掺杂型四氧化三钴化学分析方法

铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、铝、镁、锰、镍、镧、锆、钛、铈和钇含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

实验报告

浙江华友钴业股份有限公司

根据工信厅科函[2022]94号文，《掺杂型四氧化三钴化学分析方法 铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、锆、钛、钇和铈含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（2022-0441T-YS）由浙江华友钴业股份有限公司负责起草，计划于2024年5月完成。

1. 实验部分

**1 范围**

本文件规定了掺杂型四氧化三钴中铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、锆、钛、钇和铈含量的测定方法。

本文件适用于掺杂型四氧化三钴中铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、锆、钛、钇和铈含量的同时测定，也适用于其中一个元素的独立测定。测定范围见表1。

表 1 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% |
| Cu | 0.0005～0.02 |
| Fe | 0.0005～0.02 |
| Zn | 0.0005～0.02 |
| Ca | 0.0005～0.02 |
| Pb | 0.0005～0.02 |
| Cd | 0.0005～0.02 |
| Cr | 0.0005～0.02 |
| Na | 0.0005~0.03 |
| Si | 0.0005~0.02 |
| Mn | 0.0005～2.5 |
| Ni | 0.0005～2.5 |
| Al | 0.0005~2.5 |
| Mg | 0.0005~2.5 |
| La | 0.05～2.5 |
| Zr | 0.05～2.5 |
| Ti | 0.05~2.5 |
| Y | 0.05~2.5 |
| Ce | 0.05~2.5 |

# 2 规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

# 3 术语和定义

# GB/T 17433规定的术语适用于本文件。

# 4 原理

试料用高氯酸分解，在稀盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定各元素发射强度，按工作曲线法计算各元素的质量分数。

# 5 试剂和材料

除非另有规定，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级及以上纯度。

5.2 高氯酸（*ρ=*1.67 g/mL）。

5.3 盐酸（1+1）。

5.4 铜标准贮存溶液：称取0.1000 g金属铜（*w*Cu≥99.95 %）， 置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

5.5 铁标准贮存溶液：称取0.1430 g三氧化二铁（基准），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铁。

5.6 钙标准贮存溶液：称取0.2500 g碳酸钙（基准，预先在105 ℃~110 ℃干燥至恒重，置于干燥器中冷却至室温），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钙。

5.7 锌标准贮存溶液：称取0.1000 g金属锌（*w*Zn≥99.95 ％），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锌。

5.8 铅标准贮存溶液：称取0.1000 g金属铅（*w*Pb≥99.95 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却至室温。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铅。

5.9 镉标准贮存溶液：称取0.1000 g金属镉（*w*Cd≥99.95%）置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却至室温。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镉。

5.10 铬标准贮存溶液：称取于105 ℃±2 ℃干燥至恒重的基准铬酸钾0.3735 g，置于100 mL烧杯中，加入20 mL水，盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铬。

5.11 钠标准贮存溶液：称取0.2542 g于500 ℃～600 ℃灼烧至恒重的氯化钠（*w*NaCl ≥ 99.95 %）于250 mL石英烧杯中，加水溶解，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即转移至干燥、清洁的聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1 mg钠。

5.12 硅标准贮存溶液：称取0.2142 g二氧化硅（*w*SiO2 ≥ 99.9 %）于铂金坩埚中，加入3 g优级纯无水碳酸钠，混匀，加盖，置于1000 ℃的马弗炉中，熔融完全，冷却，取出，用水溶解熔融物，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即转移至干燥、清洁的塑料瓶中。此溶液1 mL含1 mg硅。

5.11 锰标准贮存溶液：称取0.1000 g金属锰(*w*Mn≥99.95 %)，置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却，加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锰。

5.12 镍标准贮存溶液：称取0.1000 g金属镍（wNi≥99.95 ％），置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶完全解后蒸至近干，冷却至室温。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镍。

5.13 铝标准贮存溶液：称取0.1000 g金属铝（*w*Al≥99.99 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铝。

5.14 镁标准贮存溶液：称取0.1000 g金属镁（*w*Mg≥99.99 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镁。

5.15 镧标准贮存溶液：称取0.2932 g氧化镧（*w*La2O3≥99.99 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镧。

5.16 钇标准贮存溶液：称取0.2540 g氧化钇（*w*Y2O3≥99.99 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钇。

5.17 铈标准贮存溶液：称取0.1228 g氧化铈（*w*CeO2≥99.99 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1）和10 mL过氧化氢（30 %），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却至室温。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铈。

5.18 锆标准贮存溶液：称取0.3533 g氧氯化锆（*w*ZrOCl2.8H2O≥99.9 %），置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.3），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锆。

5.19 钛标准贮存溶液：称取0.1669 g二氧化钛（*w*TiO2≥99.99 %），置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）和1 mL氢氟酸（*ρ*=1.14 g/mL），盖上表面皿，低温加热溶解完全后蒸至近干，冷却至室温。加入10 mL盐酸（5.3），加入少量水，煮沸溶解盐类，冷却至室温。移入100 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钛。

5.20 氩气（*w*Ar≥99.99％）。

# 6 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——在仪器的最佳工作条件下，用最低浓度的标准溶液（不是 “零”浓度标准溶液）测量11次，各元素光强度的相对标准偏差不超过2.5 %。

——各元素推荐的分析谱线见表2。

表2各元素的推荐分析谱线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 锰 | 镍 | 铝 | 镁 | 镧 | 锆 | 钛 | 钇 | 钠 |
| 谱线/nm | 294.9 | 216.5 | 396.1 | 279.5 | 398.8 | 343.8 | 334.9 | 371.0 | 589.5 |
| 元素 | 铜 | 铁 | 钙 | 锌 | 铅 | 镉 | 铬 | 铈 | 硅 |
| 谱线/nm | 324.7 | 259.9 | 396.8 | 206.2 | 220.3 | 214.4 | 283.5 | 413.3 | 288.1 |

# 7 样品

7.1 样品粒度不大于0.150 mm。

7.2 样品应在105 ℃±2 ℃下烘干2 h，从烘箱中取出即迅速置于干燥器中，冷却至室温后立即称取。

# 8 试验步骤

8.1 试料

按表3称取试样，精确至0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1将试料（8.1）置于150 mL石英烧杯中，加入5 mL高氯酸（5.2），加热溶解并蒸至冒尽白烟，冷却后用水冲洗烧杯内壁及表面皿，继续加热溶解盐类。取下冷却，将试液移入表3规定体积的容量瓶中，加入规定体积的盐酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀。

表3 称样量及定容体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 质量分数/% | 称样量/g | 定容体积/mL | 盐酸/mL |
| 铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁 | ˂ 0.05 | 1 | 100 | 4 |
| 锰、镍、铝、镁、镧、锆、钛、钇、铈 | ≥0.05 | 0.2 | 200 | 8 |

8.4.2在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于选定的分析谱线处，测量试液（8.4.1）及随同试料空白溶液（8.3）中各待测元素的发射强度，从工作曲线上计算经空白校正的各被测元素的质量浓度。

8.5 工作曲线的绘制

按表4规定，于一组100 mL容量瓶中，分别移取规定体积的铜标准贮存溶液（5.4）、铁标准贮存溶液（5.5）、钙标准贮存溶液（5.6）、锌标准贮存溶液（5.7）、铅标准贮存溶液（5.8）、镉标准贮存溶液（5.9）、铬标准贮存溶液（5.10）、硅标准贮存溶液（5.12）、锰标准贮存溶液（5.11）、镍标准贮存溶液（5.12）、铝标准贮存溶液（5.13）、镁标准贮存溶液（5.14）、镧标准贮存溶液（5.15）、钇标准贮存溶液（5.16）、铈标准贮存溶液（5.17），配制标准系列溶液（I）；于另一组100 mL容量瓶中，分别移取规定体积的钠标准贮存溶液（5.11）、锆标准贮存溶液（5.18）、钛标准贮存溶液（5.19），配制标准系列溶液（II）。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于选定的分析谱线处，测量标准系列溶液的铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、钇、铈、锆、钛的发射强度。分别以被测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

表4 标准系列溶液

单位：毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 元素 | STD 1 | STD 2 | STD 3 | STD 4 | STD 5 | STD 6 | |
| 工作曲线I | 铜 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 铁 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 钙 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 锌 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 铅 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 镉 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 铬 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 硅 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 锰 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 镍 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 铝 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 镁 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 镧 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 钇 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 铈 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 工作曲线II | 锆 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 钛 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 钠 | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | |
| 2%（V/V）盐酸介质 | | | | | | | |

# 9 试验数据处理

被测元素的含量以被测元素的质量分数*w*x计，按公式（1）计算：  ………………（1）

式中：

*x*——被测元素铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、钇、铈、锆、钛；

*ρ*x——试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ0*——空白溶液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后两位。小于0.10 %时，表示至小数点后三位。小于0.010 %时，表示至小数点后四位。数值修约按GB/T 8170的规定进行。

1. 结果与讨论

1 溶样方式的选择

分别用盐酸、盐酸+硝酸、盐酸+硝酸+高氯酸、高氯酸四种不同的方式溶解样品．溶解情况见表5：

表5 不同溶样方式溶解样品情况

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 溶样方式 | 溶解现象 | 备注 |
| 盐酸 | 不能完全溶解，有黑色粉末。 | / |
| 盐酸+硝酸 | 不能完全溶解，有黑色粉末。 | / |
| 盐酸+硝酸+高氯酸 | 能完全溶解 | / |
| 高氯酸 | 能完全溶解 | / |

实验结果表明：该样品需要加入盐酸、硝酸、高氯酸混酸或高氯酸才能完全溶解，从节省成本和操作简便考虑，所以选择加入高氯酸溶解样品。

2 仪器工作参数

本试验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、观测高度等对被测元素谱线发射强度的影响，本实验室的最佳仪器测量参数，见表6。

表6 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RF功率/W | 雾化气流量/(L/min) | 辅助气流量/(L/min) | 等离子气流量/(L/min) | 进液泵速/(rpm) | 观测高度/(mm) | 一次读数时间/s | 稳定时间/s | 进样时间/s |
| 1150 | 0.65 | 1 | 12 | 45 | 10 | 75 | 5 | 20 |

3 测定介质酸及酸度的选择

在含量为5 μg/mL铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、钇和铈、锆和钛的标准溶液中，分别加入不同浓度的酸，其强度结果见表7：

表7 酸及酸度选择实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *φ*(HCl) | | | | *φ*(HNO3) | | | | *φ*(HClO4) | | | |
| 1％ | 2％ | 5％ | 10％ | 1% | 2% | 5% | 10% | 1% | 2% | 5% | 10% |
| Cu | 3072 | 3070 | 3015 | 3003 | 3046 | 3010 | 3031 | 3017 | 3076 | 3075 | 3068 | 2995 |
| Fe | 2284 | 2277 | 2234 | 2219 | 2264 | 2243 | 2262 | 2265 | 2305 | 2305 | 2296 | 2248 |
| Ca | 120083 | 119847 | 117922 | 117373 | 118219 | 117226 | 118565 | 119053 | 119570 | 119906 | 119677 | 117146 |
| Zn | 1458 | 1449 | 1427 | 1416 | 1440 | 1424 | 1419 | 1411 | 1464 | 1456 | 1452 | 1425 |
| Pb | 279 | 277 | 274 | 271 | 280 | 277 | 278 | 275 | 279 | 280 | 278 | 272 |
| Cd | 4987 | 4956 | 4888 | 4847 | 4913 | 4854 | 4860 | 4820 | 5002 | 4988 | 4966 | 4869 |
| Cr | 4187 | 4168 | 4108 | 4084 | 4173 | 4127 | 4174 | 4169 | 4202 | 4193 | 4185 | 4106 |
| Na | 2971 | 2956 | 2951 | 2927 | 2989 | 2958 | 2907 | 2878 | 3069 | 3098 | 3347 | 3634 |
| Si | 689 | 678 | 678 | 679 | 695 | 686 | 684 | 684 | 694 | 689 | 687 | 679 |
| Mn | 2797 | 2785 | 2742 | 2727 | 2762 | 2740 | 2762 | 2766 | 2811 | 2813 | 2804 | 2741 |
| Ni | 335 | 333 | 328 | 326 | 333 | 329 | 331 | 329 | 336 | 334 | 333 | 326 |
| Al | 1251 | 1246 | 1223 | 1207 | 1234 | 1220 | 1236 | 1239 | 1247 | 1242 | 1237 | 1211 |
| Mg | 113797 | 113366 | 111616 | 110736 | 112057 | 111153 | 111887 | 111847 | 114248 | 114370 | 114018 | 111775 |
| La | 1809 | 1802 | 1774 | 1766 | 1793 | 1774 | 1786 | 1791 | 1801 | 1803 | 1796 | 1758 |
| Y | 18777 | 18720 | 18368 | 18267 | 18570 | 18400 | 18571 | 18549 | 18516 | 18527 | 18468 | 18076 |
| Ce | 1210 | 1206 | 1186 | 1179 | 1184 | 1168 | 1184 | 1184 | 1217 | 1216 | 1208 | 1182 |
| Zr | 3902 | 3856 | 3846 | 3837 | 3947 | 3895 | 3877 | 3845 | 3935 | 3860 | 3905 | 3813 |
| Ti | 9220 | 9153 | 9156 | 9015 | 9404 | 9303 | 9222 | 9156 | 9377 | 9182 | 9292 | 9040 |

实验结果表明，不同的酸种类、不同的酸度，在酸度不大于10％的情况下对各元素的测定强度变化不明显，为了达到方便、快速溶解样品及适当降低成本，选择2%盐酸作为测定介质。

4 工作曲线

按拟定分析步骤8.5配制工作曲线，工作曲线中各元素浓度及线性相关系数见表8。

表8 工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 工作曲线 | | 工作曲线浓度/μg/mL | | | | | | 相关系数 |
| Ⅰ | Cu | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9998 |
| Fe | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9997 |
| Ca | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9990 |
| Zn | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9991 |
| Pb | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9997 |
| Cd | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9990 |
| Cr | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9997 |
| Si | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9999 |
| Mn | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9996 |
| Ni | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9997 |
| Al | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9999 |
| Mg | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9990 |
| La | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9998 |
| Y | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9997 |
| Ce | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9998 |
| Ⅱ | Zr | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9999 |
| Ti | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9999 |
| Na | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 0.9999 |  |

实验结果表明，各元素工作曲线的相关系数均大于0.999，能够满足分析的要求。

5 仪器检出限及检测下限

测定11次试剂空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，5倍的检出限为检测下限，结果见表9。

表9 仪器检出限和检测下限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | Fe | Ca | Zn | Pb | Cd |
| 检出限/μg/mL | 0.0023 | 0.0039 | 0.0001 | 0.0021 | 0.0110 | 0.0007 |
| 检测下限/μg/mL | 0.0038 | 0.0064 | 0.0002 | 0.0035 | 0.0184 | 0.0011 |
| 元素 | Cr | Na | Si | Mn | Ni | Al |
| 检出限/μg/mL | 0.0014 | 0.0131 | 0.0051 | 0.0015 | 0.0067 | 0.0085 |
| 检测下限/μg/mL | 0.0023 | 0.0218 | 0.0085 | 0.0025 | 0.0111 | 0.0141 |
| 元素 | Mg | La | Y | Ce | Zr | Ti |
| 检出限/μg/mL | 0.0002 | 0.0026 | 0.0003 | 0.0125 | 0.0014 | 0.0009 |
| 检测下限/μg/mL | 0.0004 | 0.0044 | 0.0005 | 0.0209 | 0.0023 | 0.0014 |

实验结果表明：各元素的测定下限均能满足方法中的最低浓度要求。

6 钴基体干扰实验

掺杂四氧化三钴产品的钴含量一般不大于73 %。在含量分别为0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、20 μg/mL铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、锰、镍、铝、镁、镧、钇和铈、锆和钛的标准溶液中加入0.73 g钴，测定各元素的质量浓度。结果见表10和表11。

表10 钴基体干扰实验（1）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 0.5 μg/mL | | | 1 μg/mL | | | 2 μg/mL | | |
| 不加钴 | 加钴 | 回收率% | 不加钴 | 加钴 | 回收率% | 不加钴 | 加钴 | 回收率% |
| Cu | 0.524 | 0.515 | 98.3 | 1.039 | 1.030 | 99.1 | 2.059 | 2.051 | 99.6 |
| Fe | 0.528 | 0.526 | 99.6 | 1.040 | 1.042 | 100.2 | 2.065 | 2.067 | 100.1 |
| Ca | 0.532 | 0.524 | 98.5 | 1.048 | 1.045 | 99.7 | 2.076 | 2.074 | 99.9 |
| Zn | 0.541 | 0.535 | 98.9 | 1.064 | 1.061 | 99.7 | 2.109 | 2.111 | 100.1 |
| Pb | 0.539 | 0.534 | 99.1 | 1.053 | 1.045 | 99.2 | 2.094 | 2.099 | 100.2 |
| Cd | 0.524 | 0.518 | 98.8 | 1.035 | 1.030 | 99.5 | 2.063 | 2.060 | 99.9 |
| Cr | 0.522 | 0.517 | 99.0 | 1.032 | 1.033 | 100.1 | 2.068 | 2.066 | 99.9 |
| Na | 0.556 | 0.552 | 99.3 | 1.037 | 1.043 | 100.6 | 2.079 | 2.065 | 99.3 |
| Si | 0.502 | 0.524 | 104.4 | 0.978 | 1.002 | 102.4 | 1.893 | 1.929 | 101.9 |
| Mn | 0.524 | 0.520 | 99.2 | / | / | / | / | / | / |
| Ni | 0.535 | 0.534 | 99.8 | / | / | / | / | / | / |
| Al | 0.510 | 0.505 | 99.0 | / | / | / | / | / | / |
| Mg | 0.556 | 0.551 | 99.1 | / | / | / | / | / | / |

表10 钴基体干扰实验（2）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 1 μg/mL | | | 5 μg/mL | | | 20 μg/mL | | |
| 不加钴 | 加钴 | 回收率% | 不加钴 | 加钴 | 回收率% | 不加钴 | 加钴 | 回收率% |
| Mn | 1.050 | 1.065 | 101.4 | 5.136 | 5.131 | 99.9 | 20.448 | 20.844 | 101.9 |
| Ni | 1.047 | 1.083 | 103.4 | 5.158 | 5.115 | 99.2 | 20.342 | 20.790 | 102.2 |
| Al | 1.017 | 1.033 | 101.5 | 4.955 | 4.952 | 99.9 | 20.164 | 20.521 | 101.8 |
| Mg | 1.101 | 1.115 | 101.2 | 5.251 | 5.237 | 99.7 | 19.788 | 20.131 | 101.7 |
| La | 1.025 | 1.035 | 100.9 | 5.015 | 4.994 | 99.6 | 20.284 | 20.659 | 101.8 |
| Y | 1.035 | 1.046 | 101.0 | 5.033 | 5.012 | 99.6 | 20.083 | 20.389 | 101.5 |
| Ce | 1.038 | 1.055 | 101.6 | 5.031 | 5.023 | 99.8 | 20.352 | 20.727 | 101.8 |
| Zr | 1.025 | 1.027 | 100.2 | 5.007 | 5.001 | 99.9 | 19.989 | 20.018 | 100.1 |
| Ti | 1.035 | 1.037 | 100.2 | 5.047 | 5.042 | 99.9 | 19.923 | 20.127 | 101.0 |

实验结果表明，钴基体的干扰影响可以接受。

7 共存离子干扰实验

掺杂四氧化三钴产品的钴含量一般不大于73 %。分别在不同含量杂质浓度的标准溶液中加入0.73 g钴，测定各元素的质量浓度。结果见表12。

表12 共存离子的干扰实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| μg/  mL | 加标值 | 测得值 | 回收率% | 加标值 | 测得值 | 回收率% | 加标值 | 测得值 | 回收率% |
| Cu | 0.5 | 0.506 | 101.2 | 1 | 1.045 | 104.5 | 2 | 2.046 | 102.3 |
| Fe | 0.5 | 0.517 | 103.4 | 1 | 1.059 | 105.9 | 2 | 2.065 | 103.3 |
| Ca | 0.5 | 0.533 | 106.6 | 1 | 1.086 | 108.6 | 2 | 2.154 | 107.7 |
| Zn | 0.5 | 0.520 | 104.0 | 1 | 1.046 | 104.6 | 2 | 2.091 | 104.6 |
| Pb | 0.5 | 0.532 | 106.4 | 1 | 1.066 | 106.6 | 2 | 2.112 | 105.6 |
| Cd | 0.5 | 0.523 | 104.6 | 1 | 1.061 | 106.1 | 2 | 2.085 | 104.3 |
| Cr | 0.5 | 0.490 | 98.0 | 1 | 1.030 | 103.0 | 2 | 2.067 | 103.4 |
| Na | 0.5 | 0.582 | 116.4 | 1 | 1.028 | 102.8 | 2 | 2.023 | 101.2 |
| Si | 0.5 | 0.564 | 112.8 | 1 | 0.982 | 98.2 | 2 | 2.084 | 104.2 |
| Ni | 1 | 1.058 | 105.8 | 5 | 5.209 | 104.2 | 20 | 20.437 | 102.2 |
| Al | 1 | 1.027 | 102.7 | 5 | 5.133 | 102.7 | 20 | 20.399 | 102.0 |
| Mn | 1 | 1.070 | 107.0 | 5 | 5.262 | 105.2 | 20 | 20.398 | 102.0 |
| Mg | 1 | 1.163 | 116.3 | 5 | 5.659 | 113.2 | 20 | 21.117 | 105.6 |
| La | 0.5 | 0.513 | 102.6 | 2.5 | 2.607 | 104.2 | 10 | 10.151 | 101.5 |
| Y | 1 | 1.002 | 100.2 | 5 | 5.002 | 100.0 | 20 | 19.982 | 99.9 |
| Ce | 1 | 1.058 | 105.8 | 5 | 5.108 | 102.2 | 20 | 20.463 | 102.3 |
| Zr | 1 | 1.095 | 109.5 | 5 | 4.912 | 98.2 | 20 | 19.951 | 99.8 |
| Ti | 1 | 1.070 | 107.0 | 5 | 5.029 | 100.6 | 20 | 20.106 | 100.5 |

实验结果表明，共存待测元素之间干扰影响可以忽略，是可以实现多元素同时测定。

8 精密度试验

对6个梯度样品分别重复实验11次，得到11个测定值，计算其平均值及标准偏差，结果见表13~表19。

表13 精密度实验（1）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 0#样 | 测定值% | 均值% | s | RSD% |
| Ni | 0.0025、0.0028、0.0027、0.0027、0.0027、0.0025、0.0026、0.0024、0.026、0.0025、0.0025 | 0.0026 | 0.000122 | 4.69 |
| Na | 0.0041、0.0044、0.0043、0.0053、0.0045、0.0049、0.0051、0.0052、0.0048、0.0051、0.0052 | 0.0048 | 0.000418 | 8.71 |

表14 精密度实验（2）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1#样 | Cu | Fe | Ca | Zn | Pb | Cd | Cr | Na | Si | Mn | Al | Mg |
| 测定值% | 0.0036 | 0.0042 | 0.0017 | 0.0012 | 0.00099 | 0.0010 | 0.0010\* | 0.020 | 0.00022 | 0.0028 | 0.0019 | 0.0020 |
| 0.0037 | 0.0042 | 0.0017 | 0.0013 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0012 | 0.021 | 0.00038 | 0.0029 | 0.0020 | 0.0020 |
| 0.0037 | 0.0042 | 0.0016 | 0.0013 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0013 | 0.021 | 0.00039 | 0.0030 | 0.0025 | 0.0021 |
| 0.0036 | 0.0043 | 0.0019 | 0.0013 | 0.00096 | 0.0010 | 0.0014 | 0.024 | 0.00040 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0021 |
| 0.0038 | 0.0043 | 0.0016 | 0.0013 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0014 | 0.021 | 0.00035 | 0.0030 | 0.0022 | 0.0021 |
| 0.0036 | 0.0044 | 0.0019 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0013 | 0.021 | 0.00028 | 0.0030 | 0.0020 | 0.0020 |
| 0.0036 | 0.0049 | 0.0017 | 0.0013 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0012 | 0.019 | 0.00033 | 0.0030 | 0.0022 | 0.0021 |
| 0.0037 | 0.0043 | 0.0016 | 0.0014 | 0.00080\* | 0.0010 | 0.0013 | 0.018 | 0.00042 | 0.0031 | 0.0026 | 0.0021 |
| 0.0037 | 0.0041 | 0.0015 | 0.0011\* | 0.0010 | 0.0010 | 0.0014 | 0.018 | 0.00045 | 0.0032 | 0.0022 | 0.0020 |
| 0.0036 | 0.0054\* | 0.0017 | 0.0013 | 0.00097 | 0.0010 | 0.0013 | 0.019 | 0.00038 | 0.0031 | 0.0022 | 0.0021 |
| 0.0037 | 0.0041 | 0.0015 | 0.0012 | 0.00096 | 0.0010 | 0.0012 | 0.018 | 0.00029 | 0.0031 | 0.0022 | 0.0020 |
| 均值% | 0.0037 | 0.0044 | 0.0017 | 0.0013 | 0.00098 | 0.0010 | 0.0013 | 0.020 | 0.00035 | 0.0030 | 0.0023 | 0.0021 |
| s | 0.000067 | 0.000397 | 0.000135 | 0.000081 | 0.000071 | 0 | 0.000119 | 0.001844 | 0.000068 | 0.000126 | 0.000294 | 0.000052 |
| RSD% | 1.81 | 9.02 | 7.94 | 6.23 | 7.25 | 0 | 9.15 | 9.22 | 19.43 | 4.20 | 12.78 | 2.48 |

表15 精密度实验（3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 3#样 | Cu | Fe | Ca | Zn | Pb | Cd | Cr | Na | Si | Mn | Ni | Al | Mg |
| 测定值% | 0.019 | 0.032 | 0.018 | 0.013 | 0.012 | 0.0076 | 0.017 | 0.031 | 0.0066 | 0.015 | 0.016 | 0.012 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.018 | 0.013 | 0.011\* | 0.0076 | 0.016 | 0.032 | 0.0062 | 0.015 | 0.016 | 0.013 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.018 | 0.013 | 0.011\* | 0.0076 | 0.016 | 0.031 | 0.0065 | 0.015 | 0.016 | 0.012 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.013 | 0.012 | 0.0076 | 0.017 | 0.031 | 0.0064 | 0.015 | 0.015 | 0.012 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.013 | 0.012 | 0.0076 | 0.013 | 0.031 | 0.0061 | 0.015 | 0.016 | 0.012 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.013 | 0.012 | 0.0076 | 0.014 | 0.032 | 0.0056 | 0.015 | 0.016 | 0.012 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.012 | 0.012 | 0.0077 | 0.017 | 0.034 | 0.0059 | 0.015 | 0.018\* | 0.014 | 0.016 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.012 | 0.012 | 0.0077 | 0.017 | 0.029 | 0.0061 | 0.015 | 0.017 | 0.014 | 0.015 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.013 | 0.012 | 0.0077 | 0.018 | 0.035 | 0.0064 | 0.015 | 0.017 | 0.015 | 0.016 |
| 0.019 | 0.032 | 0.020 | 0.013 | 0.012 | 0.0078 | 0.017 | 0.031 | 0.0065 | 0.015 | 0.017 | 0.014 | 0.016 |
| 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.012 | 0.012 | 0.0078 | 0.017 | 0.030 | 0.0062 | 0.015 | 0.016 | 0.014 | 0.016 |
| 均值% | 0.019 | 0.032 | 0.019 | 0.013 | 0.012 | 0.0077 | 0.016 | 0.032 | 0.0062 | 0.015 | 0.016 | 0.013 | 0.015 |
| s | 0 | 0 | 0.000568 | 0.000483 | 0.000421 | 0.000082 | 0.001549 | 0.001776 | 0.000285 | 0 | 0.000843 | 0.001135 | 0.000516 |
| RSD% | 0 | 0 | 2.99 | 3.72 | 3.52 | 1.06 | 9.68 | 5.55 | 4.6 | 0 | 5.27 | 8.73 | 3.44 |

表16 精密度实验（4）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4#样 | Cu | Fe | Ca | Zn | Pb | Cd | Cr | Na | Si | Mn | Ni | Al | Mg |
| 测定值% | 0.036 | 0.053 | 0.036 | 0.026 | 0.023 | 0.014 | 0.025 | 0.045 | 0.010 | 0.028 | 0.027 | 0.023 | 0.029 |
| 0.036 | 0.052 | 0.036 | 0.026 | 0.023 | 0.014 | 0.031 | 0.041 | 0.011 | 0.028 | 0.027 | 0.023 | 0.029 |
| 0.036 | 0.053 | 0.036 | 0.026 | 0.023 | 0.015 | 0.027 | 0.042 | 0.0098 | 0.028 | 0.027 | 0.022 | 0.029 |
| 0.036 | 0.053 | 0.037 | 0.026 | 0.023 | 0.014 | 0.032 | 0.043 | 0.011 | 0.028 | 0.026 | 0.023 | 0.029 |
| 0.036 | 0.053 | 0.037 | 0.026 | 0.023 | 0.015 | 0.027 | 0.043 | 0.0087 | 0.029 | 0.029 | 0.021 | 0.029 |
| 0.036 | 0.055\* | 0.037 | 0.026 | 0.023 | 0.014 | 0.034 | 0.041 | 0.0097 | 0.028 | 0.028 | 0.022 | 0.029 |
| 0.037 | 0.053 | 0.037 | 0.025 | 0.023 | 0.015 | 0.031 | 0.039 | 0.012 | 0.029 | 0.028 | 0.028 | 0.029 |
| 0.036 | 0.052 | 0.036 | 0.025 | 0.023 | 0.015 | 0.033 | 0.041 | 0.0097 | 0.029 | 0.027 | 0.028 | 0.029 |
| 0.036 | 0.053 | 0.037 | 0.025 | 0.023 | 0.015 | 0.033 | 0.040 | 0.013\* | 0.030 | 0.028 | 0.028 | 0.029 |
| 0.037 | 0.054 | 0.038 | 0.026 | 0.023 | 0.015 | 0.028 | 0.041 | 0.011 | 0.030 | 0.029 | 0.027 | 0.030\* |
| 0.037 | 0.053 | 0.037 | 0.026 | 0.023 | 0.015 | 0.033 | 0.041 | 0.0095 | 0.029 | 0.028 | 0.028 | 0.030\* |
| 均值% | 0.036 | 0.053 | 0.037 | 0.026 | 0.023 | 0.015 | 0.030 | 0.042 | 0.010 | 0.029 | 0.028 | 0.025 | 0.029 |
| s | 0.000467 | 0.000831 | 0.000647 | 0.000467 | 0 | 0.000505 | 0.003075 | 0.001635 | 0.001245 | 0.000786 | 0.000924 | 0.002926 | 0.000405 |
| RSD% | 1.86 | 1.57 | 1.75 | 1.80 | 0 | 3.37 | 10.25 | 3.89 | 12.45 | 2.71 | 3.30 | 11.71 | 1.40 |

表17 精密度实验（5）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 5#样 | Mn | Ni | Al | Mg | Ti | Zr | Y | La | Ce |
| 测定值% | 0.054 | 0.057 | 0.053 | 0.061 | 0.049 | 0.048 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.054 | 0.058 | 0.053 | 0.061 | 0.049 | 0.049 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.054 | 0.058 | 0.054 | 0.062 | 0.049 | 0.048 | 0.059\* | 0.048 | 0.046 |
| 0.054 | 0.057 | 0.053 | 0.061 | 0.048 | 0.048 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.054 | 0.057 | 0.053 | 0.061 | 0.049 | 0.050 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.058 | 0.056 | 0.066 | 0.049 | 0.050 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.058 | 0.056 | 0.066 | 0.050 | 0.050 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.057 | 0.056 | 0.066 | 0.050 | 0.050 | 0.059\* | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.057 | 0.055 | 0.066 | 0.049 | 0.050 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.056 | 0.056 | 0.066 | 0.050 | 0.050 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 0.055 | 0.057 | 0.056 | 0.066 | 0.050 | 0.049 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| 均值% | 0.055 | 0.057 | 0.055 | 0.064 | 0.049 | 0.049 | 0.058 | 0.048 | 0.046 |
| s | 0.000522 | 0.000647 | 0.001433 | 0.002523 | 0.000647 | 0.000905 | 0.000405 | 0 | 0 |
| RSD% | 0.95 | 1.14 | 2.61 | 3.94 | 1.32 | 1.85 | 0.70 | 0 | 0 |

表18 精密度实验（6）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 7#样 | Mn | Ni | Al | Mg | Ti | Zr | Y | La | Ce |
| 测定值% | 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.58\* | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.52 | 0.57 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.52 | 0.55 | 0.52 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.52 | 0.55 | 0.52 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.58\* | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.61 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.61 | 0.57 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.52 | 0.55 | 0.52 | 0.61 | 0.56 | 0.55 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.52 | 0.55 | 0.52 | 0.61 | 0.56 | 0.55 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.61 | 0.57 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.61 | 0.57 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| 均值% | 0.53 | 0.55 | 0.53 | 0.59 | 0.56 | 0.56 | 0.57 | 0.46 | 0.50 |
| s | 0.005045 | 0 | 0.005222 | 0.024271 | 0.005045 | 0.005394 | 0.004045 | 0 | 0 |
| RSD% | 0.95 | 0 | 0.99 | 4.11 | 0.90 | 0.96 | 0.71 | 0 | 0 |

表19 精密度实验（7）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9#样 | Mn | Ni | Al | Mg | Ti | Zr | Y | La | Ce |
| 测定值% | 2.31 | 2.44 | 2.54 | 2.32 | 2.54 | 2.56 | 2.56 | 2.35 | 2.32 |
| 2.31 | 2.44 | 2.53 | 2.33 | 2.52 | 2.55 | 2.56 | 2.36 | 2.33 |
| 2.33 | 2.45 | 2.56 | 2.32 | 2.54 | 2.61 | 2.58 | 2.38 | 2.34 |
| 2.34 | 2.46 | 2.57 | 2.35 | 2.56 | 2.57 | 2.59 | 2.40 | 2.36 |
| 2.36\* | 2.45 | 2.57 | 2.35 | 2.56 | 2.58 | 2.60 | 2.40 | 2.36 |
| 2.31 | 2.43 | 2.52 | 2.48 | 2.51 | 2.49 | 2.53 | 2.34 | 2.30 |
| 2.32 | 2.43 | 2.53 | 2.49 | 2.51 | 2.49 | 2.54 | 2.34 | 2.30 |
| 2.31 | 2.43 | 2.52 | 2.49 | 2.51 | 2.48 | 2.53 | 2.34 | 2.29 |
| 2.31 | 2.42 | 2.51 | 2.48 | 2.50 | 2.47 | 2.53 | 2.33 | 2.29 |
| 2.32 | 2.42 | 2.54 | 2.49 | 2.51 | 2.50 | 2.54 | 2.34 | 2.32 |
| 2.33 | 2.42 | 2.53 | 2.50 | 2.52 | 2.50 | 2.54 | 2.33 | 2.31 |
| 均值% | 2.32 | 2.44 | 2.54 | 2.42 | 2.53 | 2.53 | 2.55 | 2.36 | 2.32 |
| s | 0.016181 | 0.013685 | 0.020405 | 0.081341 | 0.021149 | 0.047768 | 0.025442 | 0.026216 | 0.025298 |
| RSD% | 0.70 | 0.56 | 0.80 | 3.36 | 0.84 | 1.89 | 1.00 | 1.11 | 1.09 |

实验结果表明**，**6个梯度样品的相对标准偏差在0 %~8.71 %，精密度较好。

对上述样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，查表，当n=11，ɑ=0.05时临界值为2.355，ɑ=0.01时临界值为2.564，其中、，分析结果见表20~表37。

表20 试样中镍测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 0# | 1.639 | 1.639 | 无异常值 |
| 3# | 1.186 | 2.372 | 最大值为岐离值，保留。 |
| 4# | 2.165 | 1.082 | 无异常值 |
| 5# | 1.546 | 1.546 | 无异常值 |
| 7# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 9# | 1.461 | 1.461 | 无异常值 |

表21 试样中钠测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 0# | 1.675 | 1.196 | 无异常值 |
| 1# | 1.085 | 2.169 | 无异常值 |
| 3# | 1.689 | 1.689 | 无异常值 |
| 4# | 0.694 | 1.835 | 无异常值 |

表22 试样中铜测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.493 | 1.493 | 无异常值 |
| 3# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 4# | 0 | 2.141 | 无异常值 |

表23 试样中铁测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 0.756 | 2.519 | 最大值为岐离值，保留。 |
| 3# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 4# | 1.203 | 2.406 | 最大值为岐离值，保留。 |

表24 试样中钙测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.481 | 1.481 | 无异常值 |
| 3# | 1.761 | 1.761 | 无异常值 |
| 4# | 1.546 | 1.546 | 无异常值 |

表25 试样中锌测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 2.469 | 1.235 | 最小值为岐离值，保留。 |
| 3# | 2.070 | 0 | 无异常值 |
| 4# | 2.141 | 0 | 无异常值 |

表26 试样中铅测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 2.535 | 1.831 | 最小值为岐离值，保留。 |
| 3# | 2.375 | 0 | 最小值为岐离值，保留。 |
| 4# | 0 | 0 | 无异常值 |

表27 试样中镉测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 3# | 1.220 | 1.220 | 无异常值 |
| 4# | 1.980 | 0 | 无异常值 |

表28 试样中铬测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 2.521 | 0.840 | 最小值为岐离值，保留。 |
| 3# | 1.937 | 1.291 | 无异常值 |
| 4# | 1.626 | 1.301 | 无异常值 |

表29 试样中硅测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.912 | 1.471 | 无异常值 |
| 3# | 2.105 | 1.404 | 无异常值 |
| 4# | 1.044 | 2.410 | 最大值为岐离值，保留。 |

表30 试样中锰测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.587 | 1.587 | 无异常值 |
| 3# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 4# | 1.272 | 1.272 | 无异常值 |
| 5# | 1.916 | 0 | 无异常值 |
| 7# | 1.982 | 0 | 无异常值 |
| 9# | 0.618 | 2.472 | 最大值为岐离值，保留。 |

表31 试样中铝测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.361 | 2.041 | 无异常值 |
| 3# | 0.881 | 1.762 | 无异常值 |
| 4# | 1.367 | 1.025 | 无异常值 |
| 5# | 1.396 | 0.698 | 无异常值 |
| 7# | 1.915 | 0 | 无异常值 |
| 9# | 1.470 | 1.470 | 无异常值 |

表32 试样中镁测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 1# | 1.923 | 0 | 无异常值 |
| 3# | 0 | 1.938 | 无异常值 |
| 4# | 0 | 2.469 | 最大值为岐离值，保留。 |
| 5# | 1.189 | 0.793 | 无异常值 |
| 7# | 1.236 | 0.824 | 无异常值 |
| 9# | 1.229 | 0.984 | 无异常值 |

表33 试样中钛测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 5# | 1.546 | 1.546 | 无异常值 |
| 7# | 0 | 1.982 | 无异常值 |
| 9# | 1.419 | 1.419 | 无异常值 |

表34 试样中锆测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 5# | 1.105 | 1.105 | 无异常值 |
| 7# | 1.854 | 1.854 | 无异常值 |
| 9# | 1.256 | 1.675 | 无异常值 |

表35 试样中钇测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 5# | 0 | 2.469 | 最大值为岐离值，保留。 |
| 7# | 0 | 2.472 | 最大值为岐离值，保留。 |
| 9# | 0.786 | 1.965 | 无异常值 |

表36 试样中镧测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 5# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 7# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 9# | 1.144 | 1.526 | 无异常值 |

表37 试样中铈测定结果异常值分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *G*1 | *G*n | 结论 |
| 5# | 0 | 0 | 无异常值 |
| 7# | 0 | 3.317 | 无异常值 |
| 9# | 1.186 | 1.581 | 无异常值 |

结果表明：本方法不同水平11次分析数据除了12个岐离值外无异常值，方法重复性好。

9 准确度实验

对3#、4#、5#、9#样品进行标准加入回收率实验，通过定量加入待测元素的标准溶液，加标回收实验结果见表38、表39。

表38 样品加标回收（1）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3#样 | | | | 4#样 | | | | | |
| 本底μg | 加标μg | 测得μg | 回收率% | 本底μg | 加标μg | | 测得μg | | 回收率% |
| Cu | 183.1 | 100 | 276.42 | 93.32 | 352.4 | 200 | 539.02 | | 93.31 | |
| 200 | 367.14 | 92.02 | 400 | 734.24 | | 95.46 | |
| Fe | 312.7 | 200 | 498.22 | 92.76 | 509.2 | 400 | 894.88 | | 96.42 | |
| 300 | 605.5 | 97.60 | 600 | 1099.36 | | 98.36 | |
| Ca | 188.7 | 100 | 294.72 | 106.02 | 386.7 | 200 | 583.88 | | 98.59 | |
| 200 | 388.74 | 100.02 | 400 | 771.14 | | 96.11 | |
| Zn | 130.2 | 100 | 222.29 | 92.09 | 256.8 | 200 | 447.84 | | 95.52 | |
| 200 | 319.54 | 94.67 | 300 | 547.05 | | 96.75 | |
| Pb | 111.4 | 100 | 201.66 | 90.26 | 215.6 | 100 | 311.01 | | 95.41 | |
| 200 | 293.50 | 91.05 | 200 | 406.12 | | 95.26 | |
| Cd | 73.4 | 50 | 118.48 | 90.16 | 140.6 | 100 | 231.09 | | 90.49 | |
| 100 | 162.46 | 89.06 | 150 | 275.62 | | 90.01 | |
| Cr | 168.6 | 100 | 262.41 | 93.81 | 297.7 | 200 | 487.88 | | 95.09 | |
| 200 | 360.30 | 95.85 | 300 | 569.17 | | 90.49 | |
| Na | 293.7 | 200 | 482.44 | 94.37 | 390.3 | 200 | 596.00 | | 102.85 | |
| 300 | 586.41 | 97.57 | 400 | 780.78 | | 97.62 | |
| Si | 61.2 | 50 | 101.82 | 81.24 | 102.3 | 100 | 186.62 | | 84.32 | |
| 100 | 144.44 | 83.24 | 200 | 273.54 | | 85.62 | |
| Mn | 146.2 | 100 | 236.32 | 90.12 | 279.2 | 200 | 468.06 | | 94.43 | |
| 200 | 325.62 | 89.71 | 300 | 556.58 | | 92.46 | |
| Ni | 155.2 | 100 | 247.45 | 92.25 | 264.7 | 200 | 452.40 | | 93.85 | |
| 200 | 346.12 | 95.46 | 300 | 550.78 | | 95.36 | |
| Al | 141.7 | 100 | 238.93 | 97.23 | 288.5 | 200 | 484.68 | | 98.09 | |
| 200 | 331.08 | 94.69 | 300 | 587.42 | | 99.64 | |
| Mg | 154.5 | 100 | 255.63 | 101.13 | 294.0 | 200 | 491.00 | | 98.50 | |
| 200 | 352.12 | 98.81 | 300 | 580.80 | | 95.60 | |

表39 样品加标回收（2）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 5#样 | | | | 9#样 | | | | | |
| 本底μg | 加标μg | 测得μg | 回收率% | 本底μg | 加标μg | | 测得μg | | 回收率% |
| Mn | 109.48 | 50 | 158.83 | 95.70 | 4411.37 | 1160 | 5544.81 | | 97.71 | |
| 100 | 208.10 | 98.62 | 2320 | 6765.24 | | 101.46 | |
| Ni | 115.30 | 60 | 174.12 | 98.03 | 4823.05 | 1220 | 6029.51 | | 98.89 | |
| 120 | 234.88 | 99.65 | 2440 | 7340.40 | | 103.17 | |
| Al | 112.73 | 60 | 172.00 | 98.78 | 4938.13 | 1270 | 6209.02 | | 100.07 | |
| 120 | 230.88 | 98.46 | 2540 | 7620.88 | | 105.62 | |
| Mg | 129.98 | 60 | 191.69 | 102.85 | 4846.09 | 1210 | 6034.91 | | 98.25 | |
| 120 | 250.41 | 100.36 | 2420 | 7248.42 | | 99.27 | |
| La | 98.45 | 50 | 148.29 | 99.68 | 4622.00 | 1250 | 5845.38 | | 97.87 | |
| 100 | 197.87 | 99.42 | 2500 | 7182.50 | | 102.42 | |
| Y | 114.71 | 60 | 174.25 | 99.23 | 5003.30 | 1260 | 6244.02 | | 98.47 | |
| 120 | 234.49 | 99.82 | 2530 | 7502.18 | | 98.77 | |
| Ce | 90.59 | 50 | 140.37 | 99.56 | 4471.77 | 1260 | 5695.86 | | 97.15 | |
| 100 | 190.24 | 99.65 | 2550 | 7063.85 | | 101.65 | |
| Zr | 104.24 | 50 | 153.99 | 99.50 | 4949.82 | 1180 | 6093.59 | | 96.93 | |
| 100 | 204.08 | 99.84 | 2360 | 7359.38 | | 102.10 | |
| Ti | 100.50 | 50 | 150.00 | 99.00 | 5025.97 | 1160 | 6161.03 | | 97.85 | |
| 100 | 200.25 | 99.75 | 2320 | 7424.39 | | 103.38 | |

实验结果表明，方法的回收率在81.24 ％～105.62 ％之间，各元素的加标回收率较高。

**10 结论**

试料用高氯酸溶解，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，采用工作曲线法直接测定铜、铁、钙、锌、铅、镉、铬、钠、硅、铝、镁、锰、镍、镧、锆、钛、铈和钇元素的含量，其精密度和准确度能满足测定要求。建议推荐为有色金属行业标准。