贵金属合金电镀废水化学分析方法

第1部分：金、银、铂、钯、铱含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

试 验 报 告

XXXX有限公司

**贵金属合金电镀废水化学分析方法**

**第1部分：金、银、铂、钯、铱含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**1 前言**

根据有色行业国家标准委会的安排，山东辰远检测服务有限公司、山东梦金园珠宝首饰有限公司承担国家标准方法《贵金属合金电镀废水化学分析方法 第1部分：金、银、铂、钯、铱含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的起草工作。

本文件拟建立电感耦合等离子体原子发射光谱法，具体方法概述如下：准确移取适量电镀废水，经高氯酸分解有机物后，用新配制的1+1王水溶产物，在盐酸、硝酸介质中，用电感耦合等离子体光谱仪测定贵金属合金电镀废水中金、银、铂、钯、铱各元素的信号强度，按标准曲线计算各元素的含量。

**2 试验部分**

**2.1 工作参数**

安捷伦科技（中国）有限公司的Agilent 5110型等离子体光谱仪，PFA同心气动式雾化器，石英旋流雾化室，一体化矩管，工作参数见表1。

**表1 Agilent 5110型等离子体光谱仪工作条件**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 工作参数 | 设定值 | 工作参数 | 设定值 |
| 功率  冷却气（Ar）  辅助气（Ar）接口  雾化器流速（Ar） | 1200W  12.0L/min  1.0L/min  0.8L/min | 进样泵速  进样冲洗时间  稳定时间  观测位高度  观测方式 | 12rpm  15s  30s  8mm  双向（轴、径） |

**2.2 试验内容**

试验内容详见标准文本。

**3 试验结果与讨论**

**3.1 试样与仪器条件试验**

**3.1.1 试样**

**3.1.1.1 水平样品**

本试验各元素选用了含量在0.0001-0.2mg/mL之间的3个水平样品，其中1#为招金提供有氰金电镀液样品、2#为中金岭南提供有氰银电镀液样品、3#为梦金园提供无氰金电镀液样品；其余4#、5#、6#、7#、8#通过1#样品加标的方式制备；9#、10#、11#、12#、13#通过2#样品加标的方式制备；14#、15#、16#、17#、18#通过3#样品加标方式制备而成。样品中各元素大致含量见表2。

**表2 样品水平**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 元素大致含量mg/mL | | | | |
| Ag | Au | Ir | Pd | Pt |
| 1# | 0.0001 | 0.0100 | 0.0050 | - | - |
| 4# | 0.0050 | 0.0200 | 0.0100 | 0.0050 | 0.0050 |
| 5# | 0.0100 | 0.0250 | 0.0150 | 0.0100 | 0.0100 |
| 6# | 0.0200 | 0.0350 | 0.0250 | 0.0200 | 0.0200 |
| 7# | 0.0400 | 0.0550 | 0.0450 | 0.0400 | 0.0400 |
| 8# | 0.1000 | 0.1200 | 0.1050 | 0.1000 | 0.1000 |
| 2# | 0.2200 | - | 0.0100 | - | - |
| 9# | 0.2300 | 0.0050 | 0.0150 | 0.0050 | 0.0050 |
| 10# | 0.2400 | 0.0100 | 0.2000 | 0.0100 | 0.0100 |
| 11# | 0.2500 | 0.0200 | 0.3000 | 0.0200 | 0.0200 |
| 12# | 0.2600 | 0.0400 | 0.5500 | 0.0400 | 0.0400 |
| 13# | 0.3300 | 0.1000 | 0.1100 | 0.1000 | 0.1000 |
| 3# | 0.0001 | 0.0001 | - | - | 0.0001 |
| 14# | 0.0050 | 0.0050 | 0.0050 | 0.0050 | 0.0050 |
| 15# | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 |
| 16# | 0.0200 | 0.0200 | 0.0200 | 0.0200 | 0.0200 |
| 17# | 0.0400 | 0.0400 | 0.0400 | 0.0400 | 0.0400 |
| 18# | 0.1000 | 0.1000 | 0.1000 | 0.1000 | 0.1000 |

**3.1.1.2 试验样品的配制**

本试验以试验样1#、2#、3#样品为底样，准确移取5mL试验样1#、2#、3#样品，按表3加入不同量的贵金属元素标准溶液，配制成试验样4#、5#、6#、7#、8#、9#、10#、11#、12#、13#、14#、15#、16#、17#、18#。具体加入量见表3。

**表3 试验样品的配制**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 编号 | 试样量 /mL | 加入量/μg | | | | |
| Ag | Au | Ir | Pd | Pt |
| 1# | 5 | / | / | / | / | / |
| 4# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 5# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 6# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 7# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 8# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 2# | 5 | / | / | / | / | / |
| 9# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 10# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 11# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 12# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 13# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 3# | 5 | / | / | / | / | / |
| 14# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 15# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 16# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 17# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 18# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |

**注：“/”代表此元素不需要加入标准。**

**3.1.2 样品组成**

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对试验样进行测定，得到试验样中主要成分含量范围见表4。

**表4 主要成分含量范围**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ag | Au | Ir | Pd | Pt |
| 含量范围mg/mL | 0.0001~0.0150 | 0.0001~0.0150 | 0.0001~0.0150 | 0.0001~0.0150 | 0.0001~0.0150 |

**3.1.3 仪器条件试验**

**3.1.3.1 仪器参数的选择**

对本试验所用仪器的几个重要参数，采用波长校正溶液按仪器使用手册对仪器工作条件进行最佳化选择。综合分析电感耦合等离子体原子发射光谱仪的优化程序，考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液泵速、观测方式等对被测元素强度的影响，选择了本实验所用仪器的最佳测量参数如下表5。

**表5 仪器最佳测量参数**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 工作参数 | 设定值 | 工作参数 | 设定值 |
| 功率  冷却气（Ar）  辅助气（Ar）接口  雾化器流速（Ar） | 1200W  12.0L/min  1.0L/min  0.8L/min | 进样泵速  进样冲洗时间  稳定时间  观测位高度  观测方式 | 12rpm  15s  30s  8mm  双向（轴、径） |

**3.1.3.2 测定稳定性和波长选择**

测量元素波长的选择原则是在避开氧化物等多原子离子干扰的前提下，尽可能选择高丰度的波长，又兼顾到尽量少的元素之间的干扰，最终确定被测元素波长的选择推荐见表6。

**表6 被测元素同位素的选择推荐**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ag | Au | Ir | Pd | Pt |
| 推荐波长  nm | 328.068 | 242.794 | 212.681 | 340.458 | 214.424 |
| 338.289 | 267.594 | 236.804 | 360.955 | 299.796 |

**3.1.3.3检出限和定量下限**

在选定仪器条件下，按照试验步骤（8.5），对随同试样空白溶液连续11次测定，进行各元素的检出限试验，以被测元素浓度标准偏差的3倍作为方法的检出限，标准偏差的10倍为定量下限（以取样量5mL，最小定容体积100.00 mL进行计算），结果见表7。由表中数据可见，各元素的检出限均能满足方法中的浓度范围要求。

**表7 各元素检出限和定量下限**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ag | Au | Ir | Pd | Pt |
| 检出限/mg/mL | 0.0009 | 0.0008 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0006 |
| 定量下限/mg/mL | 0.0032 | 0.0028 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0019 |

**3.1.3.4 标准曲线线性范围**

分别配制不同浓度的各标准溶液，考察工作曲线的线性范围，具体见表8。

**表8 标准曲线线性范围**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 工作曲线 | 曲线线性关系 |
| Ag | 0.00 0.10 0.20 0.50 1.00 2.00 5.00 | 0.99999 |
| Au | 0.00 0.10 0.20 0.50 1.00 2.00 5.00 | 1.00000 |
| Ir | 0.00 0.10 0.20 0.50 1.00 2.00 5.00 | 0.99998 |
| Pd | 0.00 0.10 0.20 0.50 1.00 2.00 5.00 | 1.00000 |
| Pt | 0.00 0.10 0.20 0.50 1.00 2.00 5.00 | 0.99999 |

从表8可以看出，各元素在0.00 mg /L～5 mg /L之间具有良好的线性范围。

**3.2 试样量**

以试验样1#、试验样2#、试验样3#为试样，依次改变试样量，其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表9。

**表9 试样量试验**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/mL | 测定浓度  mg/mL | | | | RSD/% |
| 元素 | 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 1 | Ag | 0.00035 | 0.00038 | 0.00037 | 4.26 |
| 2 | 0.00036 | 0.00032 | 0.00034 | 8.55 |
| 5 | 0.00035 | 0.00034 | 0.00034 | 2.12 |
| 10 | 0.00033 | 0.00037 | 0.00035 | 9.39 |
| 1 | Au | 0.01392 | 0.01446 | 0.01419 | 2.71 |
| 2 | 0.01375 | 0.01323 | 0.01349 | 2.71 |
| 5 | 0.01366 | 0.01403 | 0.01385 | 1.86 |
| 10 | 0.01366 | 0.01382 | 0.01374 | 0.81 |
| 1 | Ir | 0.00684 | 0.00682 | 0.00683 | 0.23 |
| 2 | 0.00616 | 0.00708 | 0.00662 | 9.75 |
| 5 | 0.00626 | 0.00669 | 0.00648 | 4.71 |
| 10 | 0.00664 | 0.00664 | 0.00664 | 0.03 |
| 1 | Pd | 0.00004 | 0.00003 | 0.00003 | 8.92 |
| 2 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 11.89 |
| 5 | 0.00004 | 0.00004 | 0.00004 | 0.73 |
| 10 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 4.74 |
| 1 | Pt | 0.00003 | 0.00002 | 0.00003 | 8.89 |
| 2 | 0.00002 | 0.00003 | 0.00002 | 29.92 |
| 5 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 2.57 |
| 10 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 5.80 |
| 试验样2# | 1 | Ag | 0.22723 | 0.22630 | 0.22676 | 0.29 |
| 2 | 0.22671 | 0.22748 | 0.22710 | 0.24 |
| 5 | 0.22685 | 0.22732 | 0.22708 | 0.15 |
| 10 | 0.22672 | 0.22694 | 0.22683 | 0.07 |
| 1 | Au | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 2.49 |
| 2 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 0.37 |
| 5 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 0.61 |
| 10 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 13.34 |
| 1 | Ir | 0.01118 | 0.01150 | 0.01134 | 2.01 |
| 2 | 0.01166 | 0.01181 | 0.01174 | 0.89 |
| 5 | 0.01189 | 0.01219 | 0.01204 | 1.80 |
| 10 | 0.01223 | 0.01178 | 0.01201 | 2.66 |
| 1 | Pd | 0.00003 | 0.00002 | 0.00002 | 34.93 |
| 2 | 0.00007 | 0.00002 | 0.00004 | 80.16 |
| 5 | 0.00003 | 0.00004 | 0.00004 | 5.18 |
| 10 | 0.00006 | 0.00004 | 0.00005 | 26.83 |
| 1 | Pt | -0.00002 | -0.00011 | -0.00007 | — |
| 2 | -0.00044 | -0.00022 | -0.00033 | — |
| 5 | -0.00004 | -0.00005 | -0.00004 | — |
| 10 | -0.00007 | -0.00014 | -0.00010 | — |
| 试验样3# | 1 | Ag | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.18 |
| 2 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.40 |
| 5 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.40 |
| 10 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.70 |
| 1 | Au | 0.00012 | 0.00012 | 0.00012 | 2.79 |
| 2 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00013 | 2.77 |
| 5 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00012 | 2.08 |
| 10 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00013 | 3.08 |
| 1 | Ir | 0.00004 | 0.00004 | 0.00004 | 3.63 |
| 2 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 4.01 |
| 5 | 0.00004 | 0.00004 | 0.00004 | 2.43 |
| 10 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 3.67 |
| 1 | Pd | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 15.39 |
| 2 | 0.00001 | 0.00000 | 0.00000 | 63.24 |
| 5 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 4.17 |
| 10 | 0.00003 | 0.00001 | 0.00002 | 87.95 |
| 1 | Pt | 0.00004 | 0.00006 | 0.00005 | 27.34 |
| 2 | 0.00009 | 0.00007 | 0.00008 | 17.26 |
| 5 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 5.17 |
| 10 | 0.00005 | 0.00004 | 0.00005 | 12.34 |

从表9可以看出，试样量为1mL～10mL时，测定结果基本一致。由于试样量越大基体盐度越高，仪器干扰越大，取样量太少样品的代表性不够，引起的误差也较大，因此确定本试验的取样量为5mL。

**3.3 试样分解**

注：以下分解试样各种酸的加入量均指第一次的加入量。

**3.3.1 高氯酸加入量**

以试验样1#、试验样2#、试验样3#为试样（测金、银），分别加入2、5、8mL的高氯酸（5.2），其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表10。

**表10 高氯酸加入量试验**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 高氯酸加量/mL | 测定浓度  mg/mL | | | | RSD/% |
| 元素 | 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 2 | Ag | 0.00014 | 0.00018 | 0.00016 | 17.68 |
| 5 | 0.00035 | 0.00034 | 0.00034 | 1.93 |
| 8 | 0.00034 | 0.00034 | 0.00034 | 0.17 |
| 2 | Au | 0.00933 | 0.00945 | 0.00939 | 0.89 |
| 5 | 0.01298 | 0.01262 | 0.01280 | 1.99 |
| 8 | 0.01262 | 0.01284 | 0.01273 | 1.22 |
| 试验样2# | 2 | Ag | 0.15576 | 0.15144 | 0.15360 | 1.99 |
| 5 | 0.22466 | 0.22306 | 0.22386 | 0.51 |
| 8 | 0.22158 | 0.22273 | 0.22215 | 0.37 |
| 2 | Au | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 25.38 |
| 5 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 4.59 |
| 8 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 13.34 |
| 试验样3# | 2 | Ag | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 56.95 |
| 5 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.18 |
| 8 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.40 |
| 2 | Au | 0.00005 | 0.00004 | 0.00005 | 12.34 |
| 5 | 0.00011 | 0.00010 | 0.00011 | 8.81 |
| 8 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00013 | 2.77 |

从表10可以看出，高氯酸加入量在5mL～8mL，测定结果基本一致。高氯酸加入量要使样品分解完全，综合考虑，本试验选择高氯酸加入量为5mL。

**3.3.2 混合酸加入量**

考虑到含氰电镀中在消除氰根的影响时，银遇到少量氯离子时易产生氯化银沉淀，使银结果偏低，同时标准贮存溶液含有盐酸。为确保检测结果的准确及标准溶液各种元素能同时配制在一起，因此本试验选择混合酸1作为溶液介质。

以试验样1#、试验样2#、试验样3#为试样（测金、银），分别加入5、10、15mL的混合酸（5.7），其他按试验步骤（8.5）进行，平行测定两次求平均值，试验结果见表11。

**表11 混合酸加入量试验**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 混合酸加量/mL | 测定浓度  mg/mL | | | | RSD/% |
| 元素 | 测定值1 | 测定值2 | 平均值 |
| 试验样1# | 5 | Ag | 0.00036 | 0.00032 | 0.00034 | 8.55 |
| 10 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00033 | 2.06 |
| 15 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00033 | 2.06 |
| 5 | Au | 0.01392 | 0.01446 | 0.01419 | 2.71 |
| 10 | 0.01375 | 0.01323 | 0.01349 | 2.71 |
| 15 | 0.01366 | 0.01403 | 0.01385 | 1.86 |
| 试验样2# | 5 | Ag | 0.22671 | 0.22748 | 0.22710 | 0.24 |
| 10 | 0.22685 | 0.22732 | 0.22708 | 0.15 |
| 15 | 0.22672 | 0.22694 | 0.22683 | 0.07 |
| 5 | Au | 0.00002 | 0.00003 | 0.00002 | 31.93 |
| 10 | 0.00005 | 0.00006 | 0.00006 | 23.40 |
| 15 | 0.00001 | 0.00002 | 0.00002 | 71.65 |
| 试验样3# | 5 | Ag | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.40 |
| 10 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.40 |
| 15 | 0.00006 | 0.00006 | 0.00006 | 0.70 |
| 5 | Au | 0.00012 | 0.00012 | 0.00012 | 2.79 |
| 10 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00013 | 2.77 |
| 15 | 0.00014 | 0.00013 | 0.00013 | 5.75 |

从表11可以看出，混合酸加入量为5mL～15mL，测定结果基本一致。本试验选择混合酸加入量为10mL。

**3.3.3 试验条件确定**

根据以上内容，为了使试样分解完全，同时减少酸的用量，本试验条件确定见表12。

**表12 试验条件确定（总酸的加入量）**

|  |  |
| --- | --- |
| 试验条件 | 确定量 |
| 高氯酸加入量 | 5mL |
| 混合酸加入量 | 10mL |

**3.4 干扰试验**

**光谱干扰情况及波长选择**

ICP-OES中的光谱干扰有：谱线干扰；谱带系对分析谱线的干扰；连续背景对分析谱线的干扰；杂散光引起的干扰；基体干扰；抑制干扰等。对于谱线干扰，一般选择更换谱线，连续背景干扰一般用仪器自带的扣除背景的方法消除，基体干扰一般用基体匹配或标准加入法，抑制干扰一般用分离或基体匹配。

在ICP-OES测定中，按照被测同元素无干扰、丰度高的原则，选择各待测元素的波长。具体波长选择见表7。

**3.5 精密度**

每个试验样重复测定7份，计算平均值、相对标准偏差。实验结果见表13～15。

**表13 方法精密度实验（试验样1#、4#、5#、6#、7#、8#）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 银（Ag）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 1# | 0.00034 | 0.00035 | 0.00036 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00033 | 0.00034 | 4.08 |
| 4# | 0.00403 | 0.00381 | 0.00397 | 0.00355 | 0.00388 | 0.00377 | 0.00399 | 0.00386 | 4.32 |
| 5# | 0.01011 | 0.00988 | 0.01017 | 0.01018 | 0.01032 | 0.00931 | 0.00926 | 0.00989 | 4.39 |
| 6# | 0.02036 | 0.02034 | 0.02036 | 0.02030 | 0.02037 | 0.02025 | 0.02037 | 0.02033 | 0.22 |
| 7# | 0.04138 | 0.04142 | 0.04186 | 0.04157 | 0.04116 | 0.04255 | 0.04159 | 0.04165 | 1.09 |
| 8# | 0.10160 | 0.10163 | 0.10108 | 0.10132 | 0.10052 | 0.10116 | 0.10172 | 0.10129 | 0.41 |
| 检测元素 | 金（Au）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 1# | 0.01392 | 0.01446 | 0.01375 | 0.01323 | 0.01366 | 0.01403 | 0.01366 | 0.01382 | 2.75 |
| 4# | 0.01797 | 0.01874 | 0.01808 | 0.01817 | 0.01727 | 0.01849 | 0.01815 | 0.01812 | 2.53 |
| 5# | 0.02403 | 0.02309 | 0.02495 | 0.02713 | 0.02438 | 0.02346 | 0.02518 | 0.02460 | 5.46 |
| 6# | 0.03657 | 0.03582 | 0.03603 | 0.03629 | 0.03797 | 0.03531 | 0.03540 | 0.03620 | 2.49 |
| 7# | 0.05722 | 0.05577 | 0.05608 | 0.05500 | 0.05660 | 0.05493 | 0.05619 | 0.05597 | 1.47 |
| 8# | 0.12167 | 0.11713 | 0.12213 | 0.11535 | 0.11833 | 0.11483 | 0.11642 | 0.11798 | 2.47 |
| 检测元素 | 铱（Ir）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 1# | 0.00684 | 0.00682 | 0.00616 | 0.00708 | 0.00626 | 0.00669 | 0.00664 | 0.00664 | 4.90 |
| 4# | 0.01034 | 0.01031 | 0.01039 | 0.01061 | 0.01011 | 0.01032 | 0.01073 | 0.01040 | 2.00 |
| 5# | 0.01616 | 0.01654 | 0.01546 | 0.01611 | 0.01659 | 0.01634 | 0.01667 | 0.01627 | 2.56 |
| 6# | 0.02686 | 0.02720 | 0.02621 | 0.02688 | 0.02620 | 0.02666 | 0.02661 | 0.02666 | 1.36 |
| 7# | 0.04668 | 0.04742 | 0.04750 | 0.04666 | 0.04683 | 0.04807 | 0.04774 | 0.04727 | 1.17 |
| 8# | 0.10065 | 0.10312 | 0.10044 | 0.10048 | 0.09841 | 0.09916 | 0.10105 | 0.10047 | 1.48 |
| 检测元素 | 钯（Pd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 1# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 4# | 0.00393 | 0.00431 | 0.00390 | 0.00405 | 0.00384 | 0.00416 | 0.00435 | 0.00408 | 4.94 |
| 5# | 0.01005 | 0.00983 | 0.01011 | 0.00991 | 0.00986 | 0.00995 | 0.01022 | 0.00999 | 1.44 |
| 6# | 0.02006 | 0.02025 | 0.02086 | 0.01954 | 0.02015 | 0.02016 | 0.02051 | 0.02022 | 2.01 |
| 7# | 0.03902 | 0.04213 | 0.04025 | 0.04136 | 0.03855 | 0.04129 | 0.04018 | 0.04040 | 3.21 |
| 8# | 0.09841 | 0.10590 | 0.10205 | 0.09834 | 0.09519 | 0.11340 | 0.09961 | 0.10184 | 5.99 |
| 检测元素 | 铂（Pt）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 1# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 4# | 0.00404 | 0.00407 | 0.00382 | 0.00413 | 0.00413 | 0.00406 | 0.00425 | 0.00407 | 3.17 |
| 5# | 0.00994 | 0.00953 | 0.01010 | 0.01044 | 0.01009 | 0.01008 | 0.01009 | 0.01004 | 2.71 |
| 6# | 0.02125 | 0.02062 | 0.02032 | 0.02044 | 0.01904 | 0.01994 | 0.01973 | 0.02019 | 3.49 |
| 7# | 0.03874 | 0.04157 | 0.04173 | 0.04110 | 0.04219 | 0.03832 | 0.04139 | 0.04072 | 3.77 |
| 8# | 0.10002 | 0.10360 | 0.09905 | 0.10002 | 0.10148 | 0.10085 | 0.10014 | 0.10074 | 1.46 |

**表14 方法精密度实验（试验样2#、9#、10#、11#、12#、13#）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 银（Ag）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 2# | 0.22723 | 0.22630 | 0.22671 | 0.22748 | 0.22685 | 0.22732 | 0.22672 | 0.22694 | 0.18 |
| 9# | 0.23082 | 0.23112 | 0.23136 | 0.23088 | 0.23049 | 0.23053 | 0.23062 | 0.23083 | 0.14 |
| 10# | 0.23775 | 0.23641 | 0.23707 | 0.23745 | 0.23782 | 0.23642 | 0.23794 | 0.23726 | 0.27 |
| 11# | 0.24628 | 0.24775 | 0.24641 | 0.24707 | 0.24745 | 0.24782 | 0.24642 | 0.24703 | 0.27 |
| 12# | 0.26269 | 0.26109 | 0.26269 | 0.26559 | 0.26514 | 0.26806 | 0.26655 | 0.26455 | 0.93 |
| 13# | 0.32689 | 0.32671 | 0.32608 | 0.32723 | 0.32773 | 0.32712 | 0.32690 | 0.32695 | 0.15 |
| 检测元素 | 金（Au）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 2# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 9# | 0.00383 | 0.00382 | 0.00385 | 0.00391 | 0.00395 | 0.00387 | 0.00384 | 0.00387 | 1.20 |
| 10# | 0.00925 | 0.00922 | 0.00928 | 0.00922 | 0.00926 | 0.00911 | 0.00932 | 0.00924 | 0.71 |
| 11# | 0.01821 | 0.01816 | 0.01837 | 0.01815 | 0.01855 | 0.01824 | 0.01854 | 0.01832 | 0.93 |
| 12# | 0.03701 | 0.03707 | 0.03718 | 0.03710 | 0.03710 | 0.03716 | 0.03691 | 0.03708 | 0.25 |
| 13# | 0.09899 | 0.09895 | 0.09980 | 0.09975 | 0.09980 | 0.09987 | 0.10051 | 0.09967 | 0.54 |
| 检测元素 | 铱（Ir）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 2# | 0.01118 | 0.01150 | 0.01166 | 0.01181 | 0.01189 | 0.01219 | 0.01223 | 0.01178 | 3.19 |
| 9# | 0.01599 | 0.01597 | 0.01601 | 0.01609 | 0.01607 | 0.01608 | 0.01607 | 0.01604 | 0.31 |
| 10# | 0.02104 | 0.02112 | 0.02126 | 0.02132 | 0.02133 | 0.02137 | 0.02126 | 0.02124 | 0.56 |
| 11# | 0.03197 | 0.03195 | 0.03203 | 0.03193 | 0.03219 | 0.03214 | 0.03242 | 0.03209 | 0.54 |
| 12# | 0.05332 | 0.05324 | 0.05316 | 0.05381 | 0.05366 | 0.05415 | 0.05410 | 0.05363 | 0.76 |
| 13# | 0.11486 | 0.11468 | 0.11421 | 0.11512 | 0.11488 | 0.11482 | 0.11573 | 0.11490 | 0.40 |
| 检测元素 | 钯（Pd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 2# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 9# | 0.00422 | 0.00417 | 0.00416 | 0.00421 | 0.00421 | 0.00423 | 0.00422 | 0.00420 | 0.64 |
| 10# | 0.01039 | 0.01035 | 0.01035 | 0.01034 | 0.01039 | 0.01038 | 0.01044 | 0.01038 | 0.32 |
| 11# | 0.02043 | 0.02043 | 0.02042 | 0.02048 | 0.02057 | 0.02048 | 0.02077 | 0.02051 | 0.61 |
| 12# | 0.04035 | 0.04039 | 0.04079 | 0.04081 | 0.04089 | 0.04132 | 0.04118 | 0.04082 | 0.89 |
| 13# | 0.09964 | 0.09943 | 0.10014 | 0.09994 | 0.10042 | 0.10035 | 0.10033 | 0.10004 | 0.38 |
| 检测元素 | 铂（Pt）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 2# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 9# | 0.00398 | 0.00439 | 0.00430 | 0.00421 | 0.00404 | 0.00405 | 0.00381 | 0.00411 | 4.86 |
| 10# | 0.00996 | 0.00986 | 0.00997 | 0.01002 | 0.01010 | 0.01027 | 0.01020 | 0.01006 | 1.44 |
| 11# | 0.02022 | 0.02011 | 0.02021 | 0.02013 | 0.02016 | 0.02014 | 0.02014 | 0.02016 | 0.21 |
| 12# | 0.04093 | 0.04079 | 0.04114 | 0.04104 | 0.04136 | 0.04184 | 0.04146 | 0.04122 | 0.87 |
| 13# | 0.09941 | 0.09994 | 0.09930 | 0.10007 | 0.09971 | 0.10007 | 0.10026 | 0.09983 | 0.36 |

**表15 方法精密度实验（试验样3#、14#、15#、16#、17#、18#）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 银（Ag）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 14# | 0.00411 | 0.00411 | 0.00411 | 0.00412 | 0.00413 | 0.00409 | 0.00411 | 0.00411 | 0.27 |
| 15# | 0.01026 | 0.01026 | 0.01029 | 0.01031 | 0.01034 | 0.01028 | 0.01031 | 0.01029 | 0.29 |
| 16# | 0.02048 | 0.02041 | 0.02044 | 0.02039 | 0.02055 | 0.02047 | 0.02046 | 0.02046 | 0.25 |
| 17# | 0.03972 | 0.03985 | 0.03964 | 0.03977 | 0.03964 | 0.03992 | 0.04009 | 0.03980 | 0.41 |
| 18# | 0.09908 | 0.09900 | 0.09916 | 0.09936 | 0.09913 | 0.09911 | 0.09923 | 0.09915 | 0.12 |
| 检测元素 | 金（Au）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 3# | 0.00012 | 0.00012 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00013 | 0.0001246 | 5.19 |
| 14# | 0.00408 | 0.00403 | 0.00410 | 0.00407 | 0.00415 | 0.00414 | 0.00410 | 0.0040975 | 1.02 |
| 15# | 0.01051 | 0.01045 | 0.01048 | 0.01062 | 0.01052 | 0.01067 | 0.01052 | 0.0105389 | 0.75 |
| 16# | 0.02069 | 0.02054 | 0.02069 | 0.02062 | 0.02076 | 0.02064 | 0.02069 | 0.020661 | 0.34 |
| 17# | 0.04124 | 0.04161 | 0.04128 | 0.04128 | 0.04128 | 0.04161 | 0.04182 | 0.0414461 | 0.55 |
| 18# | 0.10099 | 0.10048 | 0.10121 | 0.10137 | 0.10155 | 0.10147 | 0.10150 | 0.1012225 | 0.38 |
| 检测元素 | 铱（Ir）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 14# | 0.00396 | 0.00399 | 0.00380 | 0.00402 | 0.00387 | 0.00400 | 0.00396 | 0.0039433 | 2.03 |
| 15# | 0.01006 | 0.01009 | 0.01019 | 0.01010 | 0.01020 | 0.01010 | 0.01017 | 0.010129 | 0.53 |
| 16# | 0.01982 | 0.01975 | 0.01990 | 0.01982 | 0.02012 | 0.01976 | 0.01986 | 0.0198634 | 0.64 |
| 17# | 0.04189 | 0.04160 | 0.04168 | 0.04182 | 0.04159 | 0.04164 | 0.04184 | 0.0417228 | 0.29 |
| 18# | 0.10100 | 0.10093 | 0.10051 | 0.10088 | 0.10087 | 0.10088 | 0.10088 | 0.100849 | 0.15 |
| 检测元素 | 钯（Pd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 14# | 0.00409 | 0.00409 | 0.00409 | 0.00407 | 0.00410 | 0.00406 | 0.00407 | 0.0040803 | 0.36 |
| 15# | 0.01002 | 0.01005 | 0.01006 | 0.01008 | 0.01007 | 0.01004 | 0.01003 | 0.0100505 | 0.20 |
| 16# | 0.02046 | 0.02033 | 0.02050 | 0.02049 | 0.02055 | 0.02049 | 0.02047 | 0.02047 | 0.34 |
| 17# | 0.04164 | 0.04150 | 0.04186 | 0.04164 | 0.04167 | 0.04184 | 0.04212 | 0.041752 | 0.49 |
| 18# | 0.10094 | 0.10129 | 0.10117 | 0.10129 | 0.10126 | 0.10140 | 0.10142 | 0.1012544 | 0.16 |
| 检测元素 | 铂（Pt）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | STD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 14# | 0.00404 | 0.00416 | 0.00399 | 0.00392 | 0.00382 | 0.00414 | 0.00384 | 0.0039858 | 3.42 |
| 15# | 0.01000 | 0.00988 | 0.00995 | 0.01004 | 0.00989 | 0.00995 | 0.00985 | 0.0099354 | 0.68 |
| 16# | 0.01999 | 0.01995 | 0.02007 | 0.02010 | 0.01996 | 0.02003 | 0.02024 | 0.0200492 | 0.50 |
| 17# | 0.04059 | 0.03996 | 0.04037 | 0.04084 | 0.04071 | 0.04058 | 0.04056 | 0.0405156 | 0.71 |
| 18# | 0.09970 | 0.09948 | 0.09965 | 0.10006 | 0.10030 | 0.10031 | 0.10043 | 0.0999896 | 0.38 |

从表13～15表可以看到，试验样的精密度良好。

**4 结论与其他**

本方法采用HClO4-王水（1+1）分解样品，测量结果的准确度和精密度均符合测量要求，测量效果良好。可作为推荐性国家标准方法。