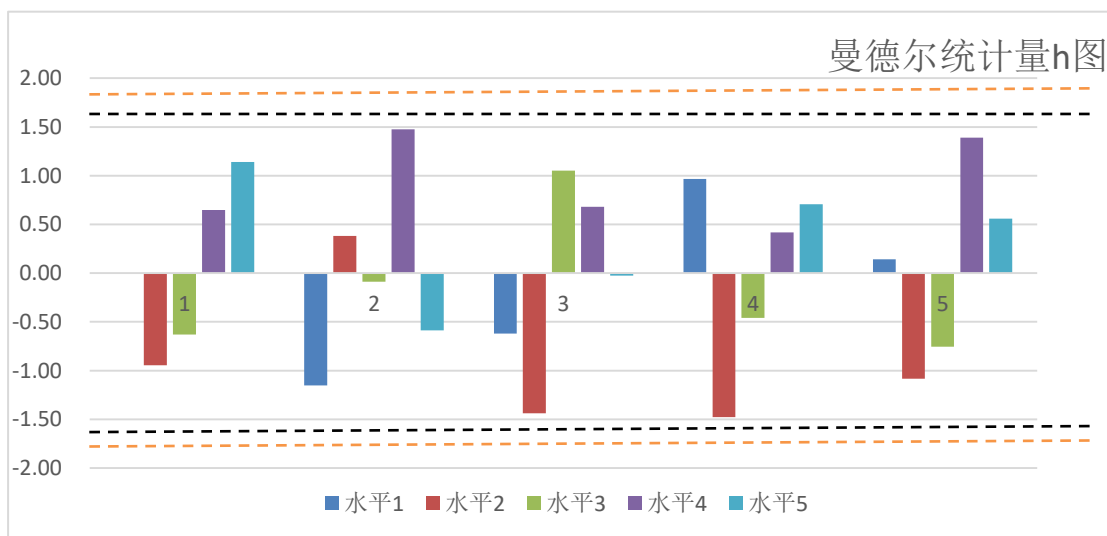


图 3 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 3 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 21 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 23，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 4，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 23 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1		1.21	1.10	0.26	0.75
2	0.83	0.90	1.16	0.55	0.55
3	1.48	0.45	0.74	0.66	0.44
4	0.67	0.75	0.17	1.50	1.40
5	0.46	0.16	0.06	0.22	0.14

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

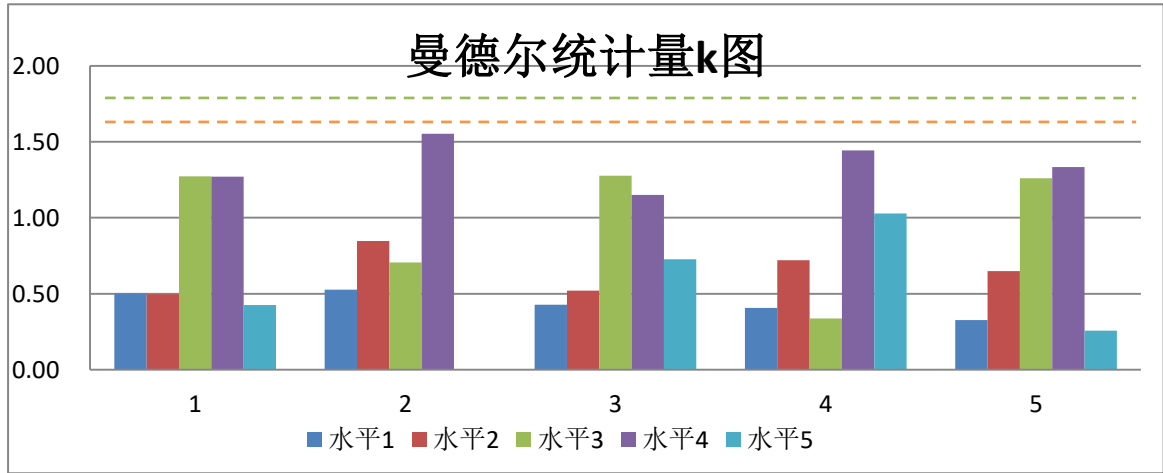


图 4 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 4 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 24。

表 24 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.23	0.49	0.40	0.75*	0.66

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.788，显著水平 5%时(歧离) C=0.684，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值

从表 24 可见，Cochran 法检验表明水平 4 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 25 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
p_j	4	5	5	5	5
s_r^2	0.0003	0.0017	0.0007	0.0005	0.0019
s_{L2}	0.0011	-0.0004	-0.0001	0.0014	0.0046
s_{R2}	0.0013	0.0013	0.0005	0.0019	0.0065
\hat{m}	0.54	0.60	0.51	0.48	0.65
S_{rj}	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04

S_{Rj}	0.04	0.04	0.02	0.04	0.08
----------	------	------	------	------	------

5.2.1.2 Pt 协作试验结果统计见表 26。

表 26 Pt 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	4	5	5	5	5
总平均值	14.77	3.63	1.94	2.03	5.22
重复性标准差 (Sr)	0.33	0.19	0.10	0.09	0.27
再现性标准差 (SR)	0.37	0.21	0.12	0.11	0.36
重复性限 (r)	0.95	0.54	0.29	0.25	0.76
再现性限 (R)	1.05	0.59	0.34	0.32	1.01

1) 协作试验 Pt 原始数据见表 27, Pt 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 27 协作试验 Pt 原始数据 ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	14.70	3.47	1.92	1.88	4.82
	15.10	3.57	2.08	2.08	5.22
	14.90	3.50	1.98	1.99	4.93
2	15.17	3.82	1.99	2.12	5.18
	14.24	3.39	1.84	2.02	6.18
	14.69	4.14	1.61	1.99	5.67
3	14.86	3.75	1.85	2.09	5.15
	15.01	3.86	1.82	2.13	5.29
	14.92	3.68	1.89	2.22	5.43
	15.14	3.69	1.97	2.20	5.36
4	16.40**	3.44	1.92	2.11	4.73
	13.90**	3.71	2.06	1.98	5.27
	13.90**	3.30	2.03	1.85	5.16
5	14.60	3.55	2.02	1.98	5.06
	14.80	3.62	1.98	2.03	5.11
	13.90	3.59	2.03	1.89	4.98

注：“”表示该数据是离群值，不参与实际计算。

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/10⁻⁹)，结果分别见表 28、表 29。

表 28 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	14.90	3	3.51	3	1.99	3	1.98	3	4.99	3
2	14.70	3	3.78	3	1.81	3	2.04	3	5.68	3
3	14.98	4	3.75	4	1.88	4	2.16	4	5.31	4
4	14.73	3	3.48	3	2.00	3	1.98	3	5.05	3
5	14.43	3	3.59	3	2.01	3	1.97	3	5.05	3
平均值	14.75		3.62		1.94		2.03		5.22	

表 29 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.20	3	0.05	3	0.08	3	0.10	3	0.21	3
2	0.47	3	0.38	3	0.19	3	0.07	3	0.50	3
3	0.12	4	0.08	4	0.06	4	0.06	4	0.12	4
4	1.44	3	0.21	3	0.07	3	0.13	3	0.29	3
5	0.47	3	0.04	3	0.03	3	0.07	3	0.07	3

3) 一致性和离群性的检查

对于表 28 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 30，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 5，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 30 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.64	-0.86	0.64	-0.64	-0.81
2	-0.30	1.13	-1.41	0.10	1.60*
3	1.03	0.85	-0.60	1.56	0.30
4	-0.15	-1.08	0.75	-0.69	-0.59
5	-1.56	-0.32	0.82	-0.85	-0.60

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

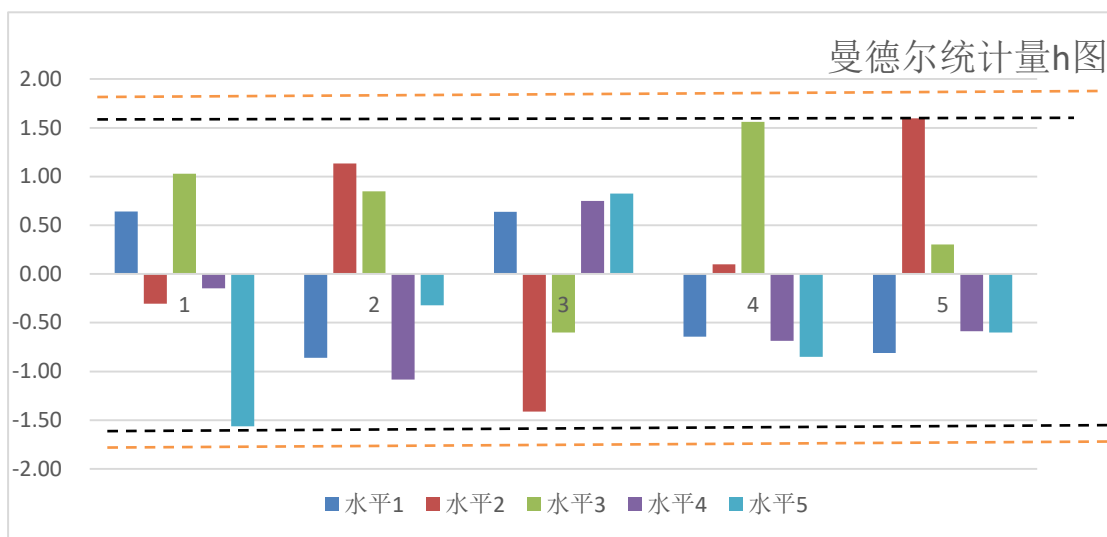


图 5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 5 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 29 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 31，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 6，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 31 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.22	0.20	0.60	0.86	0.57
2	0.50	1.47	1.43	0.61	1.38

3	0.15	0.37	0.56	0.60	0.38
4	1.56	0.81	0.55	1.12	0.79
5	0.51	0.14	0.20	0.61	0.18

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

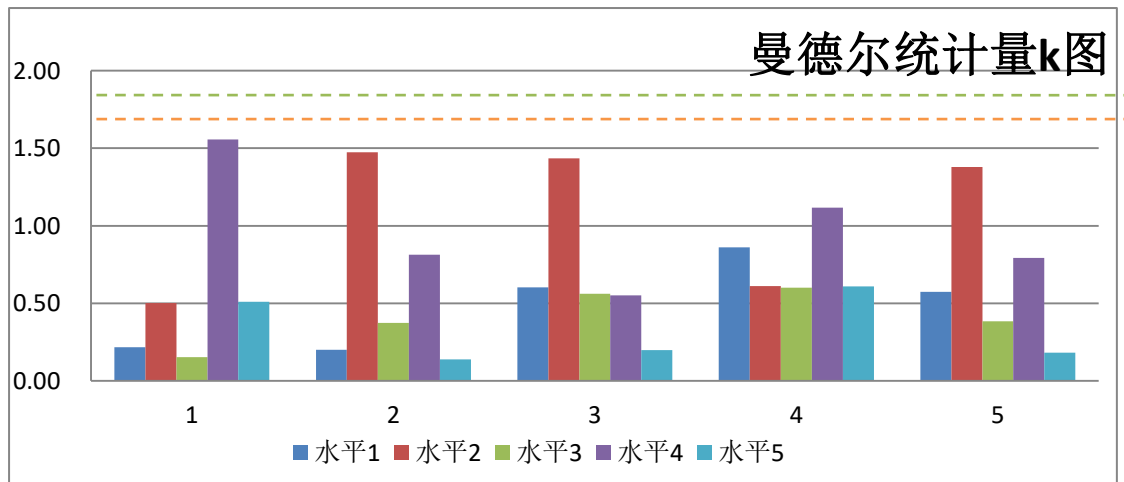


图 6 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 6 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 32。

表 32 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.81**	0.73*	0.68	0.42	0.63

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5%时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值。

从表 32 可见，Cochran 法检验表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。水平 1 的一个单元可以看作是离群值，该离群值不参与后面计算。

5.2.1.2.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

1) 单元平均值和标准差的计算结果

将离群值剔除后试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数 ($w/10^{-9}$)，结果分别见表 33、表 34。

表 33 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	
1	14.90	3	3.51	3	1.99	3	1.98	3	4.99	3
2	14.70	3	3.78	3	1.81	3	2.04	3	5.68	3
3	14.98	4	3.75	4	1.88	4	2.16	4	5.31	4
4			3.48	3	2.00	3	1.98	3	5.05	3
5	14.43	3	3.59	3	2.01	3	1.97	3	5.05	3
平均值	14.75		3.62		1.94		2.03		5.22	

表 34 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	
1	0.20	3	0.05	3	0.08	3	0.10	3	0.21	3
2	0.47	3	0.38	3	0.19	3	0.07	3	0.50	3
3	0.12	4	0.08	4	0.06	4	0.06	4	0.12	4
4			0.21	3	0.07	3	0.13	3	0.29	3
5	0.47	3	0.04	3	0.03	3	0.07	3	0.07	3

2)一致性和离群性的检查

对于表 33 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 35，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 7，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 35 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.53	-0.86	0.64	-0.64	-0.81
2	-0.29	1.13	-1.41	0.10	1.60*
3	0.86	0.85	-0.60	1.56	0.30

4		-1.08	0.75	-0.69	-0.59
5	-1.38	-0.32	0.82	-0.85	-0.60

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值。

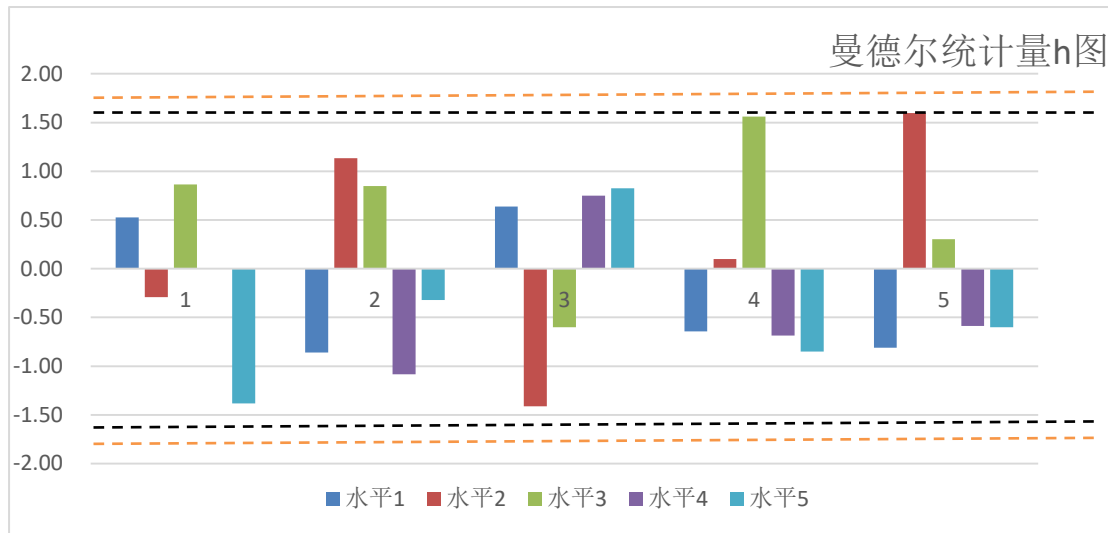


图 7 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 7 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 34 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 36，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 8，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 36 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.49	0.20	0.60	0.86	0.57
2	1.15	1.47	1.43	0.61	1.38
3	0.35	0.37	0.56	0.60	0.38
4		0.81	0.55	1.12	0.79
5	1.16	0.14	0.20	0.61	0.18

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

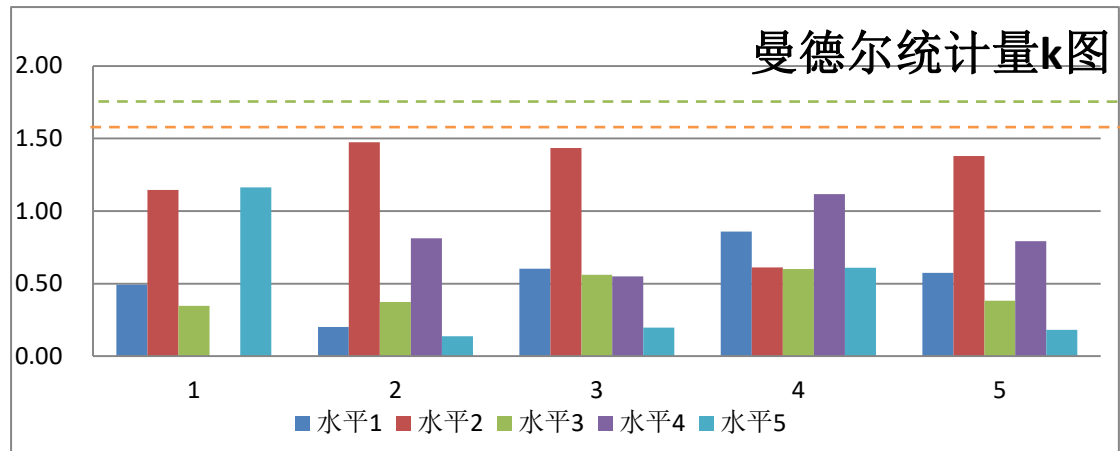


图 8 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 8 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 37。

表 37 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.44	0.72	0.68	0.42	0.63

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5%时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值

从表 37 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 38 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
p_j	4	5	5	5	5
s_r^2	0.1115	0.0364	0.0102	0.0077	0.0722
s_{L2}	0.0259	0.0070	0.0046	0.0049	0.0548
s_{R2}	0.1375	0.0434	0.0148	0.0127	0.1270
\hat{m}	14.77	3.63	1.94	2.03	5.22
S_{rj}	0.33	0.19	0.10	0.09	0.27

S_{Rj}	0.37	0.21	0.12	0.11	0.36
----------	------	------	------	------	------

5.2.1.3 Pd 协作试验结果统计见表 39。

表 39 Pd 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	4.99	2.10	1.34	1.72	4.20
重复性标准差 (Sr)	0.30	0.10	0.09	0.08	0.22
再现性标准差 (SR)	0.38	0.13	0.16	0.07	0.42
重复性限 (r)	0.85	0.29	0.26	0.21	0.63
再现性限 (R)	1.07	0.36	0.46	0.20	1.20

1) 协作试验 Pd 原始数据见表 40, Pd 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 40 协作试验 Pd 原始数据 ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	4.63	1.99	1.28	1.72	3.57
	5.18	2.08	1.30	1.61	4.30
	4.88	2.00	1.13	1.82	4.39
2	4.11	2.26	1.36	1.64	4.22
	5.26	2.15	1.64	1.70	4.57
	4.36	2.28	1.30	1.73	4.18
3	5.11	2.18	1.48	1.69	4.58
	4.86	2.07	1.52	1.75	4.63
	4.95	2.23	1.49	1.62	4.79
	5.07	2.15	1.57	1.70	4.82
4	5.21	1.78	1.23	1.70	3.85
	5.55	2.09	1.24	1.71	3.75
	5.34	2.22	1.17	1.90	3.75
5	5.15	2.05	1.26	1.75	3.96
	5.04	1.98	1.20	1.70	3.90
	5.22	2.03	1.23	1.70	3.91

注：“”表示该数据是离群值，不参与实际计算。

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总,计算单元平均值和单元标准差,单位为质量分数($w/10^{-9}$),结果分别见表 41、表 42。

表 41 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	4.90	3	2.02	3	1.24	3	1.72	3	4.09	3
2	4.57	3	2.23	3	1.43	3	1.69	3	4.32	3
3	5.00	4	2.16	4	1.52	4	1.69	4	4.71	4
4	5.37	3	2.03	3	1.21	3	1.77	3	3.78	3
5	5.14	3	2.02	3	1.23	3	1.72	3	3.92	3
平均值	4.99		2.09		1.33		1.72		4.16	

表 42 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.28	3	0.05	3	0.09	3	0.11	3	0.45	3
2	0.60	3	0.07	3	0.18	3	0.05	3	0.22	3
3	0.11	4	0.07	4	0.04	4	0.05	4	0.12	4
4	0.17	3	0.21	3	0.04	3	0.11	3	0.06	3
5	0.09	3	0.04	3	0.03	3	0.03	3	0.03	3

3) 一致性和离群性的检查

对于表 41 中的数据,计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 43,作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 9,图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 43 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.33	-0.76	-0.72	0.04	-0.31
2	-1.43	1.40	0.67	-0.74	0.34
3	0.01	0.63	1.29	-0.78	1.40
4	1.27	-0.69	-0.89	1.69*	-1.14
5	0.48	-0.79	-0.77	0.04	-0.76

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

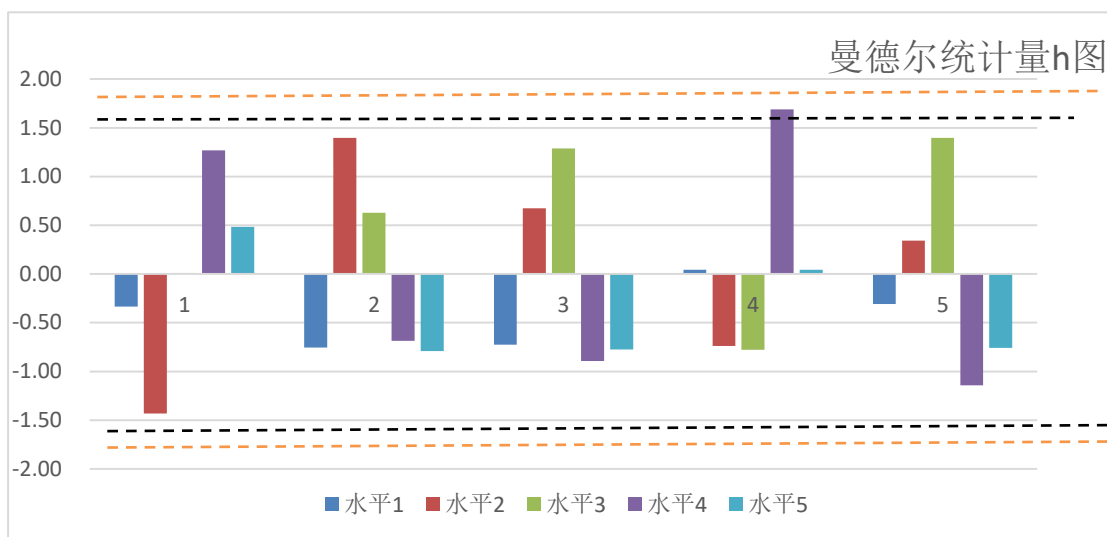


图 9 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 9 曼德尔统计量 h 值，表明水平 4 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 42 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 44，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 10，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 44 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.68	0.36	0.76	1.06	1.51
2	1.49	0.50	1.47	0.46	0.72

3	0.33	0.56	0.38	0.62	0.46
4	0.42	1.52	0.31	1.14	0.19
5	0.22	0.26	0.24	0.29	0.11

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

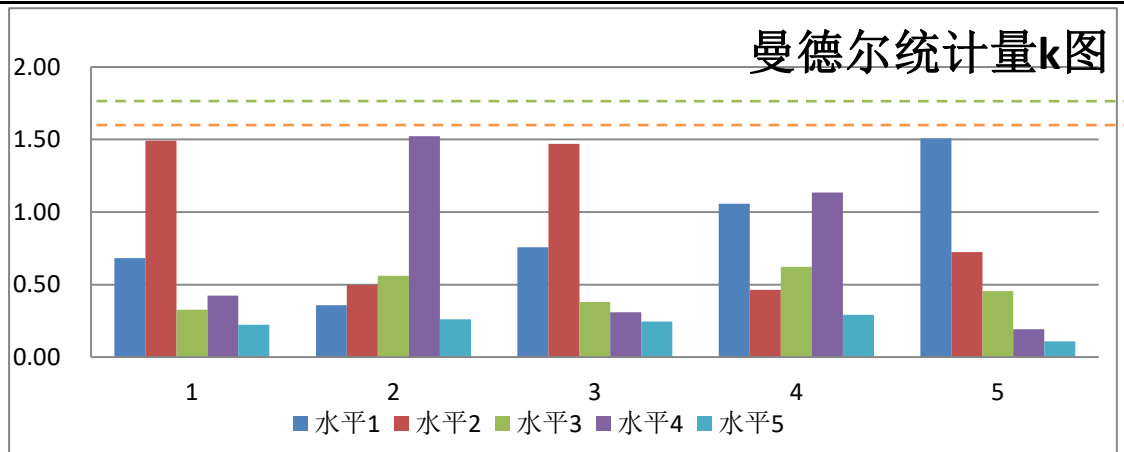


图 10 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 10 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 45。

表 45 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.74*	0.77*	0.72*	0.37	0.76*

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5% 时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值。

从表 45 可见，Cochran 法检验表明水平 1、水平 2、水平 3、水平 5 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 46 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
ρ_j	5	5	5	5	5
s_r^2	0.0903	0.0108	0.0084	0.0056	0.0499
s_{L2}	0.0527	0.0058	0.0180	-0.0007	0.1298
s_{R2}	0.1430	0.0166	0.0264	0.0049	0.1796

\hat{m}	4.99	2.10	1.34	1.72	4.20
S_{rj}	0.30	0.10	0.09	0.08	0.22
S_{Rj}	0.38	0.13	0.16	0.07	0.42

5.2.1.4 Ph 协作试验结果统计见表 47。

表 47 Ph 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	1.18	0.66	0.46	0.49	0.63
重复性标准差 (Sr)	0.09	0.05	0.03	0.02	0.05
再现性标准差 (SR)	0.11	0.19	0.03	0.04	0.06
重复性限 (r)	0.27	0.15	0.09	0.06	0.13
再现性限 (R)	0.30	0.53	0.09	0.10	0.18

1) 协作试验 Ph 原始数据见表 48, Ph 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 48 协作试验 Ph 原始数据 ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	1.05	0.48	0.43	0.53	0.65
	1.18	0.53	0.53	0.49	0.54
	1.07	0.48	0.48	0.53	0.58
2	1.25	0.77	0.50	0.47	0.62
	1.32	0.93	0.42	0.45	0.57
	1.15	0.81	0.48	0.45	0.54
3	1.18	0.85	0.46	0.44	0.59
	1.25	0.84	0.42	0.47	0.65
	1.22	0.80	0.45	0.45	0.62
	1.24	0.87	0.43	0.48	0.64
4	1.43	0.61	0.42	0.56	0.69
	1.18	0.57	0.48	0.49	0.79
	1.07	0.47	0.44	0.49	0.64
5	1.12	0.49	0.47	0.51	0.61

	1.06	0.50	0.46	0.51	0.63
	1.10	0.49	0.46	0.50	0.66

注：“*”表示该数据是离群值，不参与实际计算。

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数($w/10^{-9}$)，结果分别见表 49、表 50。

表 49 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{Y}_{ij}	n_{ij}	\bar{Y}_{ij}	n_{ij}	\bar{Y}_{ij}	n_{ij}	\bar{Y}_{ij}	n_{ij}	\bar{Y}_{ij}	n_{ij}
1	1.10	3	0.50	3	0.48	3	0.52	3	0.59	3
2	1.24	3	0.84	3	0.47	3	0.46	3	0.58	3
3	1.22	4	0.84	4	0.44	4	0.46	4	0.63	4
4	1.23	3	0.55	3	0.45	3	0.51	3	0.71	3
5	1.09	3	0.49	3	0.46	3	0.51	3	0.63	3
平均值	1.18		0.64		0.46		0.49		0.63	

表 50 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.07	3	0.03	3	0.05	3	0.02	3	0.06	3
2	0.09	3	0.09	3	0.04	3	0.01	3	0.04	3
3	0.03	4	0.03	4	0.02	4	0.02	4	0.03	4
4	0.18	3	0.07	3	0.03	3	0.04	3	0.08	3
5	0.03	3	0.01	3	0.01	3	0.01	3	0.02	3

3) 一致性和离群性的检查

对于表 49 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 51，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 11，图中水平线表示曼德尔临界值相

对应的临界线。

表 51 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-1.09	-0.88	1.30	0.97	-0.70
2	0.81	1.01	0.64	-1.08	-0.99
3	0.60	1.03	-1.14	-0.96	-0.04
4	0.66	-0.58	-0.73	0.83	1.58*
5	-1.18	-0.91	0.31	0.56	0.16

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

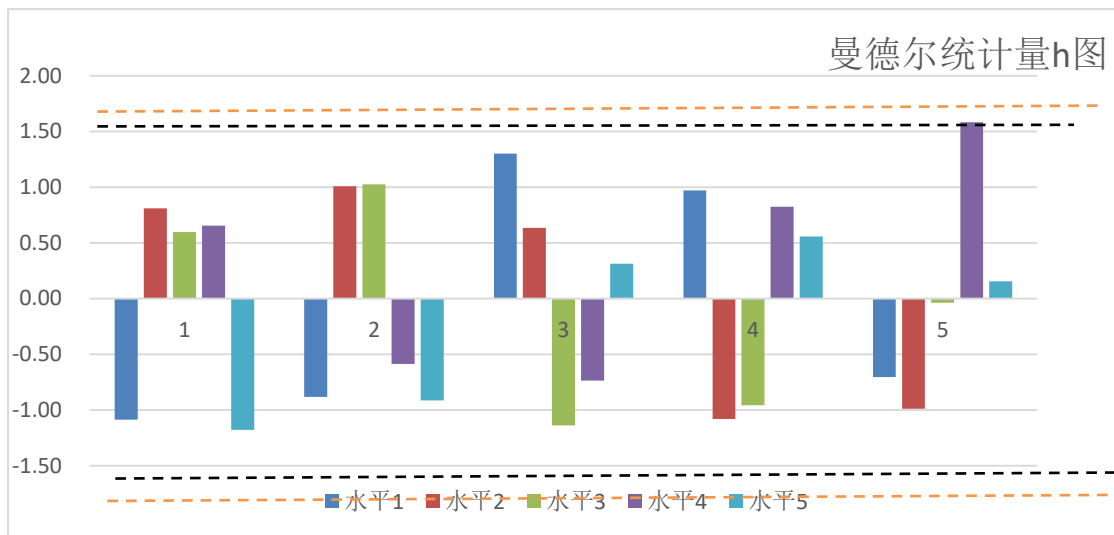


图 11 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 11 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 50 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 52，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 12，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 52 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5

1	0.55	0.45	1.12	0.76	0.92
2	0.67	1.24	1.00	0.32	0.60
3	0.28	0.49	0.50	0.71	0.49
4	1.46	1.03	0.72	1.37	1.21
5	0.24	0.09	0.17	0.25	0.37

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

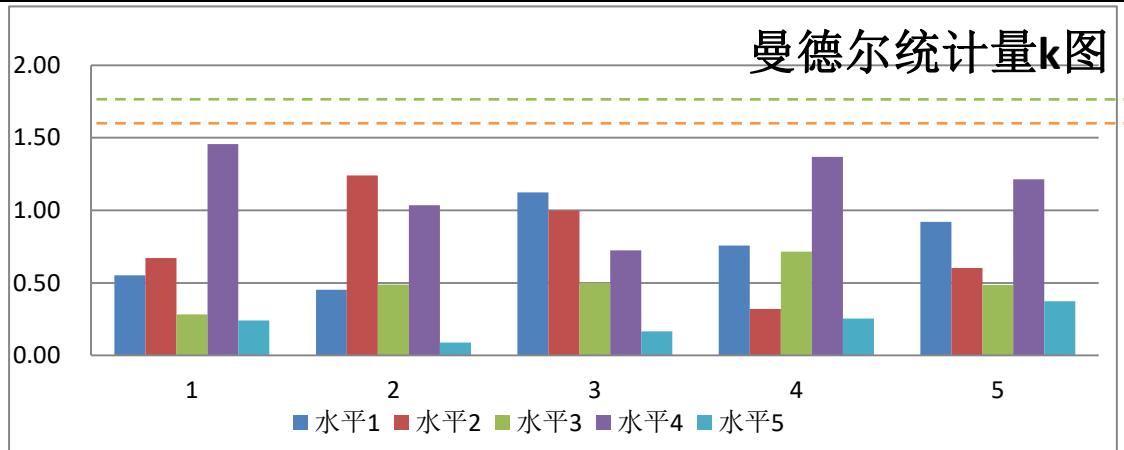


图 12 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 12 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 53。

表 53 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.71*	0.51	0.42	0.62	0.49

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5% 时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值。

从表 53 可见，Cochran 法检验表明水平 1 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 54 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
ρ_j	5	5	5	5	5
s_r^2	0.0088	0.0027	0.0010	0.0005	0.0022

s_{L2}	0.0024	0.0325	0.0000	0.0008	0.0017
s_{R2}	0.0112	0.0352	0.0010	0.0013	0.0039
\hat{m}	1.18	0.66	0.46	0.49	0.63
s_{rj}	0.09	0.05	0.03	0.02	0.05
s_{Rj}	0.11	0.19	0.03	0.04	0.06

5.2.1.5 Ir 协作试验结果统计见表 55。

表 55 Ir 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	0.23	0.19	0.12	0.15	0.42
重复性标准差 (Sr)	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
再现性标准差 (SR)	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
重复性限 (r)	0.06	0.05	0.03	0.03	0.06
再现性限 (R)	0.07	0.05	0.03	0.09	0.10

1) 协作试验 Ir 原始数据见表 56, Ir 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 56 协作试验 Ir 原始数据 ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.21	0.18	0.10	0.11	0.36
	0.29	0.22	0.11	0.14	0.43
	0.26	0.20	0.11	0.12	0.40
2	0.24	0.19	0.11	0.19	0.48
	0.24	0.18	0.10	0.16	0.45
	0.22	0.22	0.12	0.16	0.44
3	0.21	0.20	0.12	0.18	0.43
	0.22	0.19	0.10	0.17	0.44
	0.22	0.21	0.12	0.20	0.46
	0.24	0.20	0.13	0.19	0.41
4	0.18	0.19	0.13	0.13	0.38
	0.22	0.15	0.13	0.13	0.42

	0.20	0.19	0.13	0.12	0.38
5	0.23	0.19	0.13	0.13	0.39
	0.23	0.19	0.12	0.13	0.40
	0.23	0.19	0.12	0.13	0.39
注：**表示该数据是离群值，不参与实际计算。					

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总,计算单元平均值和单元标准差,单位为质量分数(w/10⁻⁹),结果分别见表 57、表 58。

表 57 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	0.25	3	0.20	3	0.11	3	0.12	3	0.40	3
2	0.23	3	0.20	3	0.11	3	0.17	3	0.46	3
3	0.22	4	0.20	4	0.12	4	0.19	4	0.44	4
4	0.20	3	0.18	3	0.13	3	0.13	3	0.39	3
5	0.23	3	0.19	3	0.12	3	0.13	3	0.39	3
平均值	0.23		0.19		0.12		0.15		0.41	

表 58 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.04	3	0.02	3	0.01	3	0.02	3	0.03	3
2	0.01	3	0.02	3	0.01	3	0.02	3	0.02	3
3	0.01	4	0.01	4	0.01	4	0.01	4	0.02	4
4	0.02	3	0.02	3	0.00	3	0.01	3	0.02	3
5	0.00	3	0.00	3	0.00	3	0.00	3	0.00	3

3) 一致性和离群性的检查

对于表 57 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 59，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 13，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 59 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.33	0.68	-1.22	-0.88	-0.66
2	0.39	0.41	-0.63	0.78	1.37
3	-0.25	0.71	-0.03	1.22	0.66
4	-1.42	-1.65*	1.35	-0.79	-0.78
5	0.04	-0.40	0.54	-0.74	-0.81

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

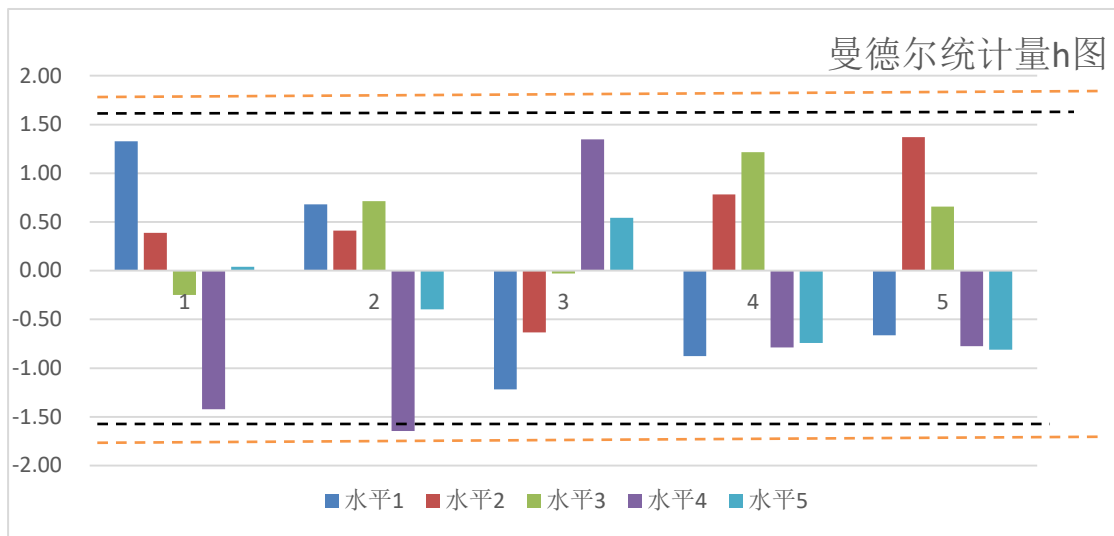


图 13 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 13 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 58 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 60，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 14，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 60 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.42	0.95	0.56	1.08	1.13
2	0.37	0.96	1.12	0.99	0.78
3	0.56	0.41	1.34	0.96	0.81
4	0.77	1.01	0.00	0.37	0.78
5	0.11	0.16	0.30	0.17	0.15

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

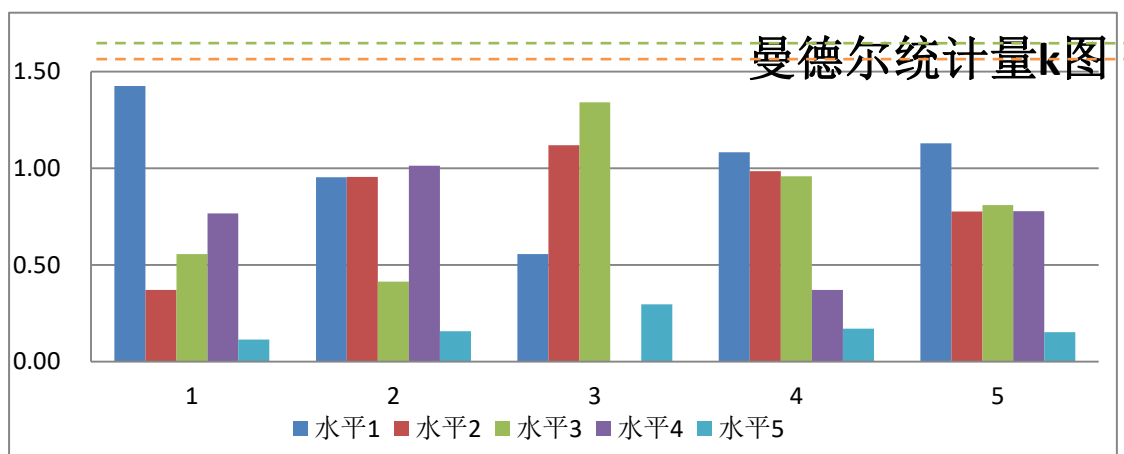


图 14 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 14 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 61。

表 61 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.68	0.30	0.10	0.39	0.43

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5%时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值。

从表 61 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

4) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 62 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
------	---	---	---	---	---

p_j	5	5	5	5	5
s_r^2	0.0004	0.0003	0.0001	0.0001	0.0005
s_{L2}	0.0002	0.0000	0.0001	0.0009	0.0007
s_{R2}	0.0006	0.0003	0.0001	0.0010	0.0012
\hat{m}	0.23	0.19	0.12	0.15	0.42
s_{rj}	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
s_{Rj}	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03

5.2.1.6.1 Os 协作试验结果统计见表 63。

表 63 Os 的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	4
总平均值	0.75	0.85	0.75	0.88	0.68
重复性标准差 (Sr)	0.06	0.05	0.04	0.05	0.02
再现性标准差 (SR)	0.08	0.10	0.05	0.05	0.03
重复性限 (r)	0.18	0.13	0.12	0.14	0.06
再现性限 (R)	0.23	0.29	0.13	0.13	0.10

1) 协作试验 Os 原始数据见表 64, Os 含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 64 协作试验 Os 原始数据 ($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.75	0.80	0.67	0.83	0.89**
	0.71	0.84	0.77	0.91	0.69**
	0.78	0.74	0.72	0.83	0.73**
2	0.91	1.03	0.74	0.88	0.68
	0.77	0.94	0.76	0.83	0.65
	0.77	0.93	0.86	0.95	0.63
3	0.79	0.88	0.79	0.85	0.69
	0.85	0.97	0.75	0.92	0.62
	0.81	0.94	0.74	0.94	0.65

	0.78	0.90	0.82	0.88	0.68
4	0.61	0.76	0.69	0.96	0.71
	0.62	0.68	0.74	0.89	0.70
	0.81	0.79	0.75	0.82	0.72
5	0.71	0.76	0.75	0.86	0.71
	0.70	0.79	0.76	0.89	0.71
	0.70	0.79	0.74	0.85	0.70

注：**表示该数据是离群值，不参与实际计算。

2) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/10⁻⁹)，结果分别见表 65、表 66。

表 65 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	0.75	3	0.80	3	0.72	3	0.86	3	0.77	3
2	0.82	3	0.97	3	0.79	3	0.89	3	0.65	3
3	0.81	4	0.92	4	0.78	4	0.90	4	0.66	4
4	0.68	3	0.74	3	0.73	3	0.89	3	0.71	3
5	0.70	3	0.78	3	0.75	3	0.86	3	0.71	3
平均值	0.75		0.84		0.75		0.88		0.70	

表 66 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.03	3	0.05	3	0.05	3	0.05	3	0.11	3
2	0.08	3	0.05	3	0.07	3	0.06	3	0.03	3
3	0.03	4	0.04	4	0.04	4	0.04	4	0.03	4
4	0.11	3	0.06	3	0.03	3	0.07	3	0.01	3

5	0.00	3	0.02	3	0.01	3	0.03	3	0.01	3
---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---

3) 一致性和离群性的检查

对于表 65 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 67，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 15，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 67 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	-0.09	-0.52	-1.14	-1.36	1.54
2	1.01	1.23	1.16	0.43	-0.94
3	0.88	0.78	0.75	0.96	-0.80
4	-1.22	-1.06	-0.88	0.54	0.29
5	-0.87	-0.71	-0.14	-0.89	0.19

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

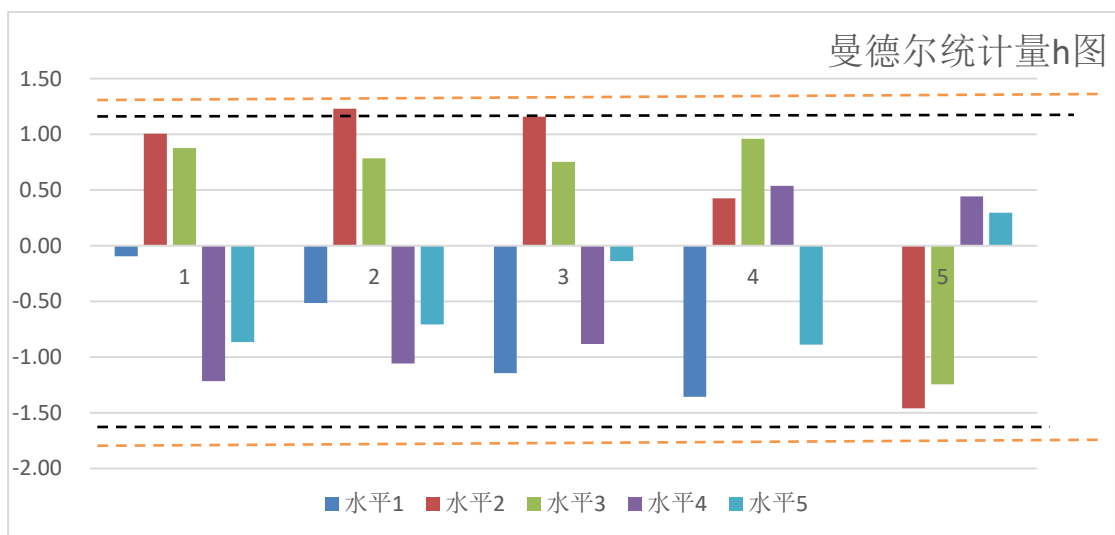


图 15 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 15 曼德尔统计量 h 值，表明数据中无歧离值和离群值。

对于表 66 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 68，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 16，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 68 实验室内一致性检验 kij 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.40	0.84	0.92	0.73	1.61
2	0.93	0.90	1.18	0.93	0.40
3	0.43	0.78	0.74	0.70	0.55
4	1.35	0.96	0.56	1.05	0.15
5	0.04	0.31	0.22	0.38	0.08

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

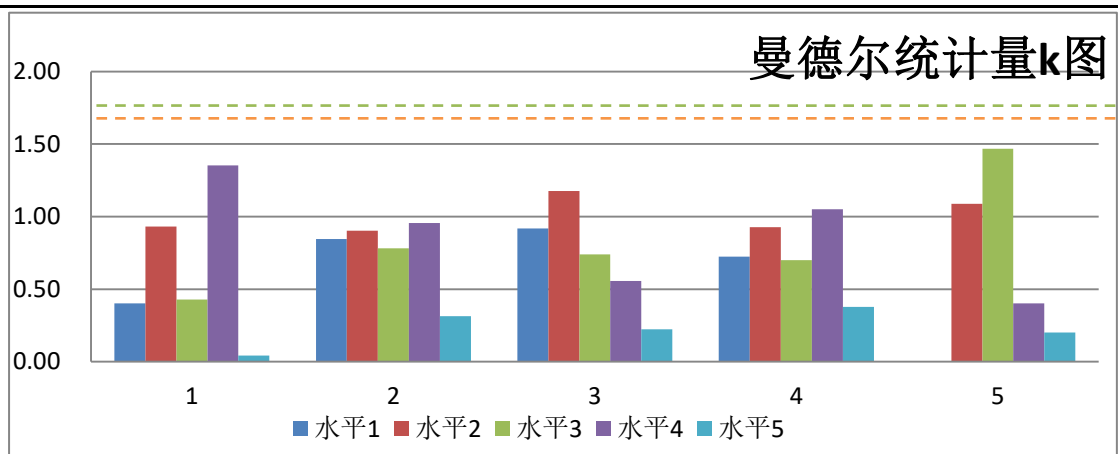


图 16 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 16 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 69。

表 69 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.61	0.30	0.46	0.37	0.86**

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5%时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值。

从表 69 可见，Cochran 法检验表明水平 5 的一个单元可以看作是离群值，该离群值不参与后面计算。

5.2.1.6.2 剔除离群值后单元平均值和标准差的计算结果

1) 单元平均值和标准差的计算结果

将离群值剔除后试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数($w/10^{-9}$)，结果分别见表 70、表 71。

表 70 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	
1	0.75	3	0.796	3	0.72	3	0.86	3		
2	0.82	3	0.97	3	0.79	3	0.89	3	0.65	3
3	0.81	4	0.92	4	0.78	4	0.90	4	0.66	4
4	0.68	3	0.74	3	0.73	3	0.89	3	0.71	3
5	0.70	3	0.78	3	0.75	3	0.86	3	0.71	3
平均值	0.75		0.84		0.75		0.88		0.68	

表 71 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	
1	0.03	3	0.05	3	0.05	3	0.05	3		
2	0.08	3	0.05	3	0.07	3	0.06	3	0.03	3
3	0.03	4	0.04	4	0.04	4	0.04	4	0.03	4
4	0.11	3	0.06	3	0.03	3	0.07	3	0.01	3
5	0.00	3	0.02	3	0.01	3	0.03	3	0.01	3

2) 一致性和离群性的检查

对于表 70 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 72，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 17，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 72 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4	5
1	-0.09	-0.52	-1.14	-1.36	
2	1.01	1.23	1.16	0.43	-1.46
3	0.88	0.78	0.75	0.96	-1.25
4	-1.22	-1.06	-0.88	0.54	0.44
5	-0.87	-0.71	-0.14	-0.89	0.30

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值。

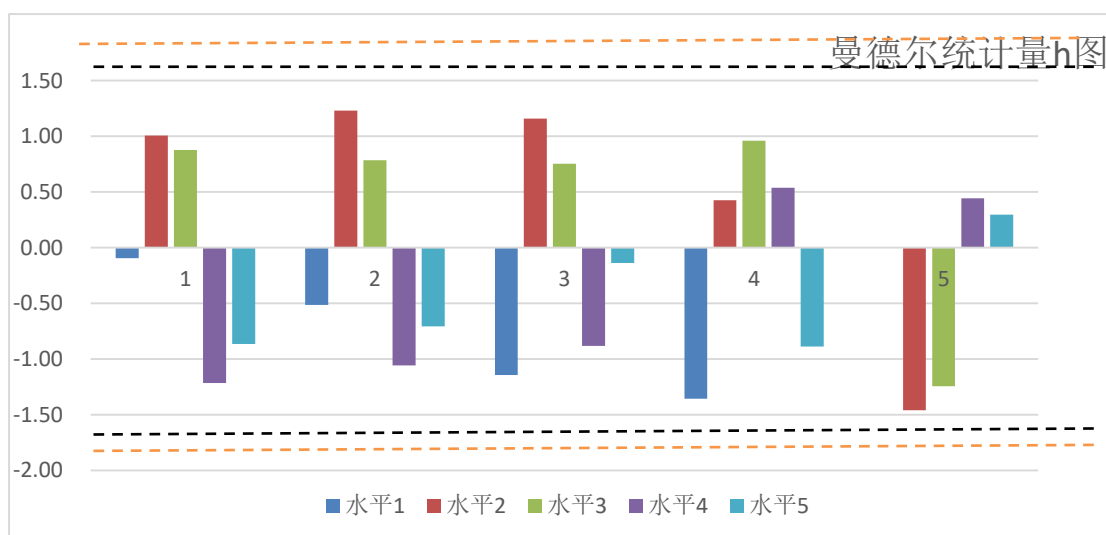


图 17 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 17 曼德尔统计量 h 值，表明水平 5 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值，该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 71 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 73，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 18，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 73 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.40	0.84	0.92	0.73	

2	0.93	0.90	1.18	0.93	1.09
3	0.43	0.78	0.74	0.70	1.47
4	1.35	0.96	0.56	1.05	0.40
5	0.04	0.31	0.22	0.38	0.20

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

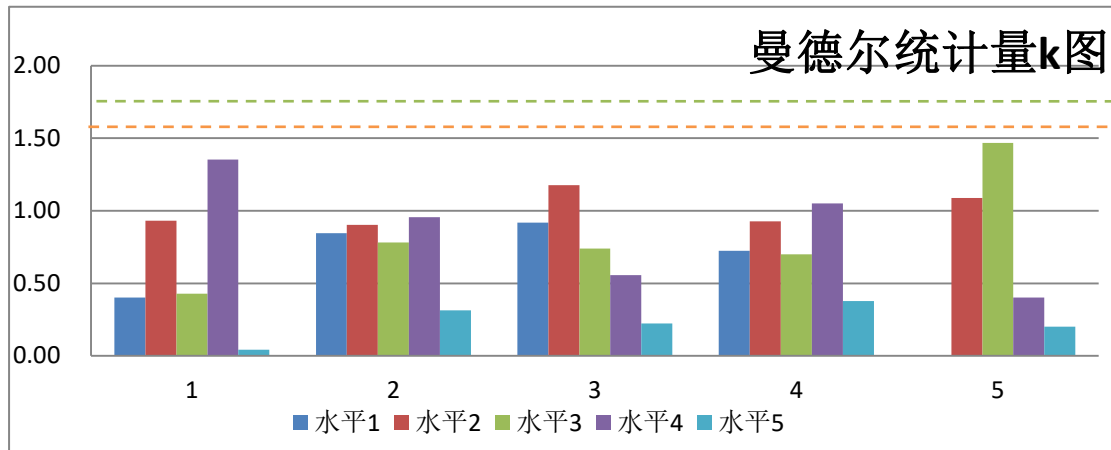


图 18 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 18 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 74。

表 74 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.61	0.30	0.46	0.37	0.39

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5%时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值，**表示该水平为离群值

从表 74 可见，Cochran 法检验表明数据中无歧离值和离群值。

3) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 75 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
p_j	5	5	5	5	4
s_r^2	0.0039	0.0021	0.0019	0.0026	0.0005

s_{L2}	0.0025	0.0087	0.0003	-0.0005	0.0007
s_{R2}	0.0064	0.0108	0.0022	0.0021	0.0012
\hat{m}	0.75	0.85	0.75	0.88	0.68
S_{rj}	0.06	0.05	0.04	0.05	0.02
S_{Rj}	0.08	0.10	0.05	0.05	0.03

5.2.2 精密度与 m 的关系

经线性迭代回归，分别得重复性和再现性的线性回归方程。

表 162 精密度与 m 的函数关系式

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Ru	0.48~65	$r = 0.388 1m - 0.131 8$	$R=0.599 6m+0.207 5$
Pt	1.94~14.77	$r = 0.049 1m + 0.285$	$R=0.052 1m-0.374 4$
Pd	1.34~4.99	$r = 0.168 6m-0.0342$	$R=0.251 7m-0.063 5$
Rh	0.46~1.18	$r = 0.260 5m -0.038 8$	$R=0.254 7m+0.065 5$
Ir	0.15~42	$r = 0.121m + 0.018 8$	$R=0.153 5m+0.033 7$
Os	0.68~0.88	$r = 0.262 1m -0.077 6$	$R=0.414 4m-0.148 1$

注：表中 m 为 n 次测定含量平均值。

六、与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

本标准符合国家现行相关法律、法规、规章和强制性国家标准要求。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

八、废止现行有关标准的建议

本标准不涉及对现行标准的废止。

九、其他应予说明的事项

无。