

氧化锆、氧化钪化学分析方法

第 8 部分：氧化锆中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（讨论稿）

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司

2024 年 1 月

氧化锆、氧化钪化学分析方法
第 8 部分：氧化锆中杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工信厅科〔2023〕18号《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》文件精神（工信厅科函〔2023〕18号 2023-0422T-YS），行业标准《氧化锆、氧化钪化学分析方法 第8部分：氧化锆中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，由有研资源环境技术研究院（北京）有限公司提供样品，由上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗参与起草。该项目计划编号为2023-0422T-YS，项目计划完成时间为2024年。

1.2 主要参加单位介绍和主要负责人及参与人负责的工作。

本文件起草单位有：国标（北京）检验认证有限公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司。

其中国标（北京）检验认证有限公司负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、

宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。有研资源环境技术研究院（北京）有限公司提供样品。本文件主要起草单位负责人及参与人员主要职责见表 1。

表 1 标准参与人员与主要职责

参与人员	主要职责
张晓	标准工作前期调研、申报、样品搜集、实验方案的确定、标准文本和编制说明的编写、数理统计计算重复性限和再现性限
	承担一验的主要工作，包括对实验条件试验、实验步骤、试剂材料等的验证，并进行实验样品精密度试验并提供精密度数据标准文本、编制说明提出修改意见。
	承担二验的主要工作，进行实验样品精密度试验并提供精密度数据，对标准文本、编制说明提出修改意见。

起草单位国标（北京）检验认证有限公司于 2017 年 8 月 17 日成立，注册资金 5 亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国标（北京）检验认证有限公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

1.3 主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了

标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程安排如下：

1.3.1 起草阶段

(1) 任务落实：

2023 年 6 月 25 日全国有色金属标准化技术委员会召开了全国有色金属标准工作会议，在有色金属分标会上对《氧化锆 氧化钪化学分析方法第 8 部分和第 9 部分 》行业标准进行了任务落实。确定了由国标（北京）检验认证有限公司、、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钼业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司等 12 家单位参与起草。

其中国标（北京）检验认证有限公司负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。承德天大钼业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。有研资源环境技术研究院（北京）有限公司提供样品。

会上确定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化锆中的铝、钙、钴、铁、镁、锰、钼、钠、镍、磷、硅、钽、钛、钒、锌、锆等 17 种元素的测定，测定范围如下表

元素	检测范围/%	元素	检测范围/%
Al	0.004-0.70	Nb	0.05-0.10
Ca	0.002-4.0	Ni	0.004-0.10
Cr	0.01-0.10	P	0.01-0.05
Fe	0.002-1.0	Si	0.005-1.0
Hf	0.01-2.0	Ti	0.002-1.0
Mg	0.002-4.0	V	0.004-1.0
Mn	0.003-0.10	W	0.01-0.20
Mo	0.004-1.0	Zn	0.004-1.0
Na	0.05-1.0		

(2) 标准制定过程：

根据工信厅科〔2023〕18 号《工业和信息化部办公厅关于印发 2023 年第一批行业标准

制修订和外文版项目计划的通知》文件精神（工信厅科函[2023]18号 2023-0422T-YS），此标准的制定周期为16个月，因此标准制定小组根据周期制定标准制定计划如下：

2024年1月31日前—主起草单位完成试验工作，将样品+试验报告→一验二验证单位；

2024年4月28日前——验二验证单位完成验证，同时重复性数据+验证报告→主起草单位；

2024年6月30日前—主起草单位准备标准讨论稿（含试验报告）+讨论稿编制说明→标准预审会；

2024年8月31日前—主起草单位准备标准送审稿（方法标准含试验报告+验证报告）+送审稿编制说明+征求意见汇总处理表→审定会。

1.3.2 征求意见阶段

二、标准编制原则

2.1 符合性

本文件严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第9部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性和先进性：

目前对于氧化锆材料中微量元素的分析方法标准有 YS/T 568.8-2008《氧化锆、氧化钪化学分析方法 氧化锆中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，对氧化锆及下游产品的品质把控起到了非常重要的支撑作用。然而，随着相应产品标准 GB/T 26563-2011《电熔氧化锆》、HG/T 2773-2012《二氧化锆》、HG/T 4201.1-2011、《稳定氧化锆》的修订和实施以及分析检测技术的发展，该系列分析方法标准在测定元素种类、测定含量范围、测定过程等方面已无法满足配套使用的需求。

目前根据相关文献报道，分析氧化锆合金中微量杂质元素有采用氯化银为载体的单一载体蒸馏法，也有采用氯化银—碳粉—氯化钡，按一定比例配制的混合载体蒸馏法，这些方法在缺点是操作周期长，手续繁琐，精度差。随着电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）的出现，计算机的应用，软件的不断发展为原子发射光谱分析的精密测定奠定有利基础，ICP-AES由于其操作简便快速，精密度好，以至能够缩短分析周期，提高检测效率的优良的分析性能在材料分析中获得了广泛的应用。为此，我们选择对 YS/T 568.8-2008 进行修订，依旧采用 ICP-AES 的方法对氧化锆中微量杂质元素进行分析测定，

从而满足氧化锆多种微量杂质元素含量测定的技术要求。

三、确定标准主要内容的依据

3.1 测定元素种类与范围的确定

目前对于氧化锆材料中微量元素的分析方法标准仅有 2008 年制定的 YS/T 568.8-2008 《氧化锆、氧化钪化学分析方法 氧化锆中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，其中钙、镁、钠、铁、钛、锰、镍的分析范围分别为 0.004%-0.5%、0.004%-1.0%、0.10%-1.0%、0.004%-1.0%、0.004-1.0%、0.003-0.05%、0.004-0.05%，不能满足含量小于 0.002%的钙、镁、铁和钛，含量低于 0.05%的钠，含量高于 4%的钙和镁以及含量高于 0.05%的锰和镍的相关氧化锆产品的分析检测要求，同时该标准中没有对产品标准中规定的硅、磷、铬、钨和铌含量进行测定。因此，重新修订 YS/T 568.8 氧化锆的测定范围，具体范围如下：

表 1 氧化锆测定元素种类与范围 %（质量分数）

元素	检测范围/%	元素	检测范围/%
Al	0.004-0.70	Nb	0.05-0.10
Ca	0.002-4.0	Ni	0.004-0.10
Cr	0.01-0.10	P	0.01-0.05
Fe	0.002-1.0	Si	0.005-1.0
Hf	0.01-2.0	Ti	0.002-1.0
Mg	0.002-4.0	V	0.004-1.0
Mn	0.003-0.10	W	0.01-0.20
Mo	0.004-1.0	Zn	0.004-1.0
Na	0.05-1.0		

3.2 样品的溶解

氧化锆的组成成分主要为氧化锆、氧化钪等，根据实验经验，考察不同溶解方式的溶解效果。试验发现，称取 0.10g 氧化锆样品，分别试验电热板、高压溶样罐、微波消解不同溶样方式的效果，结果证明，电热板消解过程中，有些样品未完全溶解，高压溶样罐和微波消解两种方式都可以将样品消解完全，相对于高压消解罐的方法微波消解的智能化程度高、可以控温、空压，避免污染，空白值低，处理样品周期短，效率更高，综合考虑，本实验采用高压罐溶样方式。

表 2 不同溶样方式的选择

序号	溶解体系	溶解方式	溶解速率	溶解效果
1	HNO ₃ :HF=1:1	电热板	——	有些样品未完全溶解
2		高压溶样罐	慢	溶清
3		微波消解	快	溶清

在酸度实验过程中发现当钙含量大于 0.50%时, 溶样加入的氢氟酸与其反应生成少量的氟化物沉淀, 检测结果偏低。因此采用硝酸-氢氟酸-微波消解-高氯酸冒烟方式溶解样品, 具体步骤如下: 将试料置于微波消解罐中, 加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸, 微波辅助消解至样品溶解完全, 取下冷却至室温。将试料溶液移至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2 mL 高氯酸, 低温加热冒浓白烟至近干, 取下冷却, 用少量水吹洗杯壁, 加入 4 mL 硝酸, 10 mL 水, 加热煮沸 20 min, 取下冷却, 移至相应体积的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

3.3 仪器条件优化

考察了电感耦合等离子体发射光谱的仪器条件, 主要包括射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、冷却气流量、观察高度、进液泵速等对被测元素谱线发射强度的影响, 选择了最优组合的仪器测量参数, 见表 3。

表 3 仪器最佳参数

功率 power (kw)	雾化气流量 Atomization gas flow rate (L/min)	辅助气流量 Auxiliary Gas Flow (L/min)	等离子气 流量 Plasma gas flow rate (L/min)	泵速 pump speed (rpm)	观察高度 observation height (mm)	一次读 数时间 One reading time /s	稳定 时间 stability time/s	进样时 间 inject time/s
1.20	0.70	1.00	12.0	12	8	5	15	25

3.4 分析谱线选择

通过实验结合仪器自带谱图, 选择待测元素不受基体和其它共存元素峰干扰, 结合灵敏度和信噪比等参数, 选择待测元素合适谱线, 见表 4。

表 4 待测元素谱线选择

nm

元素	谱线	元素	谱线
Al	167.081/394.401	Nb	292.088
Ca	393.366	Ni	221.647/231.604
Cr	206.550	P	182.878/213.618
Fe	259.940	Si	250.690/251.611
Hf	282.022/277.336	Ti	334.941/336.122
Mg	279.553	V	292.401/309.311
Mn	257.610	W	207.912/09.475
Mo	202.032/204.598	Zn	202.548/213.875

Na	589.592		
----	---------	--	--

备注：由于仪器不同，上述推荐用分析谱线不一定适用于所有仪器，因此，在实验中，需要根据所用仪器，选择合适的分析谱线。

3.5 酸度影响

3.5.1 为了考察酸度对待测元素的影响情况，以 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的待测元素标准溶液为研究对象，分别加入下表所述浓度的酸，按照实验方法及选定的仪器条件进行测定，结果见表 5。

表 5 测试酸度对待测元素标准溶液发射强度的影响

酸度	元素及加入浓度								
	0.50	2.00	10.00	0.50	2.00	10.00	0.50	2.00	10.00
	Al ($\mu\text{g/mL}$)			Cr ($\mu\text{g/mL}$)			Fe ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	1354	13795	27609	2313	23507	45259	1269	12118	23328
3mLHNO ₃ +3mLHF	1364	13654	27297	2371	23328	45026	1153	11955	23158
5mLHNO ₃ +5mLHF	1343	13684	27874	2290	23291	45368	1235	11974	22986
	Hf ($\mu\text{g/mL}$)			Mn ($\mu\text{g/mL}$)			Mo ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	699	6906	13186	13190	132750	259478	933	9088	17847
3mLHNO ₃ +3mLHF	703	6756	13259	13564	132116	265042	957	8898	17985
5mLHNO ₃ +5mLHF	689	6716	13245	13589	131908	259875	956	8872	17469
	Na ($\mu\text{g/mL}$)			Nb ($\mu\text{g/mL}$)			Ni ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	3386	32771	101428	2076	21196	40737	513	5034	9951
3mLHNO ₃ +3mLHF	3398	32201	99868	2013	20602	40568	523	4952	10231
5mLHNO ₃ +5mLHF	3492	31087	102369	2156	20324	40123	534	4924	10325
	P ($\mu\text{g/mL}$)			Si ($\mu\text{g/mL}$)			Ti ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	192	1793	3569	658	6318	12631	5069	51221	103301
3mLHNO ₃ +3mLHF	185	1785	3578	663	6058	12598	5037	50582	110098
5mLHNO ₃ +5mLHF	203	1793	3356	643	6213	12799	5069	50683	104689
	V ($\mu\text{g/mL}$)			W ($\mu\text{g/mL}$)			Zn ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	1981	19809	39675	309	3110	6580	2013	20164	40421
3mLHNO ₃ +3mLHF	1984	19735	40235	310	3096	6118	1987	19630	41077
5mLHNO ₃ +5mLHF	1999	19768	40368	302	3086	6132	1965	19316	41006
	Ca ($\mu\text{g/mL}$)			Mg ($\mu\text{g/mL}$)					
2mLHNO ₃	105257	1004466	2011336	25552	245966	500940			
2mLHNO ₃ +2mLHF	101465	1005027	1950376	24840	256470	495507			
2mLHNO ₃ +5mLHF	103102	927428	1714951	25141	249850	502758			
2mLHNO ₃ +10mLHF	107723	817148	1513071	25700	251380	495205			

通过以上实验数据可以发现，Ca 受氢氟酸影响较大，酸度对其他元素信号强度的影响不大，所以在保证样品能够完全溶解的情况下，选择 2mLHNO₃+2mLHF 的酸度溶样。测定含量高于 0.50% 的钙、镁时，采用高氯酸冒烟的方式进行溶样。

3.5.2 高氯酸用量的考察

同时称取 12 份纯锆于消解罐中，分别加入钙、镁 0.50 mg、2.00 mg、4.00 mg（每个梯度 4 份），按照 2.4.4 实验方法进行实验，样品转移到聚四氟乙烯烧杯后，加入不同量高氯酸，考察高氯酸加入量对钙镁测定的影响。

表 6 测试酸度对待测元素标准溶液发射强度的影响

回收率% 高氯酸加入量/ml	元素加入量/mg					
	0.50	2.00	4.00	0.50	2.00	4.00
	Ca			Mg		
1	99.6	98.6	97.3	100.2	96.8	97.8
2	99.8	99.8	100.1	99.5	99.8	100.2
3	100.2	98.9	100.3	99.9	100.3	100.5
5	100.3	99.4	99.9	100.4	100.5	99.8

通过实验可得，高氯酸加入 1 mL 时，回收率偏低，加入 2 mL~5 mL 时，钙镁回收率在 99.4%~100.5% 之间，但是随着加入高氯酸量的增加，空白样品的值也在增加，因此考虑样品空白和经济节约环保，高氯酸最终加入量为 2 mL。

3.6 基体效应影响

氧化锆中主要基体元素是氧化锆，根据样品称样量，分别加入 500mg、100mg、10mg 三个梯度的氧化锆。根据称样量，称取 0.50 g 样品时，待测元素分别加入以 0.10 µg/mL、0.20 µg/mL、0.50 µg/mL；称样量为 0.10g 时和 10.00 µg/mL 待测元素分别加入以 1.0 µg/mL、2.0 µg/mL、10.0 µg/mL，待测元素含量范围在 1%~5% 时，钙、钠别加入以 10.0 µg/mL、20µg/mL、40µg/mL，钪加入 10.0 µg/mL、20µg/mL、50µg/mL，分取后考察基体影响。

在选定的仪器工作条件下测定其浓度，考察不同氧化锆基体含量对待测元素测定的影响，结果见表 7。氧化锆基体为 100mg、10mg 时，对待测元素没有干扰，氧化锆基体为 500mg 时对部分待测元素有一定的干扰，但是各元素回收率均在 95%~110% 之间，因此，试验未采用基体匹配的方式进行测试。

表 7 氧化锆基体对待测元素测定的影响

氧化锆加入量	元素	0.10µg/mL	0.20µg/mL	0.50µg/mL	元素	0.10µg/mL	0.20µg/mL	0.50µg/mL
500mg	Al	0.096	0.19	0.48	Ni	0.095	0.18	0.49

	Ca	0.098	0.20	0.49	Si	0.11	0.20	0.52
	Fe	0.11	0.21	0.53	Ti	0.11	0.19	0.50
	Mg	0.096	0.18	0.48	V	0.10	0.19	0.20
	Mn	0.096	0.19	0.49	Zn	0.095	0.19	0.47
	Mo	0.11	0.22	0.53				
氧化锆加入量	元素	1 μ g/mL	5 μ g/mL	10 μ g/mL	元素	1 μ g/mL	5 μ g/mL	10 μ g/mL
100mg	Al	1.02	2.03	9.98	Nb	0.98	4.95	10.03
	Ca	0.98	2.06	9.95	Ni	1.04	2.04	9.96
	Cr	1.04	4.95	10.03	P	1.02	2.11	9.90
	Fe	0.99	4.93	10.08	Si	0.99	2.06	10.11
	Hf	1.00	4.96	10.06	Ti	1.00	4.96	9.94
	Mg	1.03	2.10	9.96	V	0.98	4.93	9.99
	Mn	1.01	2.00	9.99	W	0.99	4.98	10.05
	Mo	0.99	2.03	10.01	Zn	1.03	2.00	9.97
	Na	0.98	4.96	9.97				
氧化锆加入量	元素	10 μ g/mL	20 μ g/mL	40 μ g/mL	元素	10 μ g/mL	20 μ g/mL	50 μ g/mL
100mg	Ca	9.98	20.11	39.87	Fe	10.06	19.86	50.13
	Mg	10.06	19.99	39.98				

3.7 共存元素干扰

根据氧化锆产品标准 GB/T 26563-2011《电熔氧化锆》、HG/T 2773-2012《二氧化锆》、HG/T 4201.1-2011《稳定氧化锆》及实际产品情况，除基体氧化锆以外，主要存在元素为 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 等元素。根据产品标准中的要求，各元素可能存在的最大量为： Al_2O_3 （1.2%）， CaO （4.50%）， Fe_2O_3 （0.15%）， MgO （4.50%）， SiO_2 （0.8%）， TiO_2 （0.25%）、 HfO_2 （5%）、 Y_2O_3 （14.2%）。为了考察氧化锆中主要存在元素对待测元素的干扰情况，以 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的待测元素标准溶液为研究对象，加入最高量的干扰元素，按照实验方法及选定的仪器工作条件进行测定，结果见表 8。

表 8 共存元素对待测元素的干扰

Al 加入量	元素	0.10 $\mu\text{g/mL}$	0.50 $\mu\text{g/mL}$	元素	0.10 $\mu\text{g/mL}$	0.50 $\mu\text{g/mL}$	元素	0.10 $\mu\text{g/mL}$	0.50 $\mu\text{g/mL}$
3.5mg	Ca	0.099	0.49	Mo	0.101	0.49	V	0.106	0.49
	Fe	0.099	0.48	Ni	0.099	0.47	Zn	0.104	0.52
	Mg	0.106	0.51	Si	0.105	0.48			
	Mn	0.099	0.48	Ti	0.112	0.52			

Al 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
0.7mg	Ca	1.95	10.05	Mo	1.94	9.93	Ti	1.94	10.04
	Cr	2.06	10.14	Na	2.04	9.94	V	1.99	10.09
	Fe	2.07	10.03	Nb	2.08	10.03	W	2.00	9.90
	Hf	2.06	9.94	Ni	2.05	9.93	Zn	1.94	9.99
	Mg	1.97	10.10	P	1.96	10.13			
	Mn	1.96	10.06	Si	2.04	9.89			
Ca 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
16mg	Al	0.115	0.47	Mo	0.113	0.52	V	0.101	0.49
	Fe	0.102	0.48	Ni	0.102	0.51	Zn	0.098	0.51
	Mg	0.100	0.52	Si	0.107	0.49			
	Mn	0.109	0.50	Ti	0.099	0.51			
Ca 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
3.5mg	Al	1.90	10.09	Mo	1.89	10.05	Ti	2.01	10.02
	Cr	1.98	10.14	Na	2.07	10.10	V	1.93	9.88
	Fe	1.93	10.09	Nb	1.98	9.93	W	1.90	10.04
	Hf	1.98	10.00	Ni	2.07	10.04	Zn	2.06	10.11
	Mg	1.92	9.92	P	1.90	9.92			
	Mn	2.05	9.92	Si	2.02	10.07			
Fe 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
0.5mg	Al	0.108	0.51	Mo	0.104	0.51	V	10.11	0.099
	Ca	0.114	0.50	Ni	0.097	0.50	Zn	10.10	0.103
	Mg	0.104	0.51	Si	0.097	0.48		9.82	
	Mn	0.098	0.48	Ti	0.099	0.51		9.79	
Fe 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
0.1mg	Al	1.93	9.94	Mo	2.05	10.07	Ti	2.08	9.95
	Ca	1.91	10.14	Na	2.09	9.95	V	2.06	10.05
	Cr	2.02	9.95	Nb	2.06	10.05	W	1.91	10.12
	Hf	1.96	10.13	Ni	2.01	10.13	Zn	1.94	10.03
	Mg	1.93	10.02	P	2.09	10.07			
	Mn	1.96	9.95	Si	1.95	10.04			
Mg 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
15mg	Al	0.099	0.50	Mo	0.104	0.51	V	0.111	0.52
	Ca	0.098	0.49	Ni	0.098	0.50	Zn	0.096	0.47
	Fe	0.111	0.51	Si	0.103	0.49			

	Mn	0.100	0.48	Ti	0.101	0.50			
Mg 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
3mg	Al	1.94	10.05	Mo	1.94	10.06	Ti	2.08	10.02
	Ca	1.93	10.05	Na	2.04	10.00	V	2.07	10.11
	Cr	2.04	10.04	Nb	1.91	10.10	W	2.00	9.95
	Fe	2.02	10.00	Ni	2.06	9.93	Zn	1.95	10.03
	Hf	1.92	10.00	P	1.94	10.13			
	Mn	2.06	10.13	Si	1.90	9.91			
Si 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
2mg	Al	0.104	0.48	Mn	0.104	0.49	V	0.098	0.48
	Ca	0.098	0.50	Mo	0.098	0.50	Zn	0.095	0.51
	Fe	0.097	0.51	Ni	0.097	0.52			
	Mg	0.104	0.50	Ti	0.104	0.49			
Si 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
0.4mg	Al	2.00	10.02	Mn	1.93	9.93	Ti	2.07	10.11
	Ca	1.92	9.96	Mo	2.00	10.03	V	1.91	9.92
	Cr	1.92	9.96	Na	1.93	10.12	W	1.90	10.05
	Fe	1.97	10.04	Nb	1.96	9.98	Zn	1.96	9.91
	Hf	2.02	10.02	Ni	2.04	10.11			
	Mg	2.02	10.10	P	1.95	10.06			
Ti 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
1mg	Al	0.097	0.49	Mn	0.099	0.50	V	0.097	0.48
	Ca	0.112	0.49	Mo	0.099	0.52	Zn	0.095	0.49
	Fe	0.111	0.49	Ni	0.106	0.49			
	Mg	0.108	0.51	Si	0.098	0.52			
Ti 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
0.2mg	Al	2.07	9.92	Mn	2.10	10.05	Si	1.95	9.94
	Ca	2.03	10.07	Mo	2.05	9.95	V	2.02	9.93
	Cr	2.00	9.96	Na	1.95	9.98	W	2.02	10.11
	Fe	2.07	9.98	Nb	1.95	10.07	Zn	2.01	10.08
	Hf	1.99	9.98	Ni	1.94	10.05			
	Mg	2.06	9.95	P	2.01	10.12			
Hf 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
25mg	Al	0.104	0.51	Mn	0.104	0.48	Ti	0.112	0.48
	Ca	0.099	0.48	Mo	0.098	0.50	V	0.096	0.50

	Fe	0.110	0.50	Ni	0.095	0.47	Zn	0.103	0.47
	Mg	0.097	0.48	Si	0.099	0.48			
Hf 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
2.0mg	Al	2.01	10.06	Mo	2.03	9.89	Ti	1.91	9.89
	Ca	2.04	9.95	Na	2.07	9.98	V	2.01	10.00
	Cr	2.04	9.95	Nb	2.07	9.95	W	2.05	10.11
	Fe	1.92	10.09	Ni	2.08	10.13	Zn	2.04	10.07
	Mg	1.97	9.95	P	1.89	10.04			
	Mn	2.02	9.99	Si	2.10	10.06			
Y 加入量	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL	元素	0.10 μ g/mL	0.50 μ g/mL
60mg	Al	0.102	0.52	Mn	0.104	0.52	Ti	0.097	0.50
	Ca	0.095	0.49	Mo	0.099	0.50	V	0.106	0.47
	Fe	0.104	0.51	Ni	0.108	0.52	Zn	0.108	0.48
	Mg	0.098	0.52	Si	0.098	0.51			
Y 加入量	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL	元素	2g/mL	10 μ g/mL
12mg	Al	1.90	10.13	Mn	2.04	9.89	Si	2.09	9.91
	Ca	2.08	10.02	Mo	2.01	10.13	Ti	1.91	10.09
	Cr	2.09	9.97	Na	1.98	9.97	V	2.06	9.90
	Fe	1.99	9.97	Nb	2.00	10.05	W	1.97	10.05
	Hf	2.10	9.91	Ni	2.04	10.00	Zn	2.07	9.98
	Mg	1.95	10.10	P	2.02	9.89			

由上表可得，共存元素对各元素的测试没有干扰。

3.8 工作曲线配制及方法检出限

3.8.1 工作曲线的配制

(1) 分别移取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 混合标准溶液 (2.1.6、2.1.7) 于一系列 100mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸 (2.1.2) 和 2mL 氢氟酸 (2.1.3)，稀释至刻度，混匀。

(2) 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 标准贮存溶液 (2.1.6) 于一系列 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸 (2.1.2) 和 2mL 氢氟酸 (2.1.3)，稀释至刻度，混匀。

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 标准贮存溶液 (2.1.7) 于一系列 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸 (2.2.2)，稀释至刻度，混匀。

3.8.2 校准曲线及线性

按照仪器优化的工作条件，以分析元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制校准曲线，各元素的线性范围、回归方程结果见表 9。

表 9 各元素的线性范围、回归方程、相关系数

元素	波长(nm)	线性范围 (μg/mL)	线性回归方程	相关系数
Al	167.081	0.1~10.0	$y=432.35 \cdot x+3.77$	1.0000
Al	394.401	0.1~10.0	$y=2758.55 \cdot x-4.77$	1.0000
Ca	393.366	0.1~10.0	$y=188791.27 \cdot x+18799.24$	0.9999
Cr	206.550	0.1~10.0	$y=4527.12 \cdot x+31.57$	1.0000
Fe	259.940	0.1~10.0	$y=2328.95 \cdot x+23.91$	0.9999
Hf	282.022	0.1~10.0	$y=808.47 \cdot x+17.92$	1.0000
Hf	277.336	0.1~10.0	$y=1314.13 \cdot x+37.67$	1.0000
Hf	264.141	0.1~10.0	$y=618.86 \cdot x+20.00$	1.0000
Mg	279.553	0.1~10.0	$y=50362.92 \cdot x+218.50$	1.0000
Mn	257.610	0.1~10.0	$y=25951.13 \cdot x+32.41$	1.0000
Mo	202.032	0.1~10.0	$y=1778.89 \cdot x+37.07$	1.0000
Mo	204.598	0.1~10.0	$y=926.75 \cdot x+18.72$	1.0000
Na	589.592	0.1~10.0	$y=7761.63 \cdot x+23830.48$	0.9999
Nb	292.088	0.1~10.0	$y=4062.17x+71.13$	1.0000
Ni	221.647	0.1~10.0	$y=998.32x+9.92$	0.9999
Ni	231.604	0.1~10.0	$y=743.56x+12.98$	1.0000
P	182.878	0.1~10.0	$y=178.60 \cdot x+6.70$	0.9998
P	213.618	0.1~10.0	$y=354.95 \cdot x+22.30$	0.9999
Si	250.690	0.1~10.0	$y=312.23x+33.476$	0.9999
Si	251.611	0.1~10.0	$y=1247.4x+138.8$	0.9999
Ti	334.941	0.1~10.0	$y=21991.78 \cdot x+10.84$	1.0000
Ti	336.122	0.1~10.0	$y=10564.97 \cdot x+163.30$	1.0000

V	292.401	0.1~10.0	$y = 2759.96x + 88.28$	0.9999
V	309.311	0.1~10.0	$y = 3947.65x + 32.88$	1.0000
W	207.912	0.1~10.0	$y = 619.37x + 28.38$	0.9999
W	209.475	0.1~10.0	$y = 309.82x + 12.48$	1.0000
Zn	202.548	0.1~10.0	$y = 2858.11x + 6.70$	1.0000
Zn	213.875	0.1~10.0	$y = 3883.19x + 17.14$	1.0000

3.9 检出限

对样品空白进行 11 次连续测定, 计算其标准偏差, 以 3 倍的标准偏差所对应的浓度即为本方法的检出限, 10 倍的标准偏差为定量限, 结果见表 10。

表 10 检出限试验结果

元素	测定值											标准偏差 s	检出限 $\mu\text{g/mL}$	定量限 $\mu\text{g/mL}$
Al	0.002	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.005	0.002	0.007	0.005	0.006	0.002	0.006	0.018
Ca	0.012	0.017	0.012	0.018	0.012	0.018	0.009	0.011	0.010	0.011	0.009	0.003	0.010	0.034
Cr	0.007	0.004	0.008	0.007	0.000	0.002	0.002	0.001	0.011	0.004	0.004	0.003	0.010	0.034
Fe	0.021	0.025	0.024	0.027	0.021	0.025	0.028	0.024	0.024	0.027	0.024	0.002	0.007	0.023
Hf	0.016	0.022	0.018	0.018	0.025	0.034	0.024	0.031	0.027	0.013	0.011	0.007	0.022	0.073
Mg	0.007	0.008	0.006	0.008	0.001	0.001	0.001	0.001	0.006	0.002	0.005	0.003	0.009	0.030
Mn	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.004	0.001	0.002	0.008
Mo	0.003	0.003	0.007	0.004	0.006	0.005	0.007	0.006	0.003	0.009	0.004	0.002	0.006	0.020
Na	0.006	0.007	0.009	0.005	0.006	0.007	0.005	0.003	0.005	0.002	0.001	0.002	0.007	0.023
Nb	0.002	0.005	0.002	0.009	0.013	0.004	0.001	0.005	0.007	0.003	0.012	0.004	0.012	0.041
Ni	0.010	0.009	0.007	0.012	0.008	0.004	0.009	0.005	0.005	0.007	0.003	0.003	0.008	0.028
P	0.046	0.037	0.036	0.045	0.034	0.022	0.036	0.048	0.024	0.030	0.030	0.009	0.026	0.086
Si	0.009	0.008	0.009	0.007	0.006	0.009	0.017	0.009	0.008	0.010	0.006	0.003	0.009	0.031
Ti	0.006	0.009	0.008	0.007	0.008	0.006	0.007	0.002	0.006	0.002	0.008	0.002	0.007	0.023
V	0.010	0.008	0.010	0.008	0.008	0.011	0.011	0.008	0.014	0.010	0.008	0.002	0.006	0.019
W	0.011	0.019	0.017	0.009	0.023	0.017	0.017	0.018	0.028	0.017	0.023	0.005	0.016	0.053
Zn	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.011

3.10 精密度

按照标准文本的分析步骤对待测元素不同含量的样品进行 11 次测定, 1#样品~4#样品为实际样品, 5#、6#样品为合成样品, 具体合成方式见下表, 计算标准偏差及 RSD, 结果见表 11。

表 11 精密度试验结果

元素	测定值												平均值	标准偏差	RSD%
1#															
Al	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	/	/	
Ca	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	/	/	
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Fe	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	/	/	
Hf	0.082	0.083	0.083	0.083	0.083	0.082	0.084	0.083	0.083	0.082	0.081	0.082	0.0010	1.2	
Mg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	/	/	
Mn	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	/	/	
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	/	/	
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Ni	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	/	/	
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Si	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	/	/	
Ti	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	/	/	
V	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	/	/	
W	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Zn	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	/	/	
2#															
Al	0.090	0.091	0.090	0.090	0.089	0.088	0.091	0.093	0.089	0.087	0.092	0.090	0.0017	1.9	
Ca	0.068	0.067	0.068	0.068	0.063	0.068	0.068	0.068	0.069	0.069	0.069	0.068	0.0017	2.5	
Cr	0.052	0.049	0.050	0.043	0.046	0.051	0.048	0.050	0.048	0.047	0.052	0.049	0.0027	2.6	
Fe	0.237	0.224	0.205	0.227	0.243	0.238	0.215	0.226	0.233	0.242	0.230	0.229	0.0116	2.0	
Hf	1.901	1.938	1.932	1.921	1.928	1.937	1.902	1.935	1.926	1.921	1.933	1.925	0.0129	0.7	
Mg	0.087	0.086	0.087	0.072	0.082	0.087	0.083	0.085	0.084	0.080	0.082	0.083	0.0044	2.3	
Mn	0.096	0.096	0.097	0.096	0.090	0.097	0.096	0.096	0.097	0.096	0.097	0.096	0.0020	2.1	
Mo	0.029	0.030	0.030	0.030	0.029	0.031	0.031	0.030	0.030	0.029	0.031	0.030	0.0008	2.6	
Na	0.032	0.032	0.032	0.031	0.031	0.033	0.034	0.030	0.033	0.031	0.032	0.032	0.0011	3.6	
Nb	0.105	0.102	0.105	0.104	0.107	0.097	0.096	0.098	0.098	0.101	0.102	0.101	0.0037	3.6	
Ni	0.099	0.098	0.099	0.100	0.092	0.099	0.096	0.097	0.098	0.097	0.099	0.098	0.0022	2.3	
P	0.021	0.018	0.021	0.018	0.019	0.022	0.023	0.019	0.023	0.022	0.021	0.021	0.0019	9.0	
Si	0.094	0.092	0.094	0.095	0.093	0.093	0.094	0.095	0.096	0.092	0.094	0.094	0.0013	1.4	
Ti	0.103	0.103	0.103	0.104	0.095	0.104	0.095	0.105	0.096	0.096	0.096	0.100	0.0043	4.3	
V	0.081	0.081	0.082	0.082	0.076	0.082	0.081	0.080	0.081	0.081	0.081	0.081	0.0017	2.1	
W	0.093	0.093	0.094	0.092	0.094	0.090	0.092	0.091	0.091	0.090	0.090	0.092	0.0015	1.7	
Zn	0.095	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.097	0.097	0.096	0.095	0.096	0.0006	0.7	
3#															
Al	0.493	0.493	0.476	0.451	0.484	0.498	0.494	0.502	0.471	0.484	0.479	0.484	0.0146	3.0	
Ca	0.331	0.353	0.323	0.348	0.313	0.332	0.348	0.348	0.347	0.350	0.338	0.339	0.0129	3.8	
Cr	0.456	0.430	0.456	0.446	0.436	0.462	0.439	0.465	0.454	0.444	0.460	0.450	0.0115	2.6	
Fe	0.391	0.398	0.394	0.403	0.383	0.408	0.388	0.397	0.391	0.400	0.405	0.396	0.0076	1.9	
Hf	4.486	4.692	4.572	4.550	4.519	4.437	4.495	4.698	4.592	4.563	4.527	4.557	0.0808	1.8	
Mg	0.443	0.442	0.429	0.416	0.441	0.443	0.441	0.428	0.437	0.440	0.420	0.435	0.0097	2.2	
Mn	0.505	0.506	0.506	0.488	0.480	0.506	0.509	0.510	0.508	0.509	0.505	0.503	0.0097	1.9	
Mo	0.102	0.101	0.103	0.100	0.098	0.103	0.101	0.099	0.101	0.100	0.102	0.101	0.0016	1.6	
Na	0.107	0.106	0.108	0.105	0.101	0.108	0.101	0.099	0.101	0.097	0.095	0.103	0.0045	4.4	
Nb	0.033	0.032	0.034	0.035	0.032	0.031	0.033	0.032	0.033	0.033	0.032	0.033	0.0011	3.4	
Ni	0.489	0.490	0.489	0.474	0.464	0.486	0.486	0.485	0.485	0.460	0.481	0.481	0.0103	2.2	
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/	
Si	0.487	0.499	0.494	0.499	0.496	0.491	0.485	0.488	0.494	0.493	0.490	0.492	0.0047	1.0	
Ti	0.487	0.488	0.488	0.474	0.464	0.484	0.485	0.487	0.487	0.473	0.484	0.482	0.0080	1.7	
V	0.260	0.259	0.260	0.252	0.245	0.258	0.263	0.262	0.255	0.250	0.261	0.257	0.0057	2.2	
W	0.426	0.429	0.426	0.415	0.407	0.427	0.427	0.428	0.413	0.410	0.427	0.421	0.0083	2.0	
Zn	0.484	0.486	0.485	0.471	0.463	0.483	0.488	0.491	0.489	0.487	0.480	0.482	0.0084	1.7	
4#															
Al	0.972	0.970	0.968	0.979	0.982	0.973	0.983	0.985	1.001	0.987	0.994	0.981	0.0103	1.1	
Ca	0.704	0.706	0.707	0.701	0.708	0.705	0.698	0.710	0.706	0.704	0.705	0.705	0.0034	0.5	
Cr	1.000	1.000	1.017	0.994	1.003	0.996	1.020	0.990	1.000	1.017	0.994	1.003	0.0104	1.0	
Fe	0.608	0.613	0.608	0.607	0.609	0.605	0.659	0.630	0.658	0.635	0.630	0.624	0.0202	3.2	

Hf	1.405	1.405	1.398	1.419	1.418	1.392	1.406	1.399	1.421	1.416	1.390	1.406	0.0110	0.8
Mg	0.915	0.929	0.917	0.933	0.924	0.880	0.878	0.862	0.890	0.895	0.925	0.904	0.0243	2.7
Mn	1.008	1.013	1.017	1.007	1.012	1.008	1.013	1.017	1.007	1.012	1.027	1.013	0.0059	0.6
Mo	0.215	0.216	0.211	0.211	0.215	0.219	0.218	0.217	0.213	0.215	0.218	0.215	0.0027	1.3
Na	0.221	0.223	0.217	0.222	0.223	0.219	0.216	0.211	0.211	0.214	0.222	0.218	0.0046	2.1
Nb	0.036	0.036	0.040	0.036	0.038	0.037	0.040	0.038	0.038	0.039	0.037	0.038	0.0015	3.9
Ni	1.015	1.017	1.022	1.015	1.015	1.013	1.02	1.014	1.013	1.066	1.053	1.024	0.0181	1.8
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	/	/
Si	0.996	0.993	0.989	0.992	0.979	0.982	0.996	0.994	0.975	0.974	0.979	0.986	0.0086	0.9
Ti	0.980	0.983	0.991	0.981	0.986	0.990	0.993	1.001	0.991	0.994	0.999	0.990	0.0069	0.7
V	0.436	0.438	0.441	0.436	0.438	0.441	0.442	0.447	0.439	0.443	0.444	0.440	0.0034	0.8
W	0.891	0.889	0.882	0.880	0.887	0.881	0.882	0.873	0.873	0.879	0.885	0.882	0.0058	0.7
Zn	1.003	1.005	1.016	1.001	1.003	1.005	1.015	1.020	1.007	1.009	1.019	1.009	0.0069	0.7
5# (1#样品加 Al、Ca、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Si、Ti、V、Zn 各 25 μg)														
Al	0.0049	0.0049	0.0048	0.0051	0.0052	0.0050	0.0049	0.0052	0.0053	0.0051	0.0050	0.0050	0.0002	3.1
Ca	0.0056	0.0053	0.0053	0.0054	0.0055	0.0053	0.0058	0.0052	0.0055	0.0054	0.0052	0.0054	0.0002	3.2
Fe	0.0053	0.0055	0.0056	0.0054	0.0055	0.0054	0.0052	0.0054	0.0056	0.0055	0.0056	0.0055	0.0001	2.3
Mg	0.0052	0.0048	0.0050	0.0050	0.0052	0.0050	0.0050	0.0052	0.0049	0.0051	0.0050	0.0050	0.0001	2.7
Mn	0.0049	0.0052	0.0048	0.0050	0.0051	0.0052	0.0048	0.0050	0.0052	0.0052	0.0049	0.0050	0.0002	3.4
Mo	0.0052	0.0051	0.0048	0.0050	0.0049	0.0048	0.0053	0.0052	0.0052	0.0049	0.0052	0.0050	0.0002	3.4
Ni	0.0049	0.0051	0.0052	0.0049	0.0048	0.0051	0.0050	0.0048	0.0049	0.0051	0.0049	0.0050	0.0001	2.8
Si	0.0057	0.0058	0.0054	0.0052	0.0053	0.0055	0.0054	0.0056	0.0056	0.0055	0.0053	0.0055	0.0002	3.3
Ti	0.0052	0.0052	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0051	0.0048	0.0050	0.0050	0.0051	0.0050	0.0001	2.3
V	0.0048	0.0051	0.0052	0.0048	0.0052	0.0053	0.0049	0.0048	0.0051	0.0051	0.0051	0.0050	0.0002	3.2
Zn	0.0052	0.0049	0.0051	0.0050	0.0053	0.0052	0.0051	0.0050	0.0048	0.0051	0.0051	0.0051	0.0001	2.8
6# (4#样品加 Ca、Mg 各 3.00mg, Na、Mo 各 0.80mg, Fe0.40mg, P0.50mg, V 各 0.60mg)														
Ca	3.714	3.653	3.652	3.630	3.631	3.711	3.688	3.704	3.695	3.652	3.672	3.673	0.031	0.8
Fe	1.009	1.020	1.011	0.992	1.000	0.986	1.010	1.020	1.007	0.991	1.001	1.004	0.011	1.1
Mg	3.963	3.871	3.864	3.847	3.841	3.908	3.833	3.943	3.818	3.915	3.934	3.885	0.049	1.3
Mo	1.010	0.987	0.993	0.990	1.012	1.017	0.990	1.010	0.986	1.005	0.992	0.999	0.012	1.2
Na	1.039	1.011	1.001	1.011	0.996	1.023	1.006	0.997	1.006	0.992	1.019	1.009	0.014	1.4
P	0.049	0.052	0.052	0.048	0.051	0.051	0.053	0.048	0.049	0.052	0.048	0.050	0.002	3.8
V	1.017	1.046	1.041	1.052	1.021	1.015	1.026	1.042	1.004	1.002	1.042	1.028	0.017	1.7

3.11 准确度

对 1#~4#样品进行加标试验。

1#的样品中加入待测元素：Al、Ca、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Si、Ti、V、Zn 均加入 20μg；

2#的样品中加入待测元素：Cr、Mo、Na、P 均加入 50μg，Al、Ca、Mg、Mn、Nb、Ni、Si、Ti、V、W、Zn 均加入 100μg，Fe 加入 200μg，Hf 加入 2000μg；

3#的样品中加入待测元素：P 加入 10 μg，Nb 加入 50μg，Mo、Na 均加入 100μg，Al、Ca、Cr、Fe、Mg、Mn、Ni、Si、Ti、V、W、Zn 均加入 500μg，Hf 加入 4000μg；

4#的样品中加入待测元素：P 加入 50 μg，Mo、Na 均加入 200μg，V 加入 500μg，Al、Ca、Fe、Hf、Mg、Si、Ti、Zn 均加入 1000μg。

考察加标回收率，结果如下表 12。通过实验记过可以看出，所有的加标回收试验回收率均在 92.2%~110%，回收率较好。

表 12 加标回收试验

样品 编号	元素	本底值 (μg)	加标 (μg)	检出量 (μg)	回收率 %
----------	----	-------------	------------	-------------	----------

1#	Al	3.0	20	22.3	96.7
	Ca	3.0	20	24.6	108.0
	Fe	4.0	20	26.0	110.0
	Mg	1.5	20	21.8	101.7
	Mn	1.0	20	21.4	101.8
	Mo	0.5	20	20.0	97.5
	Ni	1.0	20	21.1	100.7
	Si	1.5	20	20.9	96.8
	Ti	2.0	20	21.8	99.1
	V	3.0	20	23.6	103
2#	Zn	1.0	20	20.5	97.7
	Al	90.0	100	187.5	97.5
	Ca	67.7	100	169.2	101.5
	Cr	48.7	50	99.5	101.6
	Fe	229	200	424	97.7
	Hf	1925	2000	3947	101.1
	Mg	83.2	100	184.3	101.1
	Mn	95.8	100	198.5	102.7
	Mo	30.0	50	78.2	96.3
	Na	31.9	50	83.1	102.3
	Nb	101	100	199	97.2
	Ni	97.6	100	198.0	100.4
	P	20.6	50	70.3	99.3
	Si	93.7	100	193.9	100.2
	Ti	100	100	196	95.9
	V	80.7	100	180.2	99.5
3#	W	91.8	100	189.1	97.3
	Zn	96.0	100	198.5	102.5
	Al	484	500	977.1	98.6
	Ca	339	500	833.6	98.9
	Cr	450	500	957.8	101.6
	Fe	396	500	892.7	99.3
	Hf	4557	4000	8505.4	98.7
	Mg	435	500	950.0	103.1
	Mn	503	500	994.4	98.3
	Mo	101	100	196.7	95.8
	Na	103	100	198.9	96.4
	Nb	32.7	50	81.7	98.0
	Ni	481	500	986.8	101.2
	P	3.2	10	13.1	99.3
	Si	492	500	994.7	100.5
	Ti	482	500	979.9	99.6
4#	V	257	500	735.8	95.8
	W	421	500	933.4	102.4
	Zn	482	500	966.0	96.7
	Al	981	1000	1989	100.8
	Ca	705	1000	1681	97.6
	Fe	624	1000	1639	101.5
	Hf	1406	1000	2419	101.3
	Mg	904	1000	1891	98.7
	Mo	215	200	418	101.5
	Na	218	200	417	99.7
	P	3.0	50	49.1	92.2
	Si	986	1000	1986	100
	Ti	990	1000	2010	102
	V	440	500	942	100.4
	Zn	1009	1000	1970	96.1

四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

氧化锆材料具有独特的化学键以及晶体结构，化学性质不活泼，具有高熔点、高电阻率、高折射率和低热膨胀系数的性质，因此在高温、导电、机械、光学、冶金、汽车、电子等领域都有特殊用途。由于优异的物理和化学性能，主要应用于金属锆及其化合物的原料、耐火材料、燃气轮机和正在新兴研发的陶瓷材料、电子材料、光电器件等。根据国家统计局编写的《战略性新兴产业分类（2018）》，氧化锆（代码 3.2.5.3）是国家“十三五”重点发展的新兴产业。

根据 2021 年工业和信息化标准工作的要求，“加快老旧落后标准复审修订，大力发展先进团体标准，积极参与全球标准化活动，促进产业基础高级化、产业链现代化，增强重点产业和关键环节自主可控能力。”要围绕全产业链条推进标准体系建设，打通产业链堵点，深化产业链上中下游标准的协同合作，推动形成统一协调的标准体系。

现阶段，中国拥有氧化锆产能在 9 万吨左右，年产量约为 7.5 万吨；拥有氧化锆生产企业 20 余家，规模较大的企业数量占比在 50%左右，龙头企业有福建三祥、东方锆业、蚌埠中恒、山东国瓷等。其中，福建三祥是中国氧化锆产能最大的企业，年产能达到 2 万吨以上。

根据目前的产品标准 GB/T 26563-2011《电熔氧化锆》、HG/T 2773-2012《二氧化锆》、HG/T 4201.1-2011、《稳定氧化锆》、YS/T 1140-2016《二氧化锆》，氧化锆粉体中主体和微量杂质元素含量已经发生了变化，如氧化钙的含量范围为 $\leq 4.50\%$ ；氧化镁的含量范围 $\leq 4.50\%$ ；氧化铁、氧化钛、氧化钠含量下限分别均为 ≤ 0.003 、 ≤ 0.005 、 ≤ 0.01 ；硅的含量范围 ≤ 1.00 ；磷的含量范围 ≤ 0.05 。同时，通过与氧化锆粉末的生产单位的沟通，对于铬、钨和铌元素含量的检测以及含量高于 0.05%的锰和镍的测定也有相应的检测需求。

然而，目前对于氧化锆材料中微量元素的分析方法标准仅有 2008 年制定的 YS/T 568.8-2008《氧化锆、氧化钪化学分析方法 氧化锆中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，其中钙、镁、钠、铁、钛、锰、镍的分析范围分别为 0.004%-0.5%、0.004%-1.0%、0.10%-1.0%、0.004%-1.0%、0.004%-1.0%、0.003%-0.05%、0.004%-0.05%，不能满足含量小于 0.002%的钙、镁、铁和钛，含量低于 0.05%的钠，含量高于 4%的钙和镁以及含量高于 0.05%的锰和镍的相关氧化锆产品的分析检测要求，同时该标准中没有对产品标准中规定的硅、磷、铬、钨和铌含量进行测定。

随着氧化锆产业的发展，YS/T 568.8-2008 已不能满足目前的产品和市场对分析检测的需求，因此急需对该系列标准进行修订。建立材料的评价体系对于提升产品质量、指导产品应用具、促进产业发展有重要的意义。

5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内氧化锆生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对氧化锆、氧化钪化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国氧化锆产业的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件与国外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准 GB/T 26563-2011《电熔氧化锆》、HG/T 2773-2012《二氧化锆》、HG/T 4201.1-2011、《稳定氧化锆》、YS/T 1140-2016《二氧化钪》配套使用，整体达到国内先进水平。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向氧化锆、氧化钪研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

《氧化锆、氧化铪化学分析方法
第 8 部分：氧化锆中杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法》
编制组

2024 年 01 月