贵金属合金电镀废水化学分析方法

第2部分：锌、锰、铬、镉、铅、铁、铝、镍、铜、铍含量的测定

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2部分：锌、锰、铬、镉、铅、铁、铝、镍、铜、铍含量的测定**

**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2部分：锌、锰、铬、镉、铅、铁、铝、镍、铜、铍含量的测定 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王水溶解，在盐酸、硝酸介质中，用电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金电镀废水中锌、锰、铬、镉、铅、铁、铝、镍、铜、铍各元素的信号强度，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 | | | | | | | | | |
| Al | Be | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| 1# | 0.0005 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0002 | 0.065 | 0.0001 | 0.0001 | 0.006 | 0.0001 | 0.01 |
| 4# | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.070 | 0.004 | 0.004 | 0.010 | 0.005 | 0.020 |
| 5# | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.075 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.025 |
| 6# | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.085 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.035 |
| 7# | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.105 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.055 |
| 8# | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.165 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.120 |
| 2# | 0.002 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.05 | 0.005 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 |
| 9# | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.05 | 0.009 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| 10# | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.05 | 0.015 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 11# | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.07 | 0.025 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 |
| 12# | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.09 | 0.045 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 |
| 13# | 0.110 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.15 | 0.1 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |
| 3# | 0.0004 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0004 |
| 14# | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| 15# | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 16# | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 |
| 17# | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 |
| 18# | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |

**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 | | | | | | | | | |
| Al | Be | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | |
| 1# | 5 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | |
| 4# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 5# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| 6# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 7# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| 8# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | |
| 2# | 5 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | |
| 9# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 10# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| 11# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 12# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| 13# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | |
| 3# | 5 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | |
| 14# | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 15# | 5 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| 16# | 5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 17# | 5 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| 18# | 5 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 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 | Al | Be | Cd | Cr | Cu |
| 含量范围mg/mL | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 |
| 元素 | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| 含量范围mg/mL | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 | 0.0001~0.0100 |

**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 | Al | Be | Cd | Cr | Cu |
| 推荐波长  nm | 309.271 | 313.041 | 226.502 | 283.565 | 327.393 |
| 元素 | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| 推荐波长  nm | 259.937 | 257.606 | 231.605 | 220.352 | 213.855 |

**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 | Al | Be | Cd | Cr | Cu |
| 检出限/mg/mL | 0.0051 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0010 |
| 定量下限/ mg/mL | 0.0169 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0031 | 0.0035 |
| 元素 | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| 检出限/mg/mL | 0.0086 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0025 | 0.0014 |
| 定量下限/ mg/mL | 0.0287 | 0.0015 | 0.0007 | 0.0083 | 0.0046 |

**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 |
| Al | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99998 |
| Be | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99999 |
| Cd | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99998 |
| Cr | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99997 |
| Cu | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99997 |
| Fe | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99997 |
| Mn | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99996 |
| Ni | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99996 |
| Pb | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 5.00 | 0.99995 |
| Zn | 0.00 0.04 0.10 0.50 1.00 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 | Al | 0.00032 | 0.00033 | 0.00032 | 1.75 |
| 2 | 0.00031 | 0.00034 | 0.00033 | 5.12 |
| 5 | 0.00035 | 0.00034 | 0.00034 | 3.16 |
| 10 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00032 | 3.08 |
| 1 | Be | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 28.28 |
| 2 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 12.86 |
| 5 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 15.71 |
| 10 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 13.69 |
| 1 | Cd | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 1.13 |
| 2 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.07 |
| 5 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00015 | 1.95 |
| 10 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.45 |
| 1 | Cr | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 2.67 |
| 2 | 0.00015 | 0.00014 | 0.00015 | 3.97 |
| 5 | 0.00016 | 0.00015 | 0.00016 | 2.26 |
| 10 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.27 |
| 1 | Cu | 0.06593 | 0.06415 | 0.06504 | 1.93 |
| 2 | 0.06428 | 0.06429 | 0.06429 | 0.01 |
| 5 | 0.06414 | 0.06438 | 0.06426 | 0.26 |
| 10 | 0.06429 | 0.06450 | 0.06439 | 0.22 |
| 1 | Fe | 0.00005 | — | 0.00005 | 70.71 |
| 2 | — | — | — | — |
| 5 | 0.00003 | 0.00011 | 0.00007 | 73.86 |
| 10 | — | 0.00000 | — | — |
| 1 | Mn | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 3.63 |
| 2 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 29.71 |
| 5 | 0.00001 | 0.00002 | 0.00001 | 57.62 |
| 10 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 27.25 |
| 1 | Ni | 0.00558 | 0.00563 | 0.00561 | 0.73 |
| 2 | 0.00560 | 0.00559 | 0.00560 | 0.17 |
| 5 | 0.00567 | 0.00567 | 0.00567 | 0.07 |
| 10 | 0.00563 | 0.00562 | 0.00562 | 0.02 |
| 1 | Pb | 0.00094 | 0.00090 | 0.00092 | 2.85 |
| 2 | 0.00095 | 0.00092 | 0.00094 | 1.90 |
| 5 | 0.00092 | 0.00093 | 0.00093 | 0.31 |
| 10 | 0.00093 | 0.00091 | 0.00092 | 1.46 |
| 1 | Zn | 0.01416 | 0.01429 | 0.01423 | 0.64 |
| 2 | 0.01422 | 0.01428 | 0.01425 | 0.30 |
| 5 | 0.01424 | 0.01435 | 0.01430 | 0.55 |
| 10 | 0.01422 | 0.01425 | 0.01423 | 0.17 |
| 试验样2# | 1 | Al | 0.00222 | 0.00198 | 0.00210 | 8.10 |
| 2 | 0.00220 | 0.00213 | 0.00217 | 2.16 |
| 5 | 0.00208 | 0.00205 | 0.00207 | 0.92 |
| 10 | 0.00202 | 0.00210 | 0.00206 | 2.77 |
| 1 | Be | — | — | — | — |
| 2 | — | — | — | — |
| 5 | — | — | — | — |
| 10 | — | — | — | — |
| 1 | Cd | 0.00003 | 0.00002 | 0.00003 | 6.58 |
| 2 | 0.00003 | 0.00002 | 0.00002 | 34.33 |
| 5 | 0.00002 | 0.00004 | 0.00003 | 56.46 |
| 10 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 18.97 |
| 1 | Cr | 0.00099 | 0.00094 | 0.00097 | 4.00 |
| 2 | 0.00100 | 0.00098 | 0.00099 | 1.61 |
| 5 | 0.00099 | 0.00097 | 0.00098 | 1.49 |
| 10 | 0.00094 | 0.00097 | 0.00096 | 2.23 |
| 1 | Cu | 0.04402 | 0.04731 | 0.04566 | 5.09 |
| 2 | 0.04707 | 0.04666 | 0.04686 | 0.62 |
| 5 | 0.04536 | 0.04640 | 0.04588 | 1.60 |
| 10 | 0.04594 | 0.04477 | 0.04536 | 1.82 |
| 1 | Fe | 0.00481 | 0.00450 | 0.00465 | 4.67 |
| 2 | 0.00477 | 0.00469 | 0.00473 | 1.26 |
| 5 | 0.00466 | 0.00459 | 0.00463 | 1.07 |
| 10 | 0.00454 | 0.00465 | 0.00460 | 1.69 |
| 1 | Mn | 0.00020 | 0.00022 | 0.00021 | 7.77 |
| 2 | 0.00020 | 0.00022 | 0.00021 | 5.17 |
| 5 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00021 | 0.07 |
| 10 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00021 | 1.42 |
| 1 | Ni | 0.00094 | 0.00092 | 0.00093 | 1.75 |
| 2 | 0.00097 | 0.00096 | 0.00097 | 0.79 |
| 5 | 0.00093 | 0.00093 | 0.00093 | 0.17 |
| 10 | 0.00087 | 0.00093 | 0.00090 | 4.54 |
| 1 | Pb | 0.00028 | 0.00049 | 0.00039 | 39.57 |
| 2 | 0.00029 | 0.00060 | 0.00044 | 49.71 |
| 5 | 0.00050 | 0.00042 | 0.00046 | 12.91 |
| 10 | 0.00040 | 0.00021 | 0.00030 | 44.76 |
| 1 | Zn | 0.00068 | 0.00061 | 0.00065 | 8.07 |
| 2 | 0.00067 | 0.00066 | 0.00066 | 1.09 |
| 5 | 0.00064 | 0.00063 | 0.00063 | 1.58 |
| 10 | 0.00063 | 0.00064 | 0.00064 | 1.80 |
| 试验样3# | 1 | Al | 0.00044 | 0.00043 | 0.00043 | 0.79 |
| 2 | 0.00050 | 0.00043 | 0.00047 | 10.67 |
| 5 | 0.00043 | 0.00045 | 0.00044 | 2.67 |
| 10 | 0.00043 | 0.00044 | 0.00043 | 2.97 |
| 1 | Be | — | — | — | — |
| 2 | — | — | — | — |
| 5 | — | — | — | — |
| 10 | — | — | — | — |
| 1 | Cd | 0.00001 | 0.00002 | 0.00002 | 30.67 |
| 2 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 18.00 |
| 5 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 22.10 |
| 10 | 0.00000 | 0.00001 | 0.00001 | 115.37 |
| 1 | Cr | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 1.96 |
| 2 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 2.27 |
| 5 | 0.00002 | 0.00003 | 0.00003 | 30.97 |
| 10 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 5.57 |
| 1 | Cu | 0.00012 | 0.00013 | 0.00012 | 4.82 |
| 2 | 0.00012 | 0.00013 | 0.00013 | 1.35 |
| 5 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00012 | 1.96 |
| 10 | 0.00012 | 0.00012 | 0.00012 | 1.03 |
| 1 | Fe | 0.00109 | 0.00109 | 0.00109 | 0.32 |
| 2 | 0.00107 | 0.00108 | 0.00107 | 0.27 |
| 5 | 0.00108 | 0.00109 | 0.00108 | 0.23 |
| 10 | 0.00106 | 0.00108 | 0.00107 | 1.00 |
| 1 | Mn | 0.00002 | 0.00003 | 0.00002 | 26.33 |
| 2 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00002 | 0.58 |
| 5 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 13.40 |
| 10 | 0.00003 | 0.00003 | 0.00003 | 12.84 |
| 1 | Ni | 0.00004 | 0.00004 | 0.00004 | 5.48 |
| 2 | 0.00004 | 0.00004 | 0.00004 | 13.85 |
| 5 | 0.00004 | 0.00005 | 0.00004 | 9.61 |
| 10 | 0.00005 | 0.00004 | 0.00005 | 12.76 |
| 1 | Pb | 0.00003 | — | 0.00003 | 70.71 |
| 2 | — | 0.00002 | 0.00002 | 70.71 |
| 5 | 0.00005 | — | 0.00005 | 70.71 |
| 10 | 0.00001 | — | 0.00001 | 70.71 |
| 1 | Zn | 0.00038 | 0.00036 | 0.00037 | 3.38 |
| 2 | 0.00036 | 0.00037 | 0.00037 | 2.89 |
| 5 | 0.00037 | 0.00037 | 0.00037 | 0.15 |
| 10 | 0.00036 | 0.00037 | 0.00037 | 0.78 |

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（测铜、铝、铁），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 | Al | 0.00202 | 0.00192 | 0.00197 | 3.59 |
| 5 | 0.00200 | 0.00196 | 0.00198 | 1.43 |
| 8 | 0.00198 | 0.00188 | 0.00193 | 3.66 |
| 2 | Cu | 0.04710 | 0.04748 | 0.04729 | 0.57 |
| 5 | 0.04710 | 0.04706 | 0.04708 | 0.06 |
| 8 | 0.04738 | 0.04668 | 0.04703 | 1.05 |
| 2 | Fe | 0.00444 | 0.00426 | 0.00435 | 2.93 |
| 5 | 0.00446 | 0.00418 | 0.00432 | 4.58 |
| 8 | 0.00422 | 0.00448 | 0.00435 | 4.23 |
| 试验样2# | 2 | Al | 0.00038 | 0.00034 | 0.00036 | 7.86 |
| 5 | 0.00032 | 0.00028 | 0.00030 | 9.43 |
| 8 | 0.00036 | 0.00026 | 0.00031 | 22.81 |
| 2 | Cu | 0.06462 | 0.06684 | 0.06573 | 2.39 |
| 5 | 0.06482 | 0.06548 | 0.06515 | 0.72 |
| 8 | 0.06268 | 0.06530 | 0.06399 | 2.90 |
| 2 | Fe | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 5 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 8 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 试验样3# | 2 | Al | 0.00040 | 0.00036 | 0.00038 | 7.44 |
| 5 | 0.00042 | 0.00038 | 0.00040 | 7.07 |
| 8 | 0.00048 | 0.00032 | 0.00040 | 28.28 |
| 2 | Cu | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 5 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 8 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — | — |
| 2 | Fe | 0.00130 | 0.00120 | 0.00125 | 5.66 |
| 5 | 0.00110 | 0.00114 | 0.00112 | 2.53 |
| 8 | 0.00096 | 0.00102 | 0.00099 | 4.29 |

从表10可以看出，高氯酸加入量在5mL～8mL，测定结果基本一致。加入的酸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 | Al | 0.00257 | 0.00232 | 0.00245 | 7.23 |
| 10 | 0.00296 | 0.00278 | 0.00287 | 4.54 |
| 15 | 0.00161 | 0.00179 | 0.00170 | 7.49 |
| 5 | Cu | 0.04134 | 0.04490 | 0.04312 | 5.84 |
| 10 | 0.04517 | 0.04506 | 0.04512 | 0.17 |
| 15 | 0.04500 | 0.04547 | 0.04524 | 0.73 |
| 5 | Fe | 0.00494 | 0.00486 | 0.00490 | 1.15 |
| 10 | 0.00489 | 0.00487 | 0.00488 | 0.29 |
| 15 | 0.00430 | 0.00492 | 0.00461 | 9.51 |
| 试验样2# | 5 | Al | 0.00012 | 0.00015 | 0.00014 | 14.35 |
| 10 | 0.00040 | 0.00042 | 0.00041 | 3.45 |
| 15 | 0.00036 | 0.00026 | 0.00031 | 22.81 |
| 5 | Cu | 0.07085 | 0.05927 | 0.06506 | 12.59 |
| 10 | 0.07039 | 0.06935 | 0.06987 | 1.05 |
| 15 | 0.06914 | 0.06712 | 0.06813 | 2.10 |
| 5 | Fe | 0.00087 | 0.00079 | 0.00083 | 6.73 |
| 10 | 0.00085 | 0.00095 | 0.00090 | 7.61 |
| 15 | 0.00079 | 0.00075 | 0.00077 | 3.85 |
| 试验样3# | 5 | Al | 0.00020 | 0.00032 | 0.00026 | 34.53 |
| 10 | 0.00033 | 0.00029 | 0.00031 | 8.24 |
| 15 | 0.00028 | 0.00030 | 0.00029 | 4.11 |
| 5 | Cu | 0.00033 | 0.00026 | 0.00029 | 18.76 |
| 10 | 0.00037 | 0.00029 | 0.00033 | 17.09 |
| 15 | 0.00026 | 0.00028 | 0.00027 | 7.06 |
| 5 | Fe | 0.00218 | 0.00255 | 0.00237 | 11.06 |
| 10 | 0.00282 | 0.00293 | 0.00288 | 2.71 |
| 15 | 0.00235 | 0.00258 | 0.00247 | 6.60 |

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，基体干扰一般基体匹配或标准加入法，抑制干扰一般是分离或基体匹配。

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 | 铝（Al）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.00032 | 0.00031 | 0.00035 | 0.00032 | 0.00033 | 0.00034 | 0.00034 | 0.00033 | 4.18 |
| 4# | 0.00417 | 0.00433 | 0.00431 | 0.00429 | 0.00436 | 0.00431 | 0.00431 | 0.00430 | 1.39 |
| 5# | 0.01107 | 0.01103 | 0.01104 | 0.01109 | 0.01114 | 0.00977 | 0.01035 | 0.01078 | 4.85 |
| 6# | 0.02037 | 0.02045 | 0.02047 | 0.02043 | 0.02052 | 0.02067 | 0.02063 | 0.02051 | 0.53 |
| 7# | 0.04213 | 0.04209 | 0.04215 | 0.04220 | 0.04181 | 0.04197 | 0.04215 | 0.04207 | 0.33 |
| 8# | 0.10241 | 0.10251 | 0.10252 | 0.10174 | 0.10272 | 0.10279 | 0.10383 | 0.10265 | 0.61 |
| 检测元素 | 铍（Be）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | #VALUE! |
| 4# | 0.00423 | 0.00424 | 0.00422 | 0.00422 | 0.00422 | 0.00424 | 0.00422 | 0.00423 | 0.23 |
| 5# | 0.01078 | 0.01076 | 0.01079 | 0.01081 | 0.01080 | 0.00954 | 0.00935 | 0.01040 | 6.32 |
| 6# | 0.02123 | 0.02120 | 0.02135 | 0.02125 | 0.02129 | 0.02141 | 0.02138 | 0.02130 | 0.38 |
| 7# | 0.04170 | 0.04187 | 0.04160 | 0.04199 | 0.04159 | 0.04180 | 0.04216 | 0.04182 | 0.50 |
| 8# | 0.09800 | 0.09802 | 0.09841 | 0.09864 | 0.09925 | 0.09932 | 0.09938 | 0.09872 | 0.61 |
| 检测元素 | 镉（Cd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00014 | 1.46 |
| 4# | 0.00400 | 0.00397 | 0.00400 | 0.00399 | 0.00401 | 0.00403 | 0.00398 | 0.00400 | 0.43 |
| 5# | 0.01059 | 0.01060 | 0.01054 | 0.01059 | 0.01062 | 0.01062 | 0.01055 | 0.01059 | 0.31 |
| 6# | 0.02082 | 0.02082 | 0.02088 | 0.02075 | 0.02084 | 0.02097 | 0.02096 | 0.02086 | 0.38 |
| 7# | 0.04092 | 0.04127 | 0.04118 | 0.04122 | 0.04087 | 0.04099 | 0.04135 | 0.04112 | 0.45 |
| 8# | 0.10249 | 0.10372 | 0.10317 | 0.10303 | 0.10383 | 0.10418 | 0.10442 | 0.10355 | 0.66 |
| 检测元素 | 铬（Cr）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.00015 | 0.00015 | 0.00016 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00015 | — |
| 4# | 0.09249 | 0.09391 | 0.09444 | 0.09527 | 0.09531 | 0.09288 | 0.09379 | 0.09401 | 1.16 |
| 5# | 0.01002 | 0.01003 | 0.01001 | 0.01008 | 0.01006 | 0.00900 | 0.01014 | 0.00990 | 4.06 |
| 6# | 0.01972 | 0.01978 | 0.01985 | 0.01976 | 0.01979 | 0.01991 | 0.01985 | 0.01981 | 0.33 |
| 7# | 0.03892 | 0.03890 | 0.03898 | 0.03893 | 0.03872 | 0.03881 | 0.03899 | 0.03889 | 0.25 |
| 8# | 0.09632 | 0.09637 | 0.09646 | 0.09605 | 0.09659 | 0.09695 | 0.09738 | 0.09659 | 0.46 |
| 检测元素 | 铜（Cu）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.06593 | 0.06428 | 0.06414 | 0.06429 | 0.06415 | 0.06429 | 0.06438 | 0.06450 | — |
| 4# | 0.06873 | 0.06849 | 0.06874 | 0.06831 | 0.06838 | 0.06841 | 0.06873 | 0.06854 | 0.27 |
| 5# | 0.07521 | 0.07568 | 0.07543 | 0.07520 | 0.07560 | 0.07572 | 0.07529 | 0.07545 | 0.30 |
| 6# | 0.08473 | 0.08486 | 0.08538 | 0.08455 | 0.08492 | 0.08594 | 0.08559 | 0.08514 | 0.60 |
| 7# | 0.10558 | 0.10569 | 0.10574 | 0.10559 | 0.10434 | 0.10474 | 0.10566 | 0.10533 | 0.53 |
| 8# | 0.16419 | 0.16348 | 0.16444 | 0.16264 | 0.16465 | 0.16513 | 0.16695 | 0.16450 | 0.82 |
| 检测元素 | 铁（Fe）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | 0.00011 | ＜0.0001 | — |
| 4# | 0.00409 | 0.00408 | 0.00413 | 0.00411 | 0.00415 | 0.00414 | 0.00408 | 0.00411 | 0.65 |
| 5# | 0.01030 | 0.01030 | 0.01031 | 0.01031 | 0.01032 | 0.00996 | 0.00953 | 0.01015 | 2.98 |
| 6# | 0.02101 | 0.02098 | 0.02107 | 0.02101 | 0.02102 | 0.02126 | 0.02115 | 0.02107 | 0.47 |
| 7# | 0.04158 | 0.04154 | 0.04140 | 0.04123 | 0.04132 | 0.04121 | 0.04146 | 0.04139 | 0.35 |
| 8# | 0.09965 | 0.09948 | 0.09981 | 0.09926 | 0.10020 | 0.10003 | 0.10050 | 0.09985 | 0.43 |
| 检测元素 | 锰（Mn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 4# | 0.00404 | 0.00402 | 0.00400 | 0.00401 | 0.00405 | 0.00403 | 0.00401 | 0.00402 | 0.49 |
| 5# | 0.01027 | 0.01031 | 0.01030 | 0.01031 | 0.01038 | 0.00927 | 0.00140 | 0.00889 | 37.42 |
| 6# | 0.02004 | 0.02012 | 0.02021 | 0.02005 | 0.02011 | 0.02028 | 0.02022 | 0.02015 | 0.46 |
| 7# | 0.04033 | 0.04071 | 0.04067 | 0.04061 | 0.04017 | 0.04029 | 0.04075 | 0.04051 | 0.58 |
| 8# | 0.09700 | 0.09819 | 0.09710 | 0.09732 | 0.09698 | 0.09810 | 0.09909 | 0.09768 | 0.82 |
| 检测元素 | 镍（Ni）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.00558 | 0.00560 | 0.00567 | 0.00563 | 0.00563 | 0.00559 | 0.00567 | 0.00562 | — |
| 4# | 0.00993 | 0.00991 | 0.00991 | 0.00997 | 0.00997 | 0.00980 | 0.00997 | 0.00992 | 0.60 |
| 5# | 0.01612 | 0.01621 | 0.01623 | 0.01626 | 0.01630 | 0.01458 | 0.00216 | 0.01398 | 37.54 |
| 6# | 0.02623 | 0.02631 | 0.02636 | 0.02604 | 0.02633 | 0.02642 | 0.02647 | 0.02631 | 0.53 |
| 7# | 0.04717 | 0.04710 | 0.04734 | 0.04683 | 0.04692 | 0.04700 | 0.04711 | 0.04707 | 0.36 |
| 8# | 0.10541 | 0.10517 | 0.10519 | 0.10490 | 0.10561 | 0.10566 | 0.10628 | 0.10546 | 0.42 |
| 检测元素 | 铅（Pb）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.00090 | 0.00092 | 0.00093 | 0.00091 | 0.00094 | 0.00095 | 0.00092 | 0.00093 | — |
| 4# | 0.00487 | 0.00484 | 0.00493 | 0.00483 | 0.00487 | 0.00502 | 0.00485 | 0.00489 | 1.40 |
| 5# | 0.01029 | 0.01065 | 0.01058 | 0.01040 | 0.01059 | 0.00945 | 0.00197 | 0.00913 | 34.87 |
| 6# | 0.02061 | 0.02013 | 0.02063 | 0.02051 | 0.02082 | 0.02089 | 0.02066 | 0.02061 | 1.20 |
| 7# | 0.04122 | 0.04134 | 0.04124 | 0.04131 | 0.04156 | 0.04147 | 0.04126 | 0.04134 | 0.30 |
| 8# | 0.10108 | 0.10110 | 0.10084 | 0.10075 | 0.10127 | 0.10207 | 0.10230 | 0.10134 | 0.59 |
| 检测元素 | 锌（Zn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1# | 0.01416 | 0.01422 | 0.01424 | 0.01422 | 0.01429 | 0.01428 | 0.01435 | 0.01425 | — |
| 4# | 0.01830 | 0.01827 | 0.01822 | 0.01827 | 0.01833 | 0.01832 | 0.01828 | 0.01829 | 0.19 |
| 5# | 0.02457 | 0.02466 | 0.02454 | 0.02476 | 0.02478 | 0.02430 | 0.02392 | 0.02450 | 1.23 |
| 6# | 0.03415 | 0.03426 | 0.03441 | 0.03417 | 0.03432 | 0.03455 | 0.03458 | 0.03435 | 0.50 |
| 7# | 0.05664 | 0.05678 | 0.05667 | 0.05677 | 0.05638 | 0.05650 | 0.05679 | 0.05665 | 0.27 |
| 8# | 0.11755 | 0.11740 | 0.11761 | 0.11722 | 0.11782 | 0.11823 | 0.11881 | 0.11781 | 0.47 |

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

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 铝（Al）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00222 | 0.00220 | 0.00208 | 0.00202 | 0.00198 | 0.00213 | 0.00205 | 0.00210 | 4.33 |
| 9# | 0.00637 | 0.00631 | 0.00613 | 0.00618 | 0.00614 | 0.00611 | 0.00614 | 0.00620 | 1.65 |
| 10# | 0.01229 | 0.01200 | 0.01190 | 0.01243 | 0.01197 | 0.01218 | 0.01170 | 0.01207 | 2.07 |
| 11# | 0.02213 | 0.02183 | 0.02279 | 0.02240 | 0.02294 | 0.02198 | 0.02157 | 0.02223 | 2.25 |
| 12# | 0.04067 | 0.04122 | 0.04359 | 0.04181 | 0.04400 | 0.04264 | 0.04067 | 0.04209 | 3.22 |
| 13# | 0.10055 | 0.10246 | 0.10336 | 0.10572 | 0.10490 | 0.10084 | 0.10233 | 0.10288 | 1.88 |
| 检测元素 | 铍（Be）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 9# | 0.00434 | 0.00432 | 0.00422 | 0.00424 | 0.00419 | 0.00421 | 0.00423 | 0.00425 | 1.34 |
| 10# | 0.00970 | 0.00956 | 0.00938 | 0.00970 | 0.00954 | 0.00960 | 0.00944 | 0.00956 | 1.26 |
| 11# | 0.02088 | 0.02056 | 0.02091 | 0.02074 | 0.02106 | 0.02047 | 0.02027 | 0.02070 | 1.35 |
| 12# | 0.03897 | 0.03925 | 0.04026 | 0.03935 | 0.04072 | 0.04007 | 0.03899 | 0.03966 | 1.73 |
| 13# | 0.09165 | 0.09327 | 0.09390 | 0.09491 | 0.09460 | 0.09223 | 0.09363 | 0.09345 | 1.27 |
| 检测元素 | 镉（Cd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | #VALUE! |
| 9# | 0.00428 | 0.00425 | 0.00416 | 0.00417 | 0.00414 | 0.00415 | 0.00418 | 0.00419 | 1.28 |
| 10# | 0.01092 | 0.01067 | 0.01074 | 0.01044 | 0.01076 | 0.01057 | 0.01049 | 0.01066 | 1.59 |
| 11# | 0.02088 | 0.02075 | 0.02105 | 0.02090 | 0.02113 | 0.02061 | 0.02043 | 0.02082 | 1.18 |
| 12# | 0.03955 | 0.03937 | 0.04088 | 0.03966 | 0.04092 | 0.04016 | 0.03916 | 0.03996 | 1.79 |
| 13# | 0.09962 | 0.10033 | 0.10157 | 0.10297 | 0.10209 | 0.09936 | 0.10144 | 0.10106 | 1.32 |
| 检测元素 | 铬（Cr）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00099 | 0.00100 | 0.00099 | 0.00094 | 0.00094 | 0.00098 | 0.00097 | 0.00097 | — |
| 9# | 0.00506 | 0.00504 | 0.00495 | 0.00499 | 0.00490 | 0.00492 | 0.00494 | 0.00497 | 1.26 |
| 10# | 0.01099 | 0.01084 | 0.01070 | 0.01100 | 0.01083 | 0.01092 | 0.01069 | 0.01085 | 1.17 |
| 11# | 0.02040 | 0.02017 | 0.02051 | 0.02032 | 0.02067 | 0.02003 | 0.01998 | 0.02030 | 1.25 |
| 12# | 0.03760 | 0.03782 | 0.03893 | 0.03797 | 0.03915 | 0.03861 | 0.03755 | 0.03823 | 1.71 |
| 13# | 0.09249 | 0.09391 | 0.09444 | 0.09527 | 0.09531 | 0.09288 | 0.09379 | 0.09401 | 1.16 |
| 检测元素 | 铜（Cu）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.04731 | 0.04666 | 0.04640 | 0.04477 | 0.04402 | 0.04707 | 0.04536 | 0.04594 | — |
| 9# | 0.05038 | 0.05032 | 0.05007 | 0.05029 | 0.05022 | 0.04978 | 0.05002 | 0.05015 | 0.42 |
| 10# | 0.05660 | 0.05508 | 0.05411 | 0.05684 | 0.05399 | 0.05520 | 0.05280 | 0.05494 | 2.64 |
| 11# | 0.06743 | 0.06614 | 0.06775 | 0.06683 | 0.06501 | 0.06666 | 0.06549 | 0.06647 | 1.50 |
| 12# | 0.08588 | 0.08494 | 0.08707 | 0.08570 | 0.08936 | 0.08837 | 0.08388 | 0.08646 | 2.23 |
| 13# | 0.14648 | 0.15070 | 0.15104 | 0.15476 | 0.15405 | 0.14774 | 0.14996 | 0.15068 | 2.01 |
| 检测元素 | 铁（Fe）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00481 | 0.00477 | 0.00466 | 0.00454 | 0.00450 | 0.00469 | 0.00459 | 0.00465 | — |
| 9# | 0.00893 | 0.00892 | 0.00891 | 0.00903 | 0.00884 | 0.00901 | 0.00872 | 0.00891 | 1.19 |
| 10# | 0.01508 | 0.01487 | 0.01459 | 0.01507 | 0.01484 | 0.01488 | 0.01466 | 0.01486 | 1.26 |
| 11# | 0.02641 | 0.02622 | 0.02656 | 0.02637 | 0.02692 | 0.02607 | 0.02587 | 0.02635 | 1.29 |
| 12# | 0.04472 | 0.04504 | 0.04638 | 0.04531 | 0.04680 | 0.04598 | 0.04470 | 0.04556 | 1.83 |
| 13# | 0.09899 | 0.10041 | 0.10098 | 0.10207 | 0.10192 | 0.09920 | 0.10056 | 0.10059 | 1.19 |
| 检测元素 | 锰（Mn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00022 | 0.00022 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00020 | 0.00020 | 0.00021 | 0.00021 | — |
| 9# | 0.00400 | 0.00397 | 0.00389 | 0.00390 | 0.00389 | 0.00389 | 0.00391 | 0.00392 | 1.16 |
| 10# | 0.01058 | 0.01047 | 0.01033 | 0.01062 | 0.01044 | 0.01052 | 0.01031 | 0.01047 | 1.11 |
| 11# | 0.02021 | 0.01997 | 0.02034 | 0.02012 | 0.02044 | 0.01989 | 0.01968 | 0.02009 | 1.32 |
| 12# | 0.03817 | 0.03852 | 0.03962 | 0.03863 | 0.03994 | 0.03932 | 0.03824 | 0.03892 | 1.81 |
| 13# | 0.09234 | 0.09359 | 0.09432 | 0.09571 | 0.09506 | 0.09260 | 0.09469 | 0.09404 | 1.34 |
| 检测元素 | 镍（Ni）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00094 | 0.00097 | 0.00093 | 0.00087 | 0.00092 | 0.00096 | 0.00093 | 0.00093 | — |
| 9# | 0.00528 | 0.00526 | 0.00516 | 0.00516 | 0.00508 | 0.00506 | 0.00515 | 0.00516 | 1.57 |
| 10# | 0.01166 | 0.01146 | 0.01126 | 0.01161 | 0.01150 | 0.01149 | 0.01136 | 0.01148 | 1.19 |
| 11# | 0.02120 | 0.02127 | 0.02136 | 0.02117 | 0.02138 | 0.02092 | 0.02083 | 0.02116 | 1.00 |
| 12# | 0.03966 | 0.03943 | 0.04086 | 0.04001 | 0.04130 | 0.04104 | 0.03967 | 0.04028 | 1.90 |
| 13# | 0.09547 | 0.09631 | 0.09743 | 0.09807 | 0.09758 | 0.09536 | 0.09683 | 0.09672 | 1.09 |
| 检测元素 | 铅（Pb）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.00049 | 0.00060 | 0.00042 | 0.00021 | 0.00028 | 0.00029 | 0.00050 | 0.00040 | — |
| 9# | 0.00403 | 0.00421 | 0.00404 | 0.00410 | 0.00413 | 0.00402 | 0.00401 | 0.00407 | 1.79 |
| 10# | 0.01031 | 0.01024 | 0.01017 | 0.01041 | 0.01036 | 0.01049 | 0.01031 | 0.01033 | 1.05 |
| 11# | 0.02020 | 0.02006 | 0.02013 | 0.01980 | 0.02018 | 0.01951 | 0.01943 | 0.01990 | 1.63 |
| 12# | 0.03882 | 0.03870 | 0.03954 | 0.03892 | 0.03975 | 0.03955 | 0.03885 | 0.03916 | 1.10 |
| 13# | 0.09515 | 0.09646 | 0.09652 | 0.09789 | 0.09750 | 0.09553 | 0.09675 | 0.09654 | 1.01 |
| 检测元素 | 锌（Zn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 2# | 0.01416 | 0.01422 | 0.01424 | 0.01422 | 0.01429 | 0.01428 | 0.01435 | 0.01425 | — |
| 9# | 0.01830 | 0.01827 | 0.01822 | 0.01827 | 0.01833 | 0.01832 | 0.01828 | 0.01829 | 0.19 |
| 10# | 0.02457 | 0.02466 | 0.02454 | 0.02476 | 0.02478 | 0.02430 | 0.02392 | 0.02450 | 1.23 |
| 11# | 0.03415 | 0.03426 | 0.03441 | 0.03417 | 0.03432 | 0.03455 | 0.03458 | 0.03435 | 0.50 |
| 12# | 0.05664 | 0.05678 | 0.05667 | 0.05677 | 0.05638 | 0.05650 | 0.05679 | 0.05665 | 0.27 |
| 13# | 0.11755 | 0.11740 | 0.11761 | 0.11722 | 0.11782 | 0.11823 | 0.11881 | 0.11781 | 0.47 |

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

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检测元素 | 铝（Al）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | 0.00044 | 0.00050 | 0.00043 | 0.00043 | 0.00043 | 0.00043 | 0.00045 | 0.00044 | — |
| 14# | 0.00458 | 0.00459 | 0.00489 | 0.00458 | 0.00456 | 0.00458 | 0.00456 | 0.00462 | 2.63 |
| 15# | 0.01061 | 0.01061 | 0.01063 | 0.01063 | 0.01070 | 0.01069 | 0.01066 | 0.01065 | 0.34 |
| 16# | 0.02111 | 0.02114 | 0.02111 | 0.02119 | 0.02106 | 0.02126 | 0.02130 | 0.02117 | 0.41 |
| 17# | 0.04338 | 0.04336 | 0.04324 | 0.04365 | 0.04365 | 0.04353 | 0.04356 | 0.04348 | 0.36 |
| 18# | 0.10406 | 0.10484 | 0.10449 | 0.10505 | 0.10467 | 0.10534 | 0.10531 | 0.10482 | 0.44 |
| 检测元素 | 铍（Be）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | #VALUE! |
| 14# | 0.00405 | 0.00403 | 0.00402 | 0.00405 | 0.00403 | 0.00407 | 0.00404 | 0.00404 | 0.39 |
| 15# | 0.01040 | 0.01037 | 0.01042 | 0.01039 | 0.01041 | 0.01040 | 0.01043 | 0.01040 | 0.21 |
| 16# | 0.02093 | 0.02096 | 0.02097 | 0.02100 | 0.02092 | 0.02109 | 0.02109 | 0.02099 | 0.34 |
| 17# | 0.04077 | 0.04096 | 0.04106 | 0.04121 | 0.04108 | 0.04109 | 0.04121 | 0.04105 | 0.37 |
| 18# | 0.09666 | 0.09708 | 0.09651 | 0.09723 | 0.09746 | 0.09769 | 0.09818 | 0.09726 | 0.60 |
| 检测元素 | 镉（Cd）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 14# | 0.00404 | 0.00402 | 0.00405 | 0.00407 | 0.00405 | 0.00408 | 0.00407 | 0.00405 | 0.50 |
| 15# | 0.01073 | 0.01073 | 0.01073 | 0.01072 | 0.01066 | 0.01079 | 0.01074 | 0.01073 | 0.36 |
| 16# | 0.02122 | 0.02127 | 0.02134 | 0.02135 | 0.02125 | 0.02139 | 0.02143 | 0.02132 | 0.36 |
| 17# | 0.04158 | 0.04128 | 0.04147 | 0.04186 | 0.04183 | 0.04177 | 0.04161 | 0.04163 | 0.50 |
| 18# | 0.10352 | 0.10390 | 0.10376 | 0.10404 | 0.10373 | 0.10403 | 0.10384 | 0.10383 | 0.18 |
| 检测元素 | 铬（Cr）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 14# | 0.00414 | 0.00412 | 0.00410 | 0.00413 | 0.00411 | 0.00414 | 0.00413 | 0.00412 | 0.37 |
| 15# | 0.00978 | 0.00975 | 0.00983 | 0.00978 | 0.00980 | 0.00983 | 0.00982 | 0.00980 | 0.32 |
| 16# | 0.01950 | 0.01953 | 0.01949 | 0.01960 | 0.01950 | 0.01967 | 0.01965 | 0.01956 | 0.39 |
| 17# | 0.03772 | 0.03769 | 0.03769 | 0.03785 | 0.03787 | 0.03792 | 0.03775 | 0.03778 | 0.26 |
| 18# | 0.09369 | 0.09416 | 0.09393 | 0.09424 | 0.09424 | 0.09453 | 0.09472 | 0.09422 | 0.37 |
| 检测元素 | 铜（Cu）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | 0.00012 | 0.00012 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00013 | 0.00013 | 0.00012 | 0.00012 | — |
| 14# | 0.00430 | 0.00426 | 0.00430 | 0.00432 | 0.00430 | 0.00433 | 0.00432 | 0.00430 | 0.51 |
| 15# | 0.01048 | 0.01047 | 0.01051 | 0.01048 | 0.01053 | 0.01056 | 0.01055 | 0.01051 | 0.35 |
| 16# | 0.02084 | 0.02091 | 0.02091 | 0.02102 | 0.02092 | 0.02108 | 0.02107 | 0.02097 | 0.44 |
| 17# | 0.04086 | 0.04086 | 0.04086 | 0.04106 | 0.04112 | 0.04105 | 0.04104 | 0.04098 | 0.28 |
| 18# | 0.10076 | 0.10133 | 0.10112 | 0.10148 | 0.10149 | 0.10192 | 0.10204 | 0.10145 | 0.44 |
| 检测元素 | 铁（Fe）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | 0.00109 | 0.00107 | 0.00108 | 0.00106 | 0.00109 | 0.00108 | 0.00109 | 0.00108 | — |
| 14# | 0.00535 | 0.00539 | 0.00545 | 0.00534 | 0.00539 | 0.00545 | 0.00539 | 0.00539 | 0.84 |
| 15# | 0.01171 | 0.01177 | 0.01181 | 0.01175 | 0.01182 | 0.01185 | 0.01180 | 0.01179 | 0.39 |
| 16# | 0.02123 | 0.02126 | 0.02124 | 0.02128 | 0.02116 | 0.02132 | 0.02144 | 0.02127 | 0.40 |
| 17# | 0.04217 | 0.04253 | 0.04233 | 0.04232 | 0.04252 | 0.04232 | 0.04235 | 0.04236 | 0.30 |
| 18# | 0.09896 | 0.09939 | 0.09937 | 0.09948 | 0.09942 | 0.09994 | 0.10007 | 0.09952 | 0.38 |
| 检测元素 | 锰（Mn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 14# | 0.00416 | 0.00416 | 0.00419 | 0.00420 | 0.00417 | 0.00419 | 0.00420 | 0.00418 | 0.42 |
| 15# | 0.01012 | 0.01008 | 0.01011 | 0.01011 | 0.01015 | 0.01012 | 0.01020 | 0.01013 | 0.37 |
| 16# | 0.02016 | 0.02021 | 0.02012 | 0.02022 | 0.02017 | 0.02028 | 0.02029 | 0.02021 | 0.31 |
| 17# | 0.03954 | 0.03920 | 0.03956 | 0.03986 | 0.03980 | 0.03977 | 0.03980 | 0.03965 | 0.59 |
| 18# | 0.09559 | 0.09579 | 0.09606 | 0.09584 | 0.09584 | 0.09630 | 0.09665 | 0.09601 | 0.37 |
| 检测元素 | 镍（Ni）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 14# | 0.00407 | 0.00409 | 0.00407 | 0.00402 | 0.00408 | 0.00409 | 0.00407 | 0.00407 | 0.55 |
| 15# | 0.01048 | 0.01043 | 0.01051 | 0.01047 | 0.01047 | 0.01048 | 0.01048 | 0.01047 | 0.24 |
| 16# | 0.02046 | 0.02064 | 0.02067 | 0.02076 | 0.02056 | 0.02076 | 0.02071 | 0.02065 | 0.54 |
| 17# | 0.04048 | 0.04069 | 0.04068 | 0.04095 | 0.04083 | 0.04092 | 0.04053 | 0.04073 | 0.45 |
| 18# | 0.09814 | 0.09880 | 0.09866 | 0.09861 | 0.09849 | 0.09918 | 0.09934 | 0.09875 | 0.41 |
| 检测元素 | 铅（Pb）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | — |
| 14# | 0.00395 | 0.00399 | 0.00388 | 0.00393 | 0.00395 | 0.00404 | 0.00402 | 0.00397 | 1.42 |
| 15# | 0.01037 | 0.01047 | 0.01030 | 0.01045 | 0.01038 | 0.01035 | 0.01054 | 0.01041 | 0.77 |
| 16# | 0.02054 | 0.02067 | 0.02077 | 0.02037 | 0.02030 | 0.02044 | 0.02049 | 0.02051 | 0.81 |
| 17# | 0.04069 | 0.04051 | 0.04059 | 0.04055 | 0.04098 | 0.04108 | 0.04031 | 0.04067 | 0.67 |
| 18# | 0.09974 | 0.10052 | 0.10003 | 0.10054 | 0.10010 | 0.10101 | 0.10061 | 0.10036 | 0.43 |
| 检测元素 | 锌（Zn）  mg/mL | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 3# | 0.00038 | 0.00036 | 0.00037 | 0.00036 | 0.00036 | 0.00037 | 0.00037 | 0.00037 | — |
| 14# | 0.00423 | 0.00417 | 0.00420 | 0.00420 | 0.00418 | 0.00425 | 0.00422 | 0.00421 | 0.66 |
| 15# | 0.07521 | 0.07568 | 0.07543 | 0.07520 | 0.07560 | 0.07572 | 0.07529 | 0.07545 | 0.30 |
| 16# | 0.02083 | 0.02083 | 0.02088 | 0.02092 | 0.02083 | 0.02105 | 0.02103 | 0.02091 | 0.45 |
| 17# | 0.04295 | 0.04289 | 0.04300 | 0.04317 | 0.04331 | 0.04327 | 0.04308 | 0.04309 | 0.38 |
| 18# | 0.10377 | 0.10423 | 0.10394 | 0.10438 | 0.10436 | 0.10477 | 0.10491 | 0.10434 | 0.39 |

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。