

提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合
等离子体原子发射光谱法
团体标准编制说明

（征求意见稿）

2023年3月

目 录

提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量分析方法团体标准起草编制说明	1
1 任务来源和目的	1
2 项目制定单位基本情况	1
3 主要工作过程	3
4 制订原则	4
5 制订依据	4
6 国内外钒酸钠标准概况	4
7 标准制订技术路线及特点	7
8 分析方法主要研究内容及技术性能指标	7
9 结论	12
10 与现行相关法律、法规、规章及标准，特别是强制性标准的协调性	12
11 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况	12
12 标准水平和标准性质的建议说明	12
13 标准的实施建议	12

提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合 等离子体原子发射光谱法团体标准编制说明

1 任务来源和目的

经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTM LX 200001005-2022，标准牵头单位河钢股份有限公司承德分公司。

提钒废水是钒钛磁铁矿冶炼提钒后进一步深加工所产生的废液，其中有较多的化学元素，包括生产单位希望最大程度提取的钒钛元素和有害元素（镉、铬、砷、铅、汞、磷等）。在国家大力提倡保护生态环境，减少污染之际，提钒废水中的有害元素必须处理达标后可排放到自然界。经过 50 多年的钒钛磁铁矿综合开发利用，国内钒钛磁铁矿资源利用企业不断壮大、钒回收利用技术的不断创新和产业链的逐步完整，提钒废水会在每个生产钒的企业中产生，快速准确检查提钒废水中各种元素含量是指导钒生产企业保护生态环境的重要依据，制定提钒废水中钒钛镉铬砷铅汞磷含量元素的检测方法是必不可少的。

河钢承钢钒钛综合利用技术达已经到国内领先水平，在生产钒渣、三氧化二钒、五氧化二钒、高纯氧化钒、钒铁、氮化钒铁、钒铝合金、钒氮合金等产品的过程中会产生大量的提钒废水。检测提钒废水中的钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷等元素含量可以为钒、钛元素回收利用和企业达标排放提供科学的理论依据。现国内外没有规范统一提钒废水中钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷含量的检测方法，有必要对提钒废水中钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷等杂质元素含量的检测方法进行标准规范。

目前国内标准有关于水质中部分元素的湿法检验方法和采用火焰原子吸收法检验部分元素检测方法，尚无对提钒废水中钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷等元素含量检验方法，非常有必要建立利用电感耦合等离子体原子发射光谱法对提钒废水中钒钛镉铬砷铅汞磷元素含量同时测定的方法标准。

2 项目制定单位基本情况

河钢股份有限公司承德分公司前身为热河钒钛联合工厂，是我国“一五”时期前苏联援建

的 156 项重点工程之一，始建于 1954 年 9 月。主营业务是：含钒低合金钢材、钒产品（五氧化二钒、钒铁合金、钒氮合金、硫酸氧钒、钒酸钠等）和钛精矿的开发、研制、生产和销售。公司自设立以来，依托自身优势，推进技术进步，优化产品结构，适度扩大生产规模，经营业绩持续稳定增长。拥有近 700 项具有自主知识产权的钒钛技术专利，发明专利逾百项。其中亚熔盐法清洁提钒技术、含钒炉渣增钒精炼技术、电铝热法冶炼钒铝合金技术、商用钒电池电解液制备方法等专利技术达到国际先进水平，“鸡冠山牌”系列钒产品主要有五氧化二钒、三氧化二钒、50 钒铁、80 钒铁、氮化钒、高纯氧化钒、钒铝合金等，钒制品产销量占世界产能的近 1/3，远销欧美等十余个国家。截止 2022 年底，拥有总资产 450 多亿元，在册员工约 1.2 万人，钢产能 800 余万吨/年，钒渣 15.65 万吨/年，钒产品 1.33 万吨。

承钢是中国钒工业的“摇篮”，是中国北方钒钛钢铁生产基地，中国第一炉含钒铁水、第一炉钒渣均产自承钢，承钢 1980 年研制开发了 460MPa 级含钒钢筋，90 年代又开发成功含钒非调制钢种，已批量生产含钒钢筋、含钒非调制钢、锯片钢、冷镦钢、汽车用钢等十余个钒钢品种，其中 50mm400MPa 和 HRB500 含钒钢筋是全国第一家批量生产并通过钢铁协会技术评定的产品。

河钢股份有限公司承德分公司钒钛方面的化学检测在国内钢铁行业具有先进水平，目前有直读光谱仪、X 荧光光谱仪、ICP 光谱、氧氮氢分析仪、碳硫仪等大型分析仪器 30 多套，有化学检测人员 230 多人，其中专业检测人员 70 多人。检测实验室有化验中心、轧钢检验作业区、燃料检测作业区、化学分析研究室等多个部门，其中化学检测中心 2010 年 9 月通过了 CNAS 认可，目前有 10 大项 47 小项具备相关检测能力，涉及光谱分析、碳硫分析、合金分析、钢材等检测领域。近年来建立了《氮化钒铁》GB/T30896-2014、YBT4566.1~7-2016 氮化钒铁产品检验系列标等多项标准。承钢公司计量系统 20 项获得市级技术监督部门授权的检定资格。公司测量管理体系通过 GBT19022-2003 标准审核，公司质量管理体系通过了 GBT19001-2008 标准审核，公司职业健康安全体系通过了 GBT28001-2011 标准审核，公司环境体系通过了 GBT24001-2004 标准审核、能源管理体系通过了 GBT23331-2012。

3 主要工作过程

起草(草案、调研)阶段：2021 年河钢股份有限公司承德分公司提出编制《提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》团体标准的立项申请报告，

2022年7月获准立项，钒钛综合利用领域委员会于2022年7月成立起草工作组，河钢股份有限公司承德分公司牵头成立标准编制工作组，负责主要起草工作。工作组制定了详细的工作计划与任务分工。经过标准编制工作组各方面技术人员对国内外相关方面技术材料搜集、试验方法试验验证、标准编制工作组全体人员多次会议讨论分析，反复修改等程序，形成《提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准草案初稿。于2023年2月形成了标准征求意见稿及其编制说明等相关附件，报标委会秘书处。

表 1 工作组的构成以及分工

单位	人员	任务分工
河钢股份有限公司承德分公司	刘多宇	项目主研人
河钢股份有限公司承德分公司	高树峰	项目应用组织
河钢股份有限公司承德分公司	张国伟	技术主管
河钢股份有限公司承德分公司	王宝华	项目试验负责人
河钢股份有限公司承德分公司	王敏	仪器校正及实验
河钢股份有限公司承德分公司	刘北	项目试验
河钢股份有限公司承德分公司	沈菲	项目试验
河钢股份有限公司承德分公司	薛平	数据整理分析
河钢股份有限公司承德分公司	祝锬	项目试验
河钢股份有限公司承德分公司	任志稳	项目试验
河钢股份有限公司承德分公司	胡志伟	标准管理负责人
河北石油职业技术大学	张玉平	数据比对
河钢承德钒钛新材料有限公司	吕慧	数据比对

征求意见稿阶段：2023年3月，将标准征求意见稿和编制说明发送到CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会审核发布后面向社会广泛征求意见。共收集到XX条反馈意见，通过对这些反馈意见进行分类、归纳、整理和逐条讨论分析，确认采纳或不采纳的处理意见及处理依据，工作组采纳XX条，不采纳XX条，并进而对标准征求意见稿进行了补充、修改。

审查阶段：于2023年X月完成标准送审稿，提交CSTM/FC20钒钛综合利用领域委员会秘书处。CSTM标准委员会钒钛综合利用领域委员会于2023年X月XX日召开《提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准审查会，会议于

由冶金工业信息标准研究 XXX 教授主持，XXX、XXX、XXX 公司等 XXX 位专家参会，对该标准进行了审查，获得一致通过，并认为该标准水平达到国内先进水平。工作组按照会议审查意见对标准送审稿作了进一步的修改、整理和完善。

报批阶段：2023 年 X 月形成标准报批稿、编制说明及其他相关文件，报钒钛综合利用领域委员会秘书处审查及 CSTM 标准委员会审批。

4 制订原则

4.1 注重检测手段的先进性、试验验证、应用推广和主流发展趋势，参考国内外先进标准，本着先进性、科学性、合理性和可操作性以及标准统一性、协调性、适用性和规范性的原则来进行本标准的制定工作。

4.2 在确定本标准主要技术指标时，综合考虑生产企业的能力，寻求最大的经济、社会效益，充分体现了标准在技术上的先进性和合理性。

4.3 充分考虑检验技术及应用领域的发展，本着检测分析方法的技术性能指标适度超前现有测定标准原则。

4.4 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生以及环保法规的要求。

5 制订依据

5.1 根据中华人民共和国国家标准 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4《标准编写规则，第4部分：化学分析方法》的要求和规定编写本标准的内容，同时参照 GB/T 24583.8《钒氮合金硅、锰、磷、铝含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》、GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》中相关元素检测方法，并且听取了国内有关部门及生产企业的意见。

5.2 本标准应具有科学性、先进性、系统性和可行性，同时标准要具有可操作性和重要的规范性。

6 国内外提钒废水检测标准概况

6.1 国内外对该技术研究情况简要说明：国内标准有“GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标”的 ICP 光谱法，检验生活水水质中金属元素的方法，尚无采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对提钒废水中钒钛镉铬砷铅汞磷元素含量同时检验方法。采用电感耦合等离子体光谱法测定提钒废水中钒钛镉铬砷铅汞磷元素含量，该方法重复性好，多元素可以同时联合测定，操作简便，可在提钒废水检测中运用。本标准与 GB/T 5750.6-2006 标准主要参数对比表见表 2。

表 2 本标准与相关标准主要参数对比表

标准号	本标准	GB/T 5750.6-2006																																																																																																															
标准名称	提钒废水 钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷含量的测定 电感耦合等离子体光谱法	生活饮用水标准检验方法 金属指标																																																																																																															
范围	<table border="1"> <thead> <tr> <th>元素</th> <th>测定范围 (mg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>钒</td> <td>0.001~1.000</td> </tr> <tr> <td>钛</td> <td>0.001~0.100</td> </tr> <tr> <td>镉</td> <td>0.001~0.100</td> </tr> <tr> <td>铬</td> <td>0.001~1.000</td> </tr> <tr> <td>砷</td> <td>0.001~0.100</td> </tr> <tr> <td>铅</td> <td>0.001~0.100</td> </tr> <tr> <td>汞</td> <td>0.001~0.100</td> </tr> <tr> <td>磷</td> <td>0.002~1.000</td> </tr> </tbody> </table>	元素	测定范围 (mg/L)	钒	0.001~1.000	钛	0.001~0.100	镉	0.001~0.100	铬	0.001~1.000	砷	0.001~0.100	铅	0.001~0.100	汞	0.001~0.100	磷	0.002~1.000	<p>表 2 推荐的波长、最低检测质量浓度</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>元素</th> <th>波长 / nm</th> <th>最低检测质量浓度 / (μg/L)</th> <th>元素</th> <th>波长 / nm</th> <th>最低检测质量浓度 / (μg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>铝</td> <td>308.22</td> <td>40</td> <td>镁</td> <td>279.08</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>锶</td> <td>206.83</td> <td>30</td> <td>锰</td> <td>257.61</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>砷</td> <td>193.70</td> <td>35</td> <td>钼</td> <td>202.03</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>钡</td> <td>455.40</td> <td>1</td> <td>镍</td> <td>231.60</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>铍</td> <td>313.04</td> <td>0.2</td> <td>钾</td> <td>766.49</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>硼</td> <td>249.77</td> <td>11</td> <td>硒</td> <td>196.03</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>镉</td> <td>226.50</td> <td>4</td> <td>硅 (SiO₂)</td> <td>212.41</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>钙</td> <td>317.93</td> <td>11</td> <td>银</td> <td>328.07</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>铬</td> <td>267.72</td> <td>19</td> <td>钠</td> <td>589.00</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>钴</td> <td>228.62</td> <td>2.5</td> <td>铈</td> <td>407.77</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>铜</td> <td>324.75</td> <td>9</td> <td>铊</td> <td>190.86</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>铁</td> <td>259.94</td> <td>4.5</td> <td>钒</td> <td>292.40</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>铅</td> <td>220.35</td> <td>20</td> <td>锌</td> <td>213.86</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>锂</td> <td>670.78</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				元素	波长 / nm	最低检测质量浓度 / (μg/L)	元素	波长 / nm	最低检测质量浓度 / (μg/L)	铝	308.22	40	镁	279.08	13	锶	206.83	30	锰	257.61	0.5	砷	193.70	35	钼	202.03	8	钡	455.40	1	镍	231.60	6	铍	313.04	0.2	钾	766.49	20	硼	249.77	11	硒	196.03	50	镉	226.50	4	硅 (SiO ₂)	212.41	20	钙	317.93	11	银	328.07	13	铬	267.72	19	钠	589.00	5	钴	228.62	2.5	铈	407.77	0.5	铜	324.75	9	铊	190.86	40	铁	259.94	4.5	钒	292.40	5	铅	220.35	20	锌	213.86	1	锂	670.78	1			
	元素	测定范围 (mg/L)																																																																																																															
钒	0.001~1.000																																																																																																																
钛	0.001~0.100																																																																																																																
镉	0.001~0.100																																																																																																																
铬	0.001~1.000																																																																																																																
砷	0.001~0.100																																																																																																																
铅	0.001~0.100																																																																																																																
汞	0.001~0.100																																																																																																																
磷	0.002~1.000																																																																																																																
元素	波长 / nm	最低检测质量浓度 / (μg/L)	元素	波长 / nm	最低检测质量浓度 / (μg/L)																																																																																																												
铝	308.22	40	镁	279.08	13																																																																																																												
锶	206.83	30	锰	257.61	0.5																																																																																																												
砷	193.70	35	钼	202.03	8																																																																																																												
钡	455.40	1	镍	231.60	6																																																																																																												
铍	313.04	0.2	钾	766.49	20																																																																																																												
硼	249.77	11	硒	196.03	50																																																																																																												
镉	226.50	4	硅 (SiO ₂)	212.41	20																																																																																																												
钙	317.93	11	银	328.07	13																																																																																																												
铬	267.72	19	钠	589.00	5																																																																																																												
钴	228.62	2.5	铈	407.77	0.5																																																																																																												
铜	324.75	9	铊	190.86	40																																																																																																												
铁	259.94	4.5	钒	292.40	5																																																																																																												
铅	220.35	20	锌	213.86	1																																																																																																												
锂	670.78	1																																																																																																															
原理	将试液放置于室温过滤、盐酸酸化至弱酸性，做为待测溶液。电感耦合等离子体发射光谱仪测定出试样溶液中待测元素被激发的特征谱线强度，并通过与其基体匹配的系列标准工作曲线，为待测元素在试样中的浓度含量。	样品气溶胶直接进入 ICP 源，温度大约为 6000K~80000K。原子的高电离度减少了离子发射谱线。ICP 的高激发效率使许多元素有较低的最低检测质量浓度。ICP 发出的光可聚集在单色器和复色器的入口狭缝，散射。使用计算机控制的示值读数系统同时监测所有检测的波长。这一方法提供了更大的波长范围，同时此方法也增大了样品量。																																																																																																															
制样要求	室温条件下，将提钒废水样品进行过滤	样品采集处理符合 GB/T 5750.2-2006																																																																																																															
试验条件	a) 开启电感耦合等离子体原子发射光谱仪，预热 1h 以上。 b) 开启点火键，点火确认仪器运行参数在确认范围内，雾化系统及等离子火焰工作正常，稳定 15min 以上。 c) 按照仪器操作说明对仪器工作条件进行优化，选择合适的分析条件。	开机，仪器达到最佳状态后																																																																																																															
仪器设备	6.1 单标线移液管，应符合 GB/T 12808 的规定 6.2 单刻度容量瓶，应符合 GB/T 12806 的规定 6.3 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)	1.4.4 仪器设备 1.4.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。 1.4.4.2 超纯水制备仪。 1.4.5.1 仪器操作条件：根据所使用的仪器的制造厂家的说明，使仪器达到最佳工作状态。																																																																																																															
试剂材料	5.1 符合 GB/T 6682 规定的一级水或其纯度相当的水。 5.2 盐酸，ρ ≈1.19g/mL (优级纯) 5.3 氩气，纯度大于 99.99%。 5.4 钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷标准溶液，含量 1000 μg/mL。 5.5 标准工作溶液	1.4.3 试剂 1.4.3.1 纯水：均为去离子蒸馏水。 1.4.3.2 硝酸 (ρ=1.42g/mL) 4.5 盐酸，1+1。 4.6 硅标准工作溶液 1.4.3.3 硝酸溶液 (2+98) 1.4.3.4 各种金属离子标准储备溶液：选用相应浓度的持证混合标准溶液、																																																																																																															

	5.5.1 钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷储备液制备 移取钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷标准溶液（见 5.4）10.00mL 分别加入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度后摇匀。此溶液 1mL 分别含钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷各 100 μg。	单标溶液，并稀释到所需浓度。 1.4.3.5 混合校准标准溶液：配制混合校准标准溶液，其浓度为 10mg/L。 1.4.3.6 氩气：高纯氩气。																																																							
试验方法	7.6 试样溶液测定 在与 7.5 相同条件下，将空白试液（见 7.3）和分析试液（见 7.2）依次引入 ICP-AES 光谱仪进行测量，每次测量之间吸入去离子水冲洗，试液至少应重复测量 2 次。计算机采集所测定的试样溶液中待测元素分析谱线的净强度信号，然后通过所建立的校准曲线自动计算出元素在溶液中的含量。	1.4.5.3 标准系列的测定：开机，仪器达到最佳状态后。编制测定方法，测定标准系列，绘制标准曲线，计算回归方程。 1.4.5.4 样品的测定：取适量样品进行酸化（1.4.3.3），然后直接进样。 1.4.6 计算 根据样品信号计数，从标准曲线或回归方程中查得样品中各元素质量浓度（mg/L）。																																																							
试验结果	分析结果以质量分数表示，按 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定修约至与允许差小数相同位数。	/																																																							
试验有效性判断	<table border="1"> <thead> <tr> <th>元素</th> <th>含量 (mg/L)</th> <th>允许差 (mg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">钒</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td>≥0.100~0.500</td> <td>0.0050</td> </tr> <tr> <td>≥0.500~1.000</td> <td>0.0080</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">钛</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">镉</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td rowspan="4">铬</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td>≥0.100~0.500</td> <td>0.0050</td> </tr> <tr> <td>≥0.500~1.000</td> <td>0.0080</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">砷</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">铅</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">汞</td> <td>0.001~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td rowspan="4">磷</td> <td>0.002~0.030</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>≥0.030~0.100</td> <td>0.0020</td> </tr> <tr> <td>≥0.100~0.500</td> <td>0.0050</td> </tr> <tr> <td>≥0.500~1.000</td> <td>0.0080</td> </tr> </tbody> </table>	元素	含量 (mg/L)	允许差 (mg/L)	钒	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	≥0.100~0.500	0.0050	≥0.500~1.000	0.0080	钛	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	镉	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	铬	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	≥0.100~0.500	0.0050	≥0.500~1.000	0.0080	砷	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	铅	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	汞	0.001~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	磷	0.002~0.030	0.0010	≥0.030~0.100	0.0020	≥0.100~0.500	0.0050	≥0.500~1.000	0.0080	/
元素	含量 (mg/L)	允许差 (mg/L)																																																							
钒	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
	≥0.100~0.500	0.0050																																																							
	≥0.500~1.000	0.0080																																																							
钛	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
镉	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
铬	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
	≥0.100~0.500	0.0050																																																							
	≥0.500~1.000	0.0080																																																							
砷	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
铅	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
汞	0.001~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
磷	0.002~0.030	0.0010																																																							
	≥0.030~0.100	0.0020																																																							
	≥0.100~0.500	0.0050																																																							
	≥0.500~1.000	0.0080																																																							

6.2项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚未检索到对应的国际标准或国外先进标准。

6.3与国内相关标准间的关系：该标准项目尚未检索到对应的国内相关标准。

7 标准制订技术路线及特点

将样品放置在室内至室温，将试样干过滤，去除不溶性杂质，加盐酸酸化，做为待测液体。将雾化溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测定待测元素分析线的发射光强度，计算出待测元素在试样中的百分含量。此方法精密度好，准确度高，操作简捷。

本标准基本满足了目前提钒废水中元素检测的需要，并且为今后钒产品回收再利用和防止提钒废水排放保护环境提供了基础的检验方法。

8 分析方法主要研究内容及技术性能指标

本研究方法规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法检测提钒废水中的钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷元素含量。

本研究方法适用于提钒废水中钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷元素含量的测定。测定范围见表3。当提钒废水中的任一成分含量超过测定范围上限时，本方法不适用。

表3 元素的测定范围

元素	测定范围 (mg/L)
钒	0.001~1.000
钛	0.001~0.100
镉	0.001~0.100
铬	0.001~1.000
砷	0.001~0.100
铅	0.001~0.100
汞	0.001~0.100
磷	0.002~1.000

8.1 试验部分

8.1.1 主要试剂

8.1.1.1符合 GB/T 6682 规定的一级水或其纯度相当的水。

8.1.1.2 盐酸， $\rho \approx 1.19\text{g/mL}$ （优级纯）

8.1.1.3 氩气，纯度大于99.99%。

8.1.1.4钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷标准溶液，含量 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.1.2 主要器皿

8.1.2.1单标线移液管，应符合 GB/T 12808 的规定

8.1.2.2单刻度容量瓶，应符合 GB/T 12806 的规定

8.1.3 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)

- (1) 光谱仪的分辨率：每条应道使用的波长带宽应小于 0.030nm。
- (2) 短期稳定性：测定十次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比，计算其相对标准偏差均应小于 1.0%。
- (3) 长期稳定性：测定三次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比的平均值，计算其相对标准偏差均应小于 2.0%。
- (4) 检出限：各元素检出限见表 4。

表 4 元素的检出限

元素	检出限 (ppb)	元素	检出限 (ppb)
钒	2	砷	8
钛	10	铅	5
铬	2	汞	5
镉	1.5	磷	15

8.1.4 标准工作溶液

8.1.4.1 钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷储备液制备

移取钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷标准溶液（见 5.4）10.00mL 分别加入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度后摇匀。此溶液 1mL 分别含钒、钛、镉、铬、砷、铅、汞、磷各 100 μ g。

8.1.4.2 钒、铬、磷储备液制备

移取钒、铬、磷溶液（见 8.1.4.1）各 10.00mL，分别加入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度后摇匀，此溶液 1mL 分别含钒、铬、磷各 10 μ g。

8.1.4.3 钛、镉、砷、铅、汞储备液制备

移取钛、镉、砷、铅、汞溶液（见 8.1.4.1）各 2.00mL，分别加入 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度后摇匀，此溶液 1mL 分别含钛、镉、砷、铅、汞各 2 μ g。

8.1.4.4 标准溶液制备

依次移取钒、铬、磷溶液（见 8.1.4.2）各 0mL、1mL、2mL、5mL、10mL，钛、镉、砷、铅、汞溶液（见 8.1.4.3）0mL、1mL、2mL、3mL、5mL，分别置于 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度摇匀。此溶液 1mL 含钒、铬、磷浓度为 0.00 μ g、0.1 μ g、0.2 μ g、0.5 μ g、1.0 μ g，对应浓度分别为 0.00mg/L、0.100 mg/L、0.200mg/L、0.500 mg/L、1.000 mg/L。

含钛、镉、砷、铅、汞浓度为 0.00 μg 、0.02 μg 、0.04 μg 、0.06 μg 、0.10 μg ，对应浓度分别为 0.00 mg/L，0.0200 mg/L，0.0400 mg/L，0.0600 mg/L，0.1000 mg/L。

8.2 分析步骤

8.2.1 仪器准备

仪器预热1h后，按照操作说明调整性能参数（见6.3），达到最优测试条件。

8.2.2 标准工作曲线绘制

仪器运行状态稳定后，选择相应的元素分析谱线(见表 4)，依次吸入标准工作溶液（见 8.1.4.4），以测出的光谱强度值作为纵坐标，对应元素的浓度值作为横坐标绘制校准曲线，检查相关系数应符合 6.3.5。

表 4 推荐分析线波长表

元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)
V	309.311	Pb	220.353
Ti	323.452	As	189.042
Cd	226.502	Hg	184.950
Cr	283.583	P	177.495

8.2.3 空白试验

测定空白值时，除不加试样外其余操作步骤与试验方法中的操作相同，记录显示结果。

8.2.4 试液制备

室温条件下，将提钒废水样品进行过滤，移取约 50mL 过滤后的提钒废水于 100mL 容量瓶中，添加 5.00mL 盐酸（见 5.2）酸化溶液至弱酸性，使用同批次提钒废水进行定容、混匀后为待测试液。

8.2.5 测量

在与9.2 相同条件下，将空白试液（见9.3）和分析试液（见9.4）依次引入 ICP-AES 光谱仪进行测量，每次测量之间吸入去离子水冲洗，试液至少应重复测量 2 次。计算机采集所测定的试样溶液中待测元素分析谱线的净强度信号，然后通过所建立的校准曲线自动计算出元素在溶液中的含量。

8.3 结果与讨论

(1) 空白值的测定

由于试剂纯度、水中杂质等影响，存在的杂质可能会对测定结果有一定的影响，故需测定空白。测定空白值时，除不加试样外其余操作步骤与试验部分试验方法中的操作相同，记录显示结果。

经多次测定，各元素空白测定值均在检出限附近，对检测结果无影响。

(2) 样品精密度试验

选取 2 个不同含量的样品按试验步骤进行操作，对各样品独立进行 8 次平行实验，考查方法的精密度，试验数据见表 5。结果表明，各样品 8 次平行实验测定数据的相对标准偏差都很低 (<0.3%)，说明方法的精密度较好。

表5 样品精密度试验数据

样品名称	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)	V (mg/L)
A	0.0121	0.0009	0.0057	0.0018	0.0175	0.0039	0.0033	0.3454
	0.0126	0.0008	0.0055	0.0020	0.0173	0.0037	0.0032	0.3465
	0.0128	0.0010	0.0051	0.0019	0.0172	0.0037	0.0034	0.3451
	0.0118	0.0009	0.0052	0.0018	0.0176	0.0040	0.0033	0.3453
	0.0126	0.0008	0.0054	0.0019	0.0178	0.0038	0.0034	0.3465
	0.0123	0.0008	0.0060	0.0017	0.0175	0.0039	0.0033	0.3460
	0.0125	0.0009	0.0059	0.0019	0.0173	0.0038	0.0033	0.3459
	0.0128	0.0008	0.0055	0.0020	0.0174	0.0039	0.0032	0.3463
	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD
	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):
0.028	0.086	0.057	0.055	0.011	0.028	0.023	0.0016	
B	0.0261	0.0007	0.7822	0.0008	0.2149	0.0150	0.0438	0.1496
	0.0258	0.0007	0.7818	0.0009	0.2132	0.0146	0.0432	0.1493
	0.0256	0.0007	0.7815	0.0008	0.2140	0.0148	0.0439	0.1486
	0.0263	0.0007	0.7825	0.0009	0.2138	0.0151	0.0431	0.1485
	0.0254	0.0007	0.7824	0.0008	0.2146	0.0151	0.0433	0.1492
	0.0253	0.0008	0.7819	0.0007	0.2145	0.0149	0.0436	0.1499
	0.0263	0.0007	0.7825	0.0008	0.2138	0.0152	0.0432	0.1483
	0.0258	0.0008	0.7819	0.0009	0.2136	0.0151	0.0429	0.1486
	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD
	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):	(n=8,%):
0.015	0.064	0.0005	0.086	0.0027	0.013	0.008	0.0039	

(3) 样品准确度试验

选取 2 个不同含量的样品按试验步骤进行操作，因缺乏标准样品，故对各样品进行标准加入法试验考查方法的准确度，试验数据见表 6。结果表明，加标回收率在 90.0%~ 107.5% 之间，说明方法的准确度较好。

表6 样品准确度试验数据

样品名称	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)	V (mg/L)
A		0.0156	0.0022	0.0063	0.0038	0.0175	0.0043	0.3454
	加入量	0.0120	0.0020	0.0060	0.0040	0.0180	0.0040	0.4000
	测定值	0.0283	0.0040	0.0126	0.0081	0.0353	0.0076	0.7389
	加标回							
	收率	105.8	90.0	105.0	107.5	98.9	92.5	98.4
	(%)							
	加入量	0.0200	0.0030	0.0100	0.0060	0.0200	0.0060	0.3000
	测定值	0.0346	0.0054	0.0155	0.0096	0.0363	0.0101	0.6431
	加标回							
	收率	95.0	106.7	92.0	96.7	94.0	103.3	99.2
(%)								
B		0.0261	0.0025	0.3822	0.0042	0.2149	0.0438	0.1496
	加入量	0.0200	0.0020	0.3800	0.0040	0.2000	0.0400	0.1400
	测定值	0.0452	0.0044	0.7603	0.0084	0.4129	0.0303	0.2901
	加标回							
	收率	95.5	95.0	99.5	105.0	99.0	95.6	100.4
	(%)							
	加入量	0.0300	0.0040	0.4000	0.0060	0.2200	0.0200	0.1500
	测定值	0.0558	0.0068	0.7811	0.0099	0.4332	0.0358	0.3001
	加标回							
	收率	99.0	107.5	99.7	95.0	99.2	104.0	100.3
(%)								

(4) 样品比对试验

选取 4 个不同含量的样品按试验步骤进行操作,河钢承钢与河钢承德钒钛新材料有限公司、河北石油职业技术大学进行数据比对,试验数据见表 7。结果表明,结果在允差范围内,说明比对结果较好。

表7 样品比对试验数据

样品名称	单位	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Ti (mg/L)	V (mg/L)
A	河钢承钢	0.0149	0.0031	0.0069	0.0045	0.0183	0.0039	0.0377	0.2680
	钒钛新材料	0.0146	0.0029	0.0065	0.0044	0.0179	0.0042	0.0373	0.2668
	石油大学	0.0143	0.0033	0.0072	0.0043	0.0180	0.0043	0.0381	0.2665
B	河钢	0.0232	0.0042	0.0169	0.0049	0.1690	0.0153	0.0355	0.1737

	承钢								
	钒钛新	0.0229	0.0039	0.0167	0.0052	0.1685	0.0150	0.0351	0.1729
	材料								
	石油	0.0233	0.0040	0.0172	0.0050	0.1694	0.0149	0.0362	0.1731
	大学								
	河钢								
	承钢	0.0106	0.0037	0.2931	0.0063	0.2016	0.0149	0.0049	0.1707
C	钒钛新	0.0110	0.0038	0.2925	0.0061	0.2011	0.0146	0.0052	0.1701
	材料								
	石油	0.0109	0.0037	0.2926	0.0064	0.2013	0.0151	0.0048	0.1711
	大学								
	河钢								
	承钢	0.0155	0.0035	0.3345	0.0044	0.2239	0.0620	0.0366	0.3520
D	钒钛新	0.1600	0.0036	0.3350	0.0042	0.2232	0.0612	0.0362	0.3211
	材料								
	石油	0.0157	0.0038	0.3339	0.0045	0.2234	0.0615	0.0368	0.3213
	大学								

9 结论

(1)经测定,各元素空白测定值均在检出限附近,对检测结果无影响。可以将空白值忽略不计。

(2)对提钒废水检测方法建立了《提钒废水 钒钛镉铬砷铅汞磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》分析方法,方法精密度高,准确度高,实验室间比对结果在方法允差范围内,能够满足生产检验需求。

10 与现行相关法律、法规、规章及标准,特别是强制性标准的协调性

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

11 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

通过制定本标准,充分反映了先进检验技术应用的先进技术成果,为提钒废水回收和排放检验提供了有力的技术支撑,为指导和规范提钒废水的质量检验提供了依据,有利于提高该技术应用的可靠性和普遍性。

随着钒钛资源在国内的推广应用,提钒废水的电感耦合等离子体光谱法有利于产业的快速发展和产品质量的提高。

12 标准水平和标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性团体标准,本标准技术内容达到国内先进水平。

13 标准的实施建议

本标准作为用于提钒废水回收和排放的相关企业参考应用,结合生产、应用情况,提出钒钛镉铬砷铅汞磷元素的质量检测目标。