**铅锌冶炼水淬渣化学分析方法**

**多元素的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

（预审稿）

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂

2025年5月

铅锌冶炼水淬渣化学分析方法

 多元素的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

1. 工作简况

1.任务来源

根据工信厅科函（2023）291号(2023-1437T-YS)文件精神，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂在2023年向全国有色金属标准化技术委员会提交 《铅锌冶炼水淬渣化学分析方法 多元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》 行业标准的项目建议书等材料，开展此行业标准的制订工作。项目周期为18个月，项目计划完成年限为 2025 年。

2.项目的目的和意义

水淬渣是各冶炼厂生产的最终产物，铅锌冶炼水淬渣是铅锌冶炼过程中原料里的锌、铅、锗等有价金属被提取后，经高温(1350℃) 熔融状态被水淬形成的颗粒状固体,是金属氧化物和硅酸盐的共熔体。

我国铅锌产量合计1000 万t/a，铅锌水淬渣总量超过800万t。铅锌冶炼水淬渣不仅占用大量土地，而且如果处置不当则会给生态环境造成危害，因此铅锌冶炼水淬渣的资源化是保证行业可持续发展的基础。目前铅锌冶炼水淬渣资源化研发已成为国内外研究热点，研究主要集中于有价成分的回收和生产建材材料等方面。如：有的水淬渣中含镓平均为0.03 %～ 0.04 %,有的水淬渣中含钴达1.7 %,有的水淬渣中含锌达6.4 %,有的水淬渣中含铜达1.7 %。其水淬渣就有回收价值了，可以通过烟化炉烟化法、回转窑法和电热烟化法等方法进行回收处理有价金属。无有价金属回收价值的水淬渣，对水淬渣进行天然放射性核素含量检测和危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别、浸出毒性鉴别后，如定义为一般工业固体废物，因其富含铁、硅、钙、镁等有价金属元素，可以对水淬渣内的铁、硅等有价金属进行资源化利用，如作为建材原料，实现水淬渣的综合利用途径。

因此准确测定水淬渣中多种元素的含量，建立准确可靠的检测分析方法，为水淬渣的回收利用、资源化处理起到积极的推动作用。

目前关于水淬渣中铜、钴、镍、钠分析有对应的文献报道，其他元素鲜见公开报道。企业里常见硅铁钙镁方法基本用X-荧光光谱法，其他如钠用酸溶原子吸收光谱法或碱半溶-ICP法；镓用萃取比色法；铅、锌、钴的测定方法有滴定法(EDTA法、电位滴定法和碘量法)，还有分光光度法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法……每种元素单独进行检测分析，耗时比较长，人工成本高，同时也需要较多的化学试剂。

随着现代分析检测技术的发展，以及人们重视绿色环保检测，减少环境污染，电感耦合等离子体发射光谱分析仪使用越来越广泛。电感耦合等离子体发射光谱分析仪可以快速地同时进行多元素分析，水淬渣中所含的杂质元素铅、铁、镉、铜、锡、铝、砷、锑、镓等元素可一次同时进行测定， 1小时～2小时就能完成所有元素的检测，大大提高了检测效率，同时使用试剂少，也减少了对环境的污染。

由于水淬渣试样中的二氧化硅含量高达30%，用盐酸和硝－硫混酸不能完全溶解，这样试样中部分未溶解二氧化硅会使结果偏低。在用硝酸溶样之前，加入少量的氟化氢铵将试样中的硅酸盐类破坏后，再用硝酸-硫酸溶解试样，这样能保证试样完全溶解，但是处理耗时很长。由于同时需要兼顾钠元素，则不能用玻璃杯处理样品，聚四氟乙烯烧杯最高耐温230°，在此温度下，溶出率难以达到测定要求。因此，测定方法首先应解决溶样问题。微波消解是利用微波加热封闭容器中的消解液和试样，在高温增压条件下增强溶解能力。微波消解法具有样品分解快速、完全、挥发性元素损失小、试剂消耗少、操作简单、处理效率高、污染小、空白低等优点，适合水淬渣样品的化学性质和组分特点，故被本法采用。

3. 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

3.1 主要参加单位情况

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂拥有国家级技术中心，设立了“博士后科研工作站”、“院士工作站”。公司为国家高新技术企业，拥有享受国务院特殊津贴的专家共19人。多年来，公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。目前，持有自行研究开发所获得的专利近两百项，其中有效发明专利48项。拥有世界先进、国内首创的大规模锌氧压浸出生产线，对我国铅锌冶炼生产工艺的改造和技术提升具有示范性的推动作用。

中心实验室配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有GD-MS、ICP-AES、ICP-MS、扫描电镜、X射线荧光光谱仪、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。具有优良的科研传统和较强的研究能力，开发的分析方法上百种，主编过多项国家标准和行业标准。

3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |  |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 河南豫光金铅股份公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 3 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 4 | 北矿检测技术股份有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 大冶有色设计研究院有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 昆明冶金研究院有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 中国检验认证集团广东有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 11 | 防城港市东途矿产检测有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 郴州市产商品质量监督检验所 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 水口山有色金属有限责任公司 |  |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |

4. 主要工作过程

4.1 起草阶段

（1）任务落实

2023年12月19日~21日，全国有色金属标准化技术委员会在四川省成都市组织召开了有色金属标准工作会议，会上对《铅锌冶炼水淬渣化学分析方法 多元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准进行了任务落实。2024年1月，确定编制组成员包括深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、河南豫光金铅股份公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、北矿检测技术股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、江西铜业铅锌金属有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司和水口山有色金属有限责任公司。

（2）样品收集及试验研究

本项目通过均匀性检验和初步测定最终选择了8个水淬渣样品作为本次精密度数据的公共样品。样品组分变化多样，具有代表性。 2025 年 1 月~2025 年 3 月，起草单位实验人员对样品溶解、基体效应、酸度影响、工作曲线及检出限等进行条件实验，确定了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅锌冶炼水淬渣中氧化钙、铁、二氧化硅、氧化镁、氧化铝、镉、铜、铅、锗、镓、锑、钴、砷、锌、钠、锰、镍、锡和铬含量的实验方案。并按照实验方案对8 个水淬渣样品的精密度数据进行测定。2024 年 3 月底，撰写完成《铅锌冶炼水淬渣化学分析方法 多元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（讨论稿）和《试验报告》。

（3）验证单位及验证

2025年3月，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂将试验样品、标准讨论稿、实验报告发至各验证单位，各验证单位陆续开始验证工作。

2025年5月，各验证单位陆续完成验证工作并返回验证报告。深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂收集到了4家单位的数据汇总，并计算各元素的精密度数据。并对《讨论稿》进行修改完善，形成标准文本的《征求意见稿》。

4.2 征求意见阶段

4.3 审查阶段

4.4 报批阶段

1. 标准编制原则

本标准标准的起草过程中遵循以下原则

1）规范性：本标准是根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

2）先进性和适用性：本标准根据水淬渣样品的化学性质和组分特点，提出了采用微波消解仪溶解样品，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水淬渣中多种元素含量的方法。通过优化仪器工作条件，试验了共存元素的干扰，以及方法检出限、精密度和加标回收率，满足了水淬渣中多种元素同时测定的要求。

三、标准主要内容的确定依据

**1．测定元素种类与范围的确定**

本文件适用于铅锌冶炼水淬渣中氧化钙、铁、二氧化硅、氧化镁、氧化铝、镉、铜、铅、锗、镓、锑、钴、砷、锌、钠、锰、镍、锡和铬含量的测定。测定范围见表1。

表1 各元素的测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 检测范围/% | 元素 | 检测范围/% |
| CaO | 3~18 | Sb | 0.0020~0.30 |
| Fe | 20 ~ 45 | Co | 0.0020~0.030 |
| SiO2 | 20 ~ 25 | As | 0.0030~0.50 |
| MgO | 1 ~ 2 | Zn | 0.80~15.00 |
| Al2O3 | 2~12 | Na | 0.30~2.00 |
| Cd | 0.0020~0.0070 | Mn | 0.10~1.00 |
| Cu | 0.14~3.00 | Ni | 0.0010~0.030 |
| Pb | 0.010~2.00 | Sn | 0.010~0.10 |
| Ga | 0.0050~0.030 | Cr | 0.040~0.30 |
| Ge | 0.0040~0.050 |  |  |

**2.称样量的选择**

由于微波消解罐容积较小，因此样品及试剂量不宜过多，消解溶剂使用量通常不能超过消解罐容积的三分之二，消解溶剂用量过大会污染环境。考虑到水淬渣样品的均匀性，将1#和3#样品分别称取0.50g、0.10g和0.15 g数据对比见表2。由表2可知，称取0.10-0.15g样品的测定结果RSD满足分析要求， 方法选择称样量为0.10g。

表2 称样量

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | CaO/% | RSD/% | Fe/%  | RSD/% | SiO2% | RSD/% |
| 1# | 0.05 | 17.72 | 0.85 | 20.15 | 1.85 | 33.95 | 1.79 |
| 0.10 | 17.65 | 0.37 | 20.01 | 1.36 | 33.70 | 1.43 |
| 0.15 | 17.56 | 0.45 | 20.21 | 1.51 | 33.58 | 1.69 |
| 3# | 0.05 | 3.28 | 1.95 | 41.18 | 2.10 | 27.26 | 1.87 |
| 0.10 | 3.17 | 1.44 | 40.93 | 1.04 | 27.06 | 1.43 |
| 0.15 | 3.09 | 1.56 | 40.25 | 1.68 | 27.08 | 1.75 |

**3. 样品的溶解**

水淬渣中含近85 %的硅酸盐玻璃体及12 %的方铁矿等组成，直接用盐酸、硝酸煮沸也难于彻底溶解。目前较常用的方法为：盐酸和硝酸溶样，加入少量的氟化氢铵将试样中的硅酸盐类破坏后， 再用硫酸冒烟，彻底分解试样，这样能保证试样完全溶解，但是处理样品耗时很长。微波消解是利用微波加热封闭容器中的消解液和试样，在高温增压条件下增强溶解能力。微波消解法具有样品分解快速、完全、挥发性元素损失小、试剂消耗少、操作简单、处理效率高、污染小、空白低等优点，适合水淬渣样品的化学性质和组分特点，故被本法采用。

**3.1消解溶剂的选择**

水淬渣中较难溶解的元素是二氧化硅，二氧化硅分解完全了，其他元素在王水中就完全溶解了。本试验以二氧化硅为考察对象，进行消解溶剂的选择。称取0.10g 1#、3#试样各4份，分别加入5mL王水、5mL王水＋0.5mL氢氟酸、5mL王水＋1mL氢氟酸、5mL王水＋1.5mL氢氟酸进行溶解。

表3 消解溶剂的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 消解溶剂的选择  | 5mL王水 | 5mL王水＋0.5mL氢氟酸 | 5mL王水＋1mL氢氟酸 | 5mL王水＋1.5mL氢氟酸 |
| 1#  | 样品不太清硅低至3 % | 样品较清澈，硅23.65 % | 样品清，硅33.70 % | 样品清，硅33.83 % |
| 3#  | 样品不太清硅低至3 % | 样品较清澈，硅21.26 % | 样品清，硅27.06 % | 样品清，硅27.09 % |

结果发现：第1种方法样品溶解不完全，二氧化硅结果明显偏低。第二种方法样品较清澈，但是二氧化硅也偏低。后2种方法样品溶解完全，溶液澄清，结果一致。在等量的王水存在下，1mL氢氟酸足以分解30%左右的硅，本实验选择5mL王水＋1mL氢氟酸。并根据表4进行定容及分取测试。

表4定容及分取体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量浓度/% | 定容体积/mL | 分取体积/mL | 测定体积/mL | 补加混合酸（5.7）/mL |
| 0.0020-0.50 | 100 | — | — | — |
| >0.50 | 100 | 5 | 100 | 5 |

在实验过程中发现加入氢氟酸后，钙、镁、铝含量偏低，因为溶样时氢氟酸与其反应生成氟化物沉淀，造成检测结果偏低。因此测试钙、镁、铝含量时，需要用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解罐中，加入5 mL王水和1 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5 mL王水，10 mL水，加热煮沸20 min，取下冷却，移至100 mL的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。按表4进行分取。

**3.2　消解温度的选择**

为避免微波消解反应过于剧烈带来的安全风险，消解设定采用逐步升温的方式；本实验室使用的微波消解仪是谱育科技的EXPEC790S。

以二氧化硅为考察对象，分别试验了消解温度为120℃，150℃，185℃，240℃。由表5可知，当消解温度低于185℃时，二氧化硅消解不完全，含量偏低。而当消解温度为240℃时，因为微波消解仪并不是全密封状态，二氧化硅因为温度过高而流失。因此，本实验选择最高分解温度为185℃。

表5消解温度对SiO2含量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 120 | 150 | 185 | 240 |
| 1#/％ | 12.26 | 26.32 | 33.70 | 24.25 |
| 3#/％ | 10.31 | 22.43 | 27.06 | 18.49 |

**3.3消解时间的选择**

以二氧化硅为考察对象，分别试验了消解时间为30min,65min,85min, 100min。

表6消解时间对SiO2含量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 消解时间/min | 30 | 65 | 85 | 100 |
| 1#/％ | 10.56 | 33.70 | 33.65 | 33.56 |
| 3#/％ | 8.69 | 27.06 | 27.10 | 27.02 |

试验结果表明，消解时间为30min时，SiO2结果明显偏低。消解时间为65min至100min时，结果稳定，并不会随着消解时间增加而增大，方法选择消解时间为65min。

表7 微波消解仪工作程序设置

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 升温时间（min） | 目标温度（℃） | 保持时间 |
| 1 | 5 | 120 | 5 |
| 2 | 5 | 150 | 5 |
| 3 | 5 | 185 | 40 |

**4. 测定条件的选择**

**4 .1 工作条件及分析线的选择**

由于仪器的功率、雾化气及载气流速、进样泵速及观测高度等都会对测定的灵敏度、稳定性带来影响，因此试验了了以上不同组合的条件，考察铑标准级差溶液的工作曲线线性关系及标准溶液测定精密度。

结果表明：当仪器的功率为1.4 KW、冷却气12L/min、雾化气1.0L/min、载气0.7L/min、进样泵速1.5mL/min及观测高度为线圈上方15mm时，工作曲线线性最优且标准溶液测定精密度最好，本法选择此条件为电感耦合等离子体原子发射光谱工作条件。

**4.2 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，见下表。

表8 被测元素的推荐谱线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线波长/nm | 元素 | 谱线波长/nm |
| Ca | 396.84 | Sb | 217.851 |
| Fe | 259.94 | Co | 228.61 |
| Si | 288.16/212.41 | As | 189.04 |
| Mg | 285.21 | Zn | 213.86 |
| Al | 396.15 | Na | 589.59 |
| Cd | 226.50 | Mn | 257.61 |
| Cu | 324.75 | Ni | 231.60 |
| Pb | 220.35 | Sn | 189.99 |
| Ga | 294.36 | Cr | 205.62 |
| Ge | 209.43 |  |  |
| 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。 |

**5. 基体效应及杂质元素的影响**

样品溶液中杂质浓度较大的元素为Ca 、Fe、 Si、 Mg 、Al、 Zn、 Na，其他元素含量较低，这么微量的元素含量相互之间不干扰测定。在100mL容量瓶中加入Ca 、Fe、 Si、 Mg 、Al、 Zn、 Na的干扰元素（按测定试液中所含基体元素的最大含量加入,注意不要加入和测定元素相同的杂质）于0.10μg/mL和1μg/mL的单个元素的标准溶液，按方法测定其浓度值，结果见表9。

 表9.干扰元素的影响 (μg·mL-1)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析元素 | 0.1ug/mL测得浓度值 | 1ug/mL测得浓度值 | 分析元素 | 0.1ug/mL测得浓度值 | 1ug/mL测得浓度值 |
|  Ca | 0.105 | 1.012 | Sb | 0.103 | 0.991 |
|  Fe | 0.099 | 0.994 |  Co  | 0.105 | 1.029 |
|  Si  | 0.101 | 1.016 | As  | 0.098 | 0.974 |
|  Mg  | 0.099 | 0.993 | Zn | 0.102 | 1.015 |
| Al | 0.1 | 1.025 | Na | 0.096 | 0.972 |
|  Cd | 0.097 | 0.998 | Mn | 0.101 | 1.027 |
| Cu | 0.106 | 1.037 | Ni  | 0.103 | 0.983 |
| Pb  | 0.099 | 0.984 | Sn | 0.102 | 1.015 |
| Ga | 0.105 | 1.025 | Cr | 0.100 | 1.034 |
| Ge | 0.099 | 0.978 | 　 | 　 | 　 |

结果表明：上述杂质元素较大浓度存在时，对测定无明显干扰。

**6. 酸度对测定的影响**

 因样品中加入5mL王水＋1mL氢氟酸，因此本试验统一控制测定介质酸度为5%王水介质。

少量氢氟酸存在会腐蚀仪器，推荐使用耐氢氟酸进样系统。

以1.0 μg/mL的待测元素标准溶液为研究对象，一份加氢氟酸，一份不加氢氟酸，计算回收率。

表10氢氟酸影响试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分析元素 | 回收率/% | 分析元素 | 回收率 |
|  Ca | **102.9** | Sb | **102.1** |
|  Fe | **101.2** |  Co  | **101.8** |
|  Si  | **101.5** | As  | **104.6** |
|  Mg  | **102.4** | Zn | **103.9** |
| Al | **100.5** | Na | **102.5** |
|  Cd | **103.0** | Mn | **101.9** |
| Cu | **101.3** | Ni  | **103.2** |
| Pb  | **100.4** | Sn | **100.4** |
| Ga | **102.6** | Cr | **101.9** |
| Ge | **105.4** | 　 | 　 |

由表10可知，回收率均在95%-105%之间，因此加氢氟酸与不加氢氟酸，影响不大，因此标准溶液中不补加氢氟酸。

如果没有耐氢氟酸进样系统，通过在样品溶液加10mL硼酸（4%）可消除其影响。本实验通过稀释10倍样品，测定溶液中残余极少量氢氟酸和硼酸，在标准溶液中匹配等量的氢氟酸和硼酸，影响基本忽略不计。

**7. 硼酸的影响**

硼酸的溶解度受温度因素影响，一般室温下，可配成4%的硼酸溶液。市售氢氟酸中氟化氢含量按40%计算，硼酸与氟离子的络合反应为：H3BO3+F-+H+→HBF4+3H2O，理论上，1 mL氢氟酸需要9 mL 4%硼酸溶液。因此，实验中加入10 mL 4%硼酸溶液。

注：若仪器配备氢氟酸进样系统，不加硼酸溶液。

**8.方法检出限**

8.1工作曲线的配制

标准贮存溶液：铁、二氧化硅、钠、采用有效期内有证书的单元素标准贮存溶液，质量浓度为1000 µg/ml。钙、镁、铝、镉、铜、铅、锗、镓、锑、钴、砷、锌、锰、镍、锡和铬采用有效期内有证书的多元素标准贮存溶液，质量浓度为1000µg/ml。

(1) 混合标准溶液A：分别移取10.00 mL钠和多元素标准贮存溶液于100 mL塑料容量瓶中，加入5 mL混合酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含100 µg钠、钙、镁、铝、镉、铜、铅、锗、镓、锑、钴、砷、锌、锰、镍、锡和铬。

 (2)标准溶液B：分别移取10.00 mL铁和二氧化硅标准贮存溶液于100 mL塑料容量瓶中，加入5 mL混合酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含100 µg铁和二氧化硅。

（3） 标准曲线

a标准曲线Ⅰ

分别移取0 mL、0.1mL、0.2mL、0.5 mL、1.00mL、3.00mL、5.0mL和10.0mL混合标准溶液A于一系列100mL容量瓶中，并加入5 mL混合酸，稀释至刻度，混匀。

b标准曲线Ⅱ

分别移取0mL、5mL、10mL、20mL、30mL混合标准溶液B于一系列100mL容量瓶中，加入5 mL混合酸，稀释至刻度，混匀。

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、回归方程结果见下表。

表11 工作曲线线性关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析元素 | 相关线 性 参数 | 相关系数r | 检出限ug/mL | 分析元素 | 相关线性参数 | 相关系数r | 检出限ug/mL |
|  a | b |  a | b |
| Ca | 1301463 | 1977 | 0.9998 | 0.09 | Sb | 36586 | 155 | 0.9999 | 0.006 |
| Fe | 389443 | 8997 | 0.9998 | 0.08 | Co | 309355 | 131 | 1.0000 | 0.0012 |
| Si | 736992 | -1483 | 0.9998 | 0.09 | As | 52941 | 75 | 0.9999 | 0.02 |
| Mg | 764370 | -800 | 0.9999 | 0.12 | Zn | 258385 | 2697 | 0.9998 | 0.09 |
| Al | 543823 | 1322 | 0.9996 | 0.06 | Na | 3853347 | 9500 | 0.9999 | 0.04 |
| Cd | 814801 | -371 | 1.000 | 0.0003 | Mn | 1394363 | 909 | 1.000 | 0.0003 |
| Cu | 617094 | -854 | 0.99999 | 0.009 | Ni | 159569 | 426 | 0.9999 | 0.0006 |
| Pb | 36059 | 269 | 0.9999 | 0.003 | Sn | 617094 | -37 | 1.000 | 0.002 |
| Ga | 42108 | -90 | 0.99999 | 0.009 | Cr | 299530 | 270 | 1.000 | 0.009 |
| Ge | 40033 | -140 | 0.9997 | 0.018 |  |  |  |  |  |

由表11可见，各元素在相应的浓度范围内与其发射强度呈线性，相关系数>0.999。在选定的实验条件下对空白溶液连续测定11次，以3倍标准偏差计算检出限，得到方法检出限如表11，可知检出限满足分析要求。

**9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，计算标准偏差及RSD，结果见下表。

表 1精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 1# |
| CaO | 17.99 | 17.24 | 18.35 | 17.6 | 17.23 | 17.42 | 17.53 | 17.37 | 17.82 | 17.53 | 18.12 | 17.65 | 0.37 | 2.09 |
| Fe | 20.12 | 20.20 | 19.84 | 19.82 | 19.59 | 19.98 | 20.29 | 20.43 | 19.72 | 19.82 | 20.28 | 20.01 | 0.27 | 1.36 |
| SiO2 | 33.16 | 33.73 | 34.63 | 33.45 | 33.33 | 33.55 | 33.83 | 34.51 | 33.78 | 33.43 | 33.28 | 33.70 | 0.48 | 1.43 |
| MgO | 1.63 | 1.62 | 1.65 | 1.67 | 1.60 | 1.67 | 1.57 | 1.57 | 1.72 | 1.69 | 1.69 | 1.64 | 0.05 | 3.05 |
| Al2O3 | 12.03 | 12.03 | 11.67 | 11.13 | 12.86 | 12.56 | 12.18 | 11.95 | 11.58 | 12.05 | 11.8 | 11.99 | 0.47 | 3.89 |
| Cd | 0.0022 | 0.0023 | 0.0021 | 0.0022 | 0.0023 | 0.0021 | 0.0021 | 0.0022 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0022 | 0.0022 | 0.00010 | 4.43 |
| Cu | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.0079 | 5.73 |
| Pb | <0.010 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ga | 0.0099 | 0.0097 | 0.0098 | 0.0104 | 0.0096 | 0.0098 | 0.0102 | 0.0099 | 0.0097 | 0.0101 | 0.0098 | 0.0099 | 0.00024 | 2.43 |
| Ge | 0.0034 | 0.0032 | 0.0040 | 0.0043 | 0.0037 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0042 | 0.0039 | 0.0042 | 0.0038 | 0.0039 | 0.00034 | 8.88 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / |
| Co | 0.0018 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0018 | 0.000063 | 3.51 |
| As | 0.0033 | 0.0037 | 0.0033 | 0.0038 | 0.0031 | 0.0035 | 0.0034 | 0.0032 | 0.0033 | 0.0033 | 0.0031 | 0.0034 | 0.00022 | 6.68 |
| Zn | 0.87 | 0.78 | 0.88 | 0.80 | 0.74 | 0.79 | 0.78 | 0.79 | 0.82 | 0.85 | 0.85 | 0.81 | 0.043880002 | 5.39 |
| Na | 1.46 | 1.49 | 1.49 | 1.44 | 1.49 | 1.49 | 1.43 | 1.45 | 1.48 | 1.48 | 1.50 | 1.47 | 0.024 | 1.61 |
| Mn | 0.72 | 0.72 | 0.7 | 0.71 | 0.71 | 0.73 | 0.72 | 0.72 | 0.74 | 0.73 | 0.71 | 0.72 | 0.011 | 1.58 |
| Ni | 0.0016 | 0.0017 | 0.0020 | 0.0015 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0018 | 0.0017 | 0.00015 | 8.56 |
| Sn | 0.0097 | 0.0098 | 0.0096 | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.0099 | 0.011 | 0.0095 | 0.0092 | 0.0098 | 0.010 | 0.00057 | 5.73 |
| Cr | 0.22 | 0.23 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.22 | 0.0075 | 3.44 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 2# |
| CaO | 12.49 | 13.09 | 12.72 | 12.48 | 12.67 | 12.58 | 12.61 | 12.52 | 12.68 | 12.71 | 12.49 | 12.64 | 0.17 | 1.38 |
| Fe | 27.47 | 27.32 | 27.47 | 27.44 | 26.97 | 27.11 | 27.05 | 27.21 | 26.92 | 27.12 | 27.32 | 27.22 | 0.20 | 0.73 |
| SiO2 | 33.93 | 33.22 | 33.96 | 32.23 | 33.59 | 33.68 | 32.98 | 33.79 | 33.21 | 33.36 | 33.56 | 33.41 | 0.50 | 1.50 |
| MgO | 1.64 | 1.63 | 1.67 | 1.71 | 1.59 | 1.67 | 1.68 | 1.62 | 1.65 | 1.58 | 1.69 | 1.65 | 0.041 | 2.48 |
| Al2O3 | 7.86 | 7.09 | 6.77 | 7.28 | 7.56 | 7.79 | 7.46 | 6.98 | 7.81 | 7.95 | 7.26 | 7.44 | 0.39 | 5.30 |
| Cd | 0.0042 | 0.0042 | 0.0039 | 0.0043 | 0.0041 | 0.0043 | 0.0042 | 0.004 | 0.0039 | 0.0041 | 0.0042 | 0.0041 | 0.00014 | 3.44 |
| Cu | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.21 | 0.22 | 0.0047 | 2.15 |
| Pb | <0.020 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ga | 0.015 | 0.015 | 0.016 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.0008 | 5.58 |
| Ge | 0.0044 | 0.0042 | 0.0051 | 0.0045 | 0.0047 | 0.0042 | 0.0048 | 0.0046 | 0.0045 | 0.0044 | 0.0043 | 0.0045 | 0.00027 | 6.01 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / |
| Co | 0.025 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.024 | 0.025 | 0.024 | 0.025 | 0.025 | 0.00050 | 2.05 |
| As | <0.001 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Zn | 1.12 | 1.19 | 1.18 | 1.13 | 1.06 | 1.13 | 1.14 | 1.03 | 1.08 | 1.11 | 1.12 | 1.12 | 0.047 | 4.24 |
| Na | 1.98 | 1.89 | 1.94 | 1.94 | 1.98 | 1.95 | 1.97 | 1.95 | 1.98 | 1.96 | 1.97 | 1.96 | 0.027 | 1.36 |
| Mn | 0.54 | 0.54 | 0.56 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.0079 | 1.42 |
| Ni | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.012 | 0.013 | 0.012 | 0.00040 | 3.32 |
| Sn | 0.046 | 0.044 | 0.048 | 0.041 | 0.046 | 0.049 | 0.041 | 0.045 | 0.042 | 0.046 | 0.044 | 0.045 | 0.0026 | 5.92 |
| Cr | 0.068 | 0.066 | 0.068 | 0.065 | 0.066 | 0.066 | 0.067 | 0.068 | 0.069 | 0.067 | 0.068 | 0.067 | 0.0012 | 1.82 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 3# |
| CaO | 3.12 | 3.17 | 3.12 | 3.12 | 3.23 | 3.21 | 3.23 | 3.18 | 3.19 | 3.13 | 3.12 | 3.17 | 0.045 | 1.44 |
| Fe | 41.59 | 41.01 | 41.27 | 40.58 | 40.2 | 40.8 | 41.55 | 40.89 | 40.53 | 41.07 | 40.78 | 40.93 | 0.43 | 1.04 |
| SiO2 | 27.06 | 27.13 | 27.7 | 27.38 | 26.28 | 26.58 | 27.19 | 26.97 | 27.12 | 27.33 | 26.87 | 27.06 | 0.39 | 1.43 |
| MgO | 1.5 | 1.52 | 1.58 | 1.49 | 1.52 | 1.58 | 1.54 | 1.48 | 1.51 | 1.53 | 1.48 | 1.52 | 0.035 | 2.31 |
| Al2O3 | 3.28 | 3.17 | 3.21 | 3.33 | 3.06 | 3.12 | 3.25 | 3.09 | 3.11 | 3.24 | 3.22 | 3.19 | 0.086 | 2.69 |
| Cd | 0.0068 | 0.0067 | 0.0069 | 0.0069 | 0.0068 | 0.0068 | 0.0067 | 0.0068 | 0.0069 | 0.0067 | 0.0068 | 0.0068 | 0.000077 | 1.14 |
| Cu | 2.43 | 2.39 | 2.26 | 2.36 | 2.35 | 2.28 | 2.35 | 2.37 | 2.42 | 2.42 | 2.38 | 2.36 | 0.055 | 2.31 |
| Pb | 1.15 | 1.17 | 1.16 | 1.2 | 1.21 | 1.15 | 1.15 | 1.18 | 1.19 | 1.25 | 1.17 | 1.180 | 0.031 | 2.63 |
| Ga | 0.0056 | 0.0054 | 0.0057 | 0.0048 | 0.0051 | 0.0054 | 0.0049 | 0.0056 | 0.0055 | 0.0052 | 0.0057 | 0.0054 | 0.00031 | 5.87 |
| Ge | 0.0053 | 0.0048 | 0.0043 | 0.0056 | 0.006 | 0.0051 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0045 | 0.005 | 0.0047 | 0.0050 | 0.00049 | 9.76 |
| Sb | 0.048 | 0.049 | 0.053 | 0.056 | 0.057 | 0.054 | 0.055 | 0.051 | 0.049 | 0.052 | 0.054 | 0.053 | 0.0030 | 5.73 |
| Co | 0.026 | 0.026 | 0.024 | 0.026 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.024 | 0.026 | 0.026 | 0.025 | 0.025 | 0.00079 | 3.11 |
| As | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.32 | 0.3 | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.31 | 0.0060 | 1.93 |
| Zn | 3.22 | 3.26 | 3.34 | 3.24 | 3.13 | 3.25 | 3.34 | 3.34 | 3.33 | 3.28 | 3.29 | 3.27 | 0.065 | 1.98 |
| Na | 0.4 | 0.41 | 0.42 | 0.43 | 0.41 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.43 | 0.41 | 0.42 | 0.0090 | 2.17 |
| Mn | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.0047 | 2.56 |
| Ni | 0.03 | 0.028 | 0.026 | 0.028 | 0.027 | 0.026 | 0.027 | 0.029 | 0.03 | 0.03 | 0.027 | 0.028 | 0.0015 | 5.53 |
| Sn | 0.044 | 0.046 | 0.042 | 0.048 | 0.045 | 0.045 | 0.046 | 0.044 | 0.047 | 0.047 | 0.046 | 0.045 | 0.0017 | 3.73 |
| Cr | 0.044 | 0.045 | 0.045 | 0.047 | 0.044 | 0.045 | 0.046 | 0.046 | 0.048 | 0.048 | 0.049 | 0.046 | 0.0017 | 3.69 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 4# |
| CaO | 3.11 | 3.15 | 3.08 | 3.12 | 3.09 | 3.11 | 2.98 | 3.05 | 3.02 | 3.00 | 3.08 | 3.072 | 0.053 | 1.74 |
| Fe | 42.42 | 42.83 | 43.09 | 42.03 | 41.88 | 42.91 | 43.01 | 42.84 | 42.56 | 42.12 | 42.34 | 42.548 | 0.42 | 0.99 |
| SiO2 | 25.29 | 26.07 | 25.88 | 26.2 | 26.73 | 26.34 | 26.59 | 26.32 | 25.99 | 26.12 | 26.78 | 26.21 | 0.42 | 1.62 |
| MgO | 1.42 | 1.40 | 1.36 | 1.39 | 1.35 | 1.46 | 1.37 | 1.45 | 1.41 | 1.46 | 1.33 | 1.40 | 0.045 | 3.21 |
| Al2O3 | 2.92 | 2.94 | 2.69 | 2.84 | 3.14 | 2.98 | 2.7 | 2.66 | 2.64 | 2.78 | 2.69 | 2.816 | 0.16 | 5.73 |
| Cd | 0.0066 | 0.0063 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0063 | 0.0068 | 0.0069 | 0.0065 | 0.0067 | 0.0066 | 0.0067 | 0.0066 | 0.00018 | 2.79 |
| Cu | 2.75 | 2.68 | 2.78 | 2.85 | 2.61 | 2.7 | 2.79 | 2.69 | 2.75 | 2.69 | 2.82 | 2.737 | 0.071 | 2.58 |
| Pb | 1.15 | 1.18 | 1.13 | 1.14 | 1.14 | 1.16 | 1.15 | 1.14 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.149 | 0.014 | 1.20 |
| Ga | 0.0061 | 0.0063 | 0.0056 | 0.0062 | 0.0059 | 0.0061 | 0.0058 | 0.0063 | 0.0062 | 0.0057 | 0.0059 | 0.006 | 0.00024 | 4.04 |
| Ge | 0.0040 | 0.0048 | 0.0046 | 0.0047 | 0.0043 | 0.0045 | 0.0042 | 0.0047 | 0.0042 | 0.0048 | 0.0043 | 0.0045 | 0.00028 | 6.20 |
| Sb | 0.055 | 0.057 | 0.051 | 0.057 | 0.055 | 0.051 | 0.055 | 0.057 | 0.06 | 0.055 | 0.059 | 0.056 | 0.0028 | 5.10 |
| Co | 0.023 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.00054 | 2.24 |
| As | 0.36 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | 0.0069 | 2.00 |
| Zn | 3.21 | 3.29 | 3.24 | 3.25 | 3.17 | 3.26 | 3.22 | 3.31 | 3.29 | 3.24 | 3.15 | 3.24 | 0.050 | 1.53 |
| Na | 0.37 | 0.41 | 0.39 | 0.39 | 0.38 | 0.38 | 0.37 | 0.4 | 0.41 | 0.38 | 0.38 | 0.39 | 0.014 | 3.67 |
| Mn | 0.19 | 0.2 | 0.19 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.188 | 0.0060 | 3.20 |
| Ni | 0.027 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.026 | 0.026 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.027 | 0.026 | 0.027 | 0.00083 | 3.07 |
| Sn | 0.047 | 0.049 | 0.045 | 0.043 | 0.046 | 0.045 | 0.044 | 0.042 | 0.042 | 0.046 | 0.045 | 0.045 | 0.0021 | 4.72 |
| Cr | 0.052 | 0.05 | 0.052 | 0.051 | 0.05 | 0.051 | 0.049 | 0.048 | 0.052 | 0.051 | 0.05 | 0.051 | 0.0013 | 2.56 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 5# |
| CaO | 16.30 | 16.24 | 15.89 | 15.52 | 16.28 | 16.19 | 15.68 | 15.87 | 16.13 | 15.48 | 16.34 | 15.99 | 0.32 | 2.00 |
| Fe | 24.76 | 24.84 | 24.7 | 25.16 | 25.3 | 24.92 | 25.05 | 24.64 | 24.69 | 24.75 | 25.27 | 24.916 | 0.24 | 0.97 |
| SiO2 | 29.79 | 30.65 | 29.8 | 30.29 | 29.98 | 29.69 | 29.29 | 28.7 | 29.01 | 29.56 | 29.12 | 29.625 | 0.57 | 1.94 |
| MgO | 1.46 | 1.5 | 1.39 | 1.41 | 1.5 | 1.37 | 1.45 | 1.48 | 1.39 | 1.53 | 1.38 | 1.442 | 0.056 | 3.91 |
| Al2O3 | 9.09 | 9.41 | 9.34 | 9.34 | 9.98 | 8.92 | 8.95 | 9.03 | 9.31 | 8.92 | 9.24 | 9.230 | 0.31 | 3.35 |
| Cd | 0.0047 | 0.005 | 0.0048 | 0.0046 | 0.0045 | 0.0048 | 0.0044 | 0.0049 | 0.0047 | 0.0048 | 0.0048 | 0.0047 | 0.00017 | 3.68 |
| Cu | 0.7 | 0.68 | 0.69 | 0.69 | 0.73 | 0.72 | 0.72 | 0.71 | 0.68 | 0.67 | 0.7 | 0.699 | 0.019 | 2.75 |
| Pb | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.24 | 0.25 | 0.27 | 0.26 | 0.25 | 0.252 | 0.010 | 3.90 |
| Ga | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.01 | 0.01 | 0.011 | 0.01 | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.00052 | 4.95 |
| Ge | 0.015 | 0.015 | 0.012 | 0.013 | 0.013 | 0.012 | 0.013 | 0.014 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.014 | 0.0012 | 8.84 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / | / |
| Co | 0.0073 | 0.0076 | 0.0075 | 0.0079 | 0.0077 | 0.0072 | 0.0076 | 0.0075 | 0.0078 | 0.0076 | 0.0078 | 0.0076 | 0.00021 | 2.79 |
| As | 0.22 | 0.2 | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.2 | 0.2 | 0.21 | 0.22 | 0.2 | 0.23 | 0.211 | 0.010 | 4.95 |
| Zn | 3.63 | 3.64 | 3.67 | 3.85 | 3.82 | 3.58 | 3.87 | 3.66 | 3.66 | 3.59 | 3.64 | 3.692 | 0.10 | 2.81 |
| Na | 1.11 | 1.07 | 1.08 | 1.07 | 1.14 | 1.13 | 1.14 | 1.12 | 1.13 | 1.15 | 1.16 | 1.118 | 0.032 | 2.85 |
| Mn | 0.75 | 0.79 | 0.76 | 0.78 | 0.8 | 0.81 | 0.77 | 0.72 | 0.76 | 0.78 | 0.79 | 0.774 | 0.025 | 3.28 |
| Ni | 0.0047 | 0.0039 | 0.0052 | 0.0046 | 0.0051 | 0.0048 | 0.0047 | 0.0045 | 0.0051 | 0.0046 | 0.0044 | 0.005 | 0.00037 | 7.89 |
| Sn | 0.023 | 0.024 | 0.023 | 0.027 | 0.022 | 0.025 | 0.022 | 0.023 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.024 | 0.0015 | 6.18 |
| Cr | 0.19 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | 0.18 | 0.181 | 0.0083 | 4.59 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 6# |
| CaO | 8.59 | 8.58 | 8.76 | 8.69 | 8.87 | 8.59 | 8.88 | 8.8 | 8.81 | 8.57 | 8.98 | 8.738 | 0.14 | 1.64 |
| Fe | 34.19 | 33.73 | 34.79 | 34.44 | 34.81 | 34.53 | 33.57 | 34.56 | 34.23 | 34.79 | 34.24 | 34.353 | 0.42 | 1.21 |
| SiO2 | 24.74 | 24.5 | 25.68 | 25.9 | 25.26 | 24.81 | 25.46 | 24.89 | 24.24 | 25.32 | 24.79 | 25.054 | 0.51 | 2.04 |
| MgO | 1.38 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.35 | 1.40 | 1.37 | 1.38 | 1.39 | 1.39 | 1.4 | 1.385 | 0.014 | 1.04 |
| Al2O3 | 4.51 | 4.78 | 4.79 | 4.52 | 4.42 | 4.51 | 4.31 | 4.66 | 4.73 | 4.68 | 4.69 | 4.600 | 0.16 | 3.39 |
| Cd | 0.0048 | 0.0048 | 0.0051 | 0.0049 | 0.0047 | 0.0048 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0051 | 0.0049 | 0.0049 | 0.00014 | 2.80 |
| Cu | 0.41 | 0.39 | 0.39 | 0.4 | 0.4 | 0.39 | 0.39 | 0.4 | 0.4 | 0.41 | 0.39 | 0.397 | 0.0079 | 1.98 |
| Pb | 0.73 | 0.7 | 0.71 | 0.72 | 0.74 | 0.74 | 0.73 | 0.72 | 0.73 | 0.73 | 0.72 | 0.725 | 0.012 | 1.67 |
| Ga | 0.0083 | 0.0061 | 0.0075 | 0.0068 | 0.0071 | 0.0072 | 0.0065 | 0.0078 | 0.0069 | 0.0081 | 0.0074 | 0.0072 | 0.00067 | 9.20 |
| Ge | 0.0056 | 0.0062 | 0.0063 | 0.007 | 0.0061 | 0.0058 | 0.0063 | 0.0059 | 0.0058 | 0.0057 | 0.006 | 0.006 | 0.00039 | 6.44 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / |
| Co | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.00069 | 4.73 |
| As | 0.082 | 0.078 | 0.077 | 0.078 | 0.08 | 0.081 | 0.079 | 0.078 | 0.082 | 0.081 | 0.08 | 0.080 | 0.0017 | 2.19 |
| Zn | 7.74 | 7.86 | 7.64 | 7.70 | 7.53 | 7.34 | 7.40 | 7.60 | 7.56 | 7.62 | 7.48 | 7.59 | 0.15 | 1.98 |
| Na | 0.68 | 0.67 | 0.67 | 0.68 | 0.64 | 0.64 | 0.65 | 0.66 | 0.66 | 0.67 | 0.68 | 0.664 | 0.015 | 2.26 |
| Mn | 0.56 | 0.56 | 0.59 | 0.57 | 0.57 | 0.57 | 0.59 | 0.58 | 0.58 | 0.57 | 0.57 | 0.574 | 0.010 | 1.79 |
| Ni | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.00081 | 5.53 |
| Sn | 0.035 | 0.03 | 0.032 | 0.031 | 0.034 | 0.036 | 0.032 | 0.03 | 0.031 | 0.031 | 0.033 | 0.032 | 0.0020 | 6.21 |
| Cr | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.1 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.0075 | 6.71 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 7# |
| CaO | 14.47 | 14.86 | 14.68 | 13.97 | 14.21 | 14.58 | 13.85 | 14.41 | 14.15 | 14.22 | 14.39 | 14.34 | 0.30 | 2.11 |
| Fe | 22.8 | 22.44 | 22.95 | 23.07 | 23.02 | 22.56 | 22.67 | 23.01 | 22.45 | 22.89 | 22.15 | 22.73 | 0.298 | 22.8 |
| SiO2 | 21.86 | 22.82 | 22.69 | 21.67 | 22.95 | 22.54 | 21.95 | 22.46 | 22.71 | 22.17 | 22.47 | 22.39 | 0.42 | 1.88 |
| MgO | 1.3 | 1.32 | 1.29 | 1.32 | 1.31 | 1.32 | 1.29 | 1.31 | 1.28 | 1.33 | 1.32 | 1.31 | 0.016 | 1.3 |
| Al2O3 | 7.37 | 7.33 | 7.06 | 7.3 | 7.21 | 7.32 | 7.17 | 7.12 | 7.39 | 7.09 | 7.16 | 7.23 | 0.117 | 7.37 |
| Cd | 0.0045 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0046 | 0.0045 | 0.0041 | 0.0046 | 0.0044 | 0.0047 | 0.0046 | 0.0045 | 0.0045 | 0.00017 | 3.85 |
| Cu | 0.47 | 0.49 | 0.48 | 0.48 | 0.5 | 0.5 | 0.49 | 0.48 | 0.5 | 0.47 | 0.48 | 0.49 | 0.0112 | 0.47 |
| Pb | 0.83 | 0.8 | 0.86 | 0.84 | 0.83 | 0.85 | 0.88 | 0.88 | 0.86 | 0.85 | 0.89 | 0.85 | 0.0263 | 0.83 |
| Ga | 0.015 | 0.017 | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.00110 | 0.015 |
| Ge | 0.03 | 0.027 | 0.027 | 0.031 | 0.028 | 0.031 | 0.029 | 0.028 | 0.03 | 0.03 | 0.029 | 0.029 | 0.001448 | 0.03 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / |
| Co | 0.003 | 0.0029 | 0.0029 | 0.0029 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0029 | 0.0029 | 0.0029 | 0.0031 | 0.0030 | 6.87552E-05 | 0.003 |
| As | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.00646 | 0.16 |
| Zn | 12.15 | 12.3 | 12.39 | 12.58 | 12.16 | 12.17 | 12.34 | 12.68 | 12.22 | 12.16 | 12.25 | 12.31 | 0.178 | 12.15 |
| Na | 0.79 | 0.76 | 0.76 | 0.77 | 0.79 | 0.79 | 0.8 | 0.78 | 0.79 | 0.77 | 0.8 | 0.78 | 0.0147 | 0.79 |
| Mn | 0.91 | 0.9 | 0.9 | 0.92 | 0.92 | 0.88 | 0.87 | 0.89 | 0.88 | 0.9 | 0.87 | 0.89 | 0.0180 | 0.91 |
| Ni | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | 0 | / |
| Sn | 0.063 | 0.064 | 0.064 | 0.065 | 0.063 | 0.065 | 0.064 | 0.064 | 0.065 | 0.064 | 0.064 | 0.064 | 0.000700 | 0.063 |
| Cr | 0.15 | 0.17 | 0.15 | 0.16 | 0.15 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | 0.16 | 0.0107 | 0.15 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定值** | **平均值** | **标准偏差** | **RSD%** |
| 8# |
| CaO | 13.67 | 13.71 | 13.82 | 13.88 | 13.95 | 13.78 | 13.75 | 13.91 | 13.72 | 13.84 | 13.87 | 13.81 | 0.09 | 0.65 |
| Fe | 22.39 | 22.55 | 22.24 | 21.44 | 21.39 | 22.13 | 22.24 | 22.12 | 22.31 | 21.95 | 21.56 | 22.03 | 0.40 | 1.80 |
| SiO2 | 21.33 | 22.46 | 21.56 | 22.99 | 21.89 | 22.15 | 22.14 | 21.78 | 21.46 | 22.05 | 21.93 | 21.98 | 0.47 | 2.15 |
| MgO | 1.21 | 1.24 | 1.23 | 1.24 | 1.22 | 1.24 | 1.25 | 1.22 | 1.24 | 1.21 | 1.23 | 1.23 | 0.013 | 1.09 |
| Al2O3 | 7.05 | 7.06 | 6.87 | 7.16 | 7.11 | 7.08 | 6.97 | 7.13 | 7.09 | 6.96 | 7.05 | 7.05 | 0.085 | 1.20 |
| Cd | 0.0046 | 0.0044 | 0.0046 | 0.0045 | 0.0045 | 0.0046 | 0.0046 | 0.0044 | 0.0044 | 0.0045 | 0.0046 | 0.0045 | 0.000087 | 1.93 |
| Cu | 0.48 | 0.47 | 0.47 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.5 | 0.48 | 0.48 | 0.5 | 0.49 | 0.49 | 0.010 | 2.13 |
| Pb | 1.53 | 1.33 | 1.37 | 1.36 | 1.33 | 1.40 | 1.39 | 1.44 | 1.50 | 1.47 | 1.5 | 1.42 | 0.072 | 5.05 |
| Ga | 0.026 | 0.024 | 0.022 | 0.023 | 0.021 | 0.022 | 0.024 | 0.024 | 0.022 | 0.023 | 0.026 | 0.023 | 0.0016 | 6.97 |
| Ge | 0.045 | 0.048 | 0.042 | 0.043 | 0.046 | 0.045 | 0.044 | 0.044 | 0.045 | 0.046 | 0.046 | 0.045 | 0.0016 | 3.65 |
| Sb | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | <0.0020 | / | / |
| Co | 0.0028 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0026 | 0.0028 | 0.000079 | 2.84 |
| As | 0.35 | 0.34 | 0.33 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.34 | 0.34 | 0.36 | 0.36 | 0.35 | 0.35 | 0.0090 | 2.60 |
| Zn | 12.98 | 12.98 | 13.15 | 12.96 | 12.78 | 12.87 | 12.95 | 12.88 | 12.98 | 13.12 | 12.91 | 12.96 | 0.1060 | 0.82 |
| Na | 0.77 | 0.75 | 0.74 | 0.78 | 0.79 | 0.77 | 0.76 | 0.76 | 0.77 | 0.75 | 0.77 | 0.76 | 0.014 | 1.88 |
| Mn | 0.8 | 0.82 | 0.82 | 0.84 | 0.83 | 0.8 | 0.82 | 0.79 | 0.78 | 0.8 | 0.79 | 0.81 | 0.019 | 2.34 |
| Ni | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | <0.0010 | / | / |
| Sn | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.0047 | 3.81 |
| Cr | 0.14 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.14 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.0075 | 5.07 |

**10.准确度**

标准样品ZBK401高炉渣结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 标准结果% | 微波消解酸溶ICP结果% |
| CaO | 37.53 | 35.57 |
| SiO2 | 30.36 | 31.63 |
| MgO | 10.80 | 9.85 |
| Al2O3 | 16.92 | 15.71 |

Fe含量的准确度 GB/T 8151.3-2012

|  |  |
| --- | --- |
| 样品 | Fe含量% |
| 2# | 27.50 |
| 3# | 41.12 |

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****%** |
| **2#** | Cd | 4.1 | 5 | 7.5 | 102 |
| Cu | 220 | 200 | 415 | 98 |
| Pb | 20 | 10 | 30.5 | 105 |
| Ga | 15 | 10 | 24.1 | 91 |
| Ge | 4.2 | 10 | 12.5 | 83 |
| Sb | / | / | / | / |
| Co | 25 | 10 | 34.5 | 95 |
| As | <0.001 | 10 | 9.8 | 98 |
| Zn | 1120 | 1000 | 1850 | 95 |
| Na | 1960 | 2000 | 3890 | 96 |
| Mn | 550 | 1000 | 1490 | 94 |
| Ni | 12 | 10 | 22.5 | 105 |
| Sn | 45 | 50 | 92 | 94 |
| Cr | 67 | 200 | 260 | 96 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品****编号** | **元素** | **本底值****（μg）** | **加标****（μg）** | **检出量****（μg）** | **回收率****%** |
| **3#** | Cd | 6.8 | 10 | 17.2 | 104 |
| Cu | 2360 | 2000 | 4160 | 90 |
| Pb | 1180 | 1000 | 2185 | 100 |
| Ga | 5.4 | 10 | 15 | 96 |
| Ge | 5.0 | 10 | 13 | 80 |
| Sb | 53 | 100 | 151 | 98 |
| Co | 25 | 10 | 34 | 90 |
| As | 310 | 310 | 600 | 94 |
| Zn | 3211 | 3000 | 6020 | 94 |
| Na | 420 | 500 | 890 | 94 |
| Mn | 180 | 210 | 388 | 99 |
| Ni | 28 | 10 | 37.8 | 98 |
| Sn | 45 | 110 | 150 | 95 |
| Cr | 51 | 110 | 160 | 99 |

四、专利及涉及知识产权

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题。

五、标准水平分析

随着科学技术的发展和进步，通过测定水淬渣中杂质的种类和含量，可以了解生产过程中原料的利用情况以及工艺参数的合理性，从而针对性地优化工艺，提高生产效率，降低生产成本。提供电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定的水淬渣中杂质的检测报告成为应用端的日常需求。该方法具有多元素同时测定、测定范围广、检出限低等特点，能够满足水淬渣中杂质检测的要求，符合我国现阶段的实际情况。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件与国内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

建议本文件为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

准确掌握水淬渣中杂质含量，可采取相应措施去除或控制杂质，提高水淬渣作为建筑材料等应用时的质量稳定性，增强产品在市场上的竞争力,也有助于发现生产环节中可能存在的问题，如原料配比不当、反应温度或时间控制不佳等问题，及时调整以避免不合格产品的产生。所以本标准的制定具有现实指导意义,可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。

十三、推广应用的预期效果

本标准水淬渣中具有回收价值的杂质，如稀有金属、贵金属等，为资源回收提供方向，实现资源的增值,提高水淬渣的综合利用率，减少废弃物排放，降低对环境的压力，同时也能为企业创造额外的经济效益,识别出水淬渣中可能存在的有害杂质，采取相应的环保措施进行处理或处置，防止对环境造成污染。

《铅锌冶炼水淬渣化学分析方法》标准编制组

                   2025年05月12日