**行业标准《钴铬烤瓷合金化学分析方法 第1部分 钴量的测定**

**方法1 碘量法 方法2 电位滴定法》**

**编制说明**

1. **工作简况**

1.1 任务来源及计划要求

《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法 方法2 电位滴定法》是工信厅科[2016]58号[2016-0248T-YS](http://219.239.107.141:8080/program/publicity/YSFFZT17782013.aspx)任务，全国有色金属标准化技术委员会2016年7月12日～7月14日在陕西省宝鸡市召开有色金属标准审定会、讨论会和任务落实会（有色标委【2016】第18号），会议对《钴铬烤瓷合金化学分析方法》进行任务落实，其中《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法》由广东省工业分析检测中心起草，参与起草单位有国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司；《钴铬烤瓷合金化学分析 钴量的测定 方法2 电位滴定法》由广东省工业分析检测中心起草，参与起草单位有北矿检测技术有限公司、西北有色金属研究院材料分析中心、广东佳纳能源科技有限公司。

1.2 起草单位情况

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。有较强的综合实力和基础承当此项标准的制定工作。

1.3 主要工作过程和内容

1.3.1 制定编审原则

1）以满足我国钴铬合金的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。

2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

3）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

4）完全按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 1.4-2015《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》的要求对本部分进行了编写。

1.3.2 工作分工

1.3.2.1 广东省工业分析检测中心负责该标准方法起草，完成试验报告并送验证单位验证,征求意见后最终形成预审稿、送审稿。

1.3.2.2 方法1：碘量法。国标（北京）检验认证有限公司、广西冶金产品质检站负责第一验证；湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院材料分析中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司负责第二验证。方法2：电位滴定法。北矿检测技术有限公司、西北有色金属研究院材料分析中心负责第一验证；广东佳纳能源科技有限公司负责第二验证。

1.3.3 工作进度及标准编制过程

根据任务落实会议精神，本单位成立相关小组，完成相应的方法研究工作，汇总各验证单位数据，完成标准撰写工作。

1）2016年7月在陕西省宝鸡市召开了任务落实会，广东省工业分析检测中心接受主持起草《钴铬烤瓷合金化学分析方法》的任务；

2）2016年12月组织实验人员讨论起草标准《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法 方法2 电位滴定法》，搜集、准备试验用样品，落实成员的任务，确定标准编审原则；

3）2017年6月完成相应的分析方法研究内容，形成相应的征求意见稿、研究报告、征求意见表等，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位；

4）从2017年6月至2017年7月，陆续收到各验证单位的验证报告及反馈意见，汇总完成标准预审稿、试验报告、意见汇总表及编制说明；

5）2017年8月22日～24日全国有色金属标准化技术委员会主持，在山东省泰安市召开标准讨论会，来自全国有色金属标准化技术委员会、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院、广西冶金质检站、西北有色金属研究院材料分析中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等单位的专家代表参会，对本标准（预审稿）、实验报告及验证报告进行了详细分析和讨论，肯定了技术方案，并提出了意见和建议。综合各单位的意见，修改了计算公式中溶液浓度的表示方式；碘量法测定钴量时使用碘量瓶代替烧杯；补充说明了碘量法测定钴量方法中碘溶液的配制方法；确认电位滴定法为仲裁方法。同时修改了预审稿文本格式及部分文字描述，根据会上的讨论意见修订后形成审定稿。

6）2017年9月，完成补充试验，形成相应的征求意见稿、研究报告、征求意见表等，并发给各验证单位。

7）2017年10月～11月，各验证单位返回验证报告，汇总完成标准送审稿、意见汇总表及编制说明。

**2、调研和分析工作的情况**

齿科修复用的烤瓷合金，主要分为贵金属合金和非贵金属合金，贵金属合金主要成分是金Au、铂Pt、钯Pd，通过添加少量的银Ag、铟In、锡Sn、铜Cu、铱Ir、钌Ru、镓Ga等元素，以提高金瓷结合性、机械性能和临床加工性能。这类合金化学性能稳定、生物相容性能优良、操作方便，贵金属合金主要有金铂（Au-Pt）系、金铂钯(Au-Pt-Pd)系、金钯(Au-Pd )系、金钯银(Au-Pd-Ag)系、钯银(Pd-Ag)系等；非贵金属合金包括镍铬(Ni-Cr)合金、钴铬(Co-Cr)合金、钛及钛(Ti)合金三类。镍铬(Ni-Cr)合金是目前我国最常用的牙科烤瓷合金，其主要成分是镍Ni、铬Cr、钼Mo，通过添加少量的铝Al、铁Fe、镓Ga、锰Mn、镁Mg、硼B、钇Y等合金元素提高其综合机械性能、物理性能和金瓷结合性能。钛合金烤瓷牙一般主要由钛、镍、铬三种金属组成，其性能比镍铬烤瓷合金好，但由于国内大部分工厂缺乏铸钛技术和设备，无法让钛金属在惰性气体里铸造，所以钛合金在铸造过程中不得不在自然空气内铸造，金属钛在空气中氧化挥发，导致其含钛量相当低，目前牙科所使用的“钛合金”其含钛量只有4～6%，主要还是由镍、铬组成，钛含量几乎忽略不计，不能发挥钛优异的生物相容性。

齿科烤瓷钴铬合金价格相较于贵金属烤瓷合金便宜，耐腐蚀性较镍基合金好, 并且金瓷结合良好, 同时具备贵金属合金与非贵金属合金的优点，不含镍铍等元素，适用性广，大量用于镶牙、补牙、种牙，制作颅面部骨折固定的夹板和螺钉、正牙弓丝和托槽、牙科手术及治疗器械等，国内外关于齿科烤瓷合金中化学成分的检测报道都较少，GB 17100-1997 《外科植入物用铸造钴铬钼合金》中化学成分的分析是参照国标《钢铁及合金化学分析方法》，但其中的分析方法无法完全满足钴铬烤瓷合金的分析需要，建立相应的标准可给生产、使用和贸易等方面带来重要的指导作用。

目前国内外针对高含量钴量的测定，主要采用电位滴定法和EDTA滴定法，电位滴定法精密度和准确度高，但并非每家实验室都具备电位滴定仪；EDTA滴定法操作简单，但不适宜用于测定干扰元素多的试样。碘量法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，但缺乏相应的标准。因此对钴铬烤瓷合金中钴的碘量法和电位滴定法的测定条件和测定方法进行了系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成有色金属行业标准。方法测定范围为50.00%～70.00%。

**3、起草人员**

起草单位人员：

验证单位人员：

**4、方法试验情况（详见试验报告）**

广东省工业分析检测中心组织相关人员对碘量法和电位滴定法测定钴铬烤瓷合金中的钴量进行了试验研究，完成了试验报告、标准征求意见稿，并送各验证单位验证。碘量法的试验情况简述如下：

**4.1 碘量法**

4.1.1 溶解条件试验

4.1.1.1 高压消解罐

钴铬烤瓷合金强度高、硬度大，杂质较多，具有良好的耐腐蚀性，一般需要在高温高压条件下于王水和氢氟酸介质中进行溶解。取4份0.2g 1#样品分别于聚四氟乙烯烧杯中，其中2份加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，在电热板上加热溶解；另外2份加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，在电热板上加热溶解，待样品大概溶解一半时加入20mL硫酸(1+1)和10mL磷酸，样品溶解过程中需不断补加酸，直至样品完全溶解，取下冷却后移入100mL塑料容量瓶中。另称取0.2g 1#样品于聚四氟乙烯高压消解罐中，加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，于预热至150℃的烘箱中加热溶解4小时，取下冷却后移入100mL塑料容量瓶中。测试过程与样品分析过程一致。不同的分解方法对测定结果的影响见表1。

表1 溶解试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分解方法 | 溶解时间 | 样品状态 | 测定结果（%） |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸（电热板加热） | 2～3天 | 样品还有很多未能溶解，无法完全溶解。 | - |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸（电热板加热） | 2～3天 | 溶液较清亮，但溶解过程中需要不断补加酸。 | 62.68，62.56 |
| 10mL盐酸+3mL硝酸+2mL氢氟酸（聚四氟乙烯高压消解罐，150℃加热） | 4小时 | 样品完全溶解，溶液清亮。 | 63.79，63.98 |

由表1可知，在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸不能完全溶解样品，此溶解方法不可行；而在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸加热溶解样品，溶解时间很长，且需要不断补加酸，测定结果偏低，原因可能是溶解时间过长，溶液容易跳溅损失，或者样品并未溶解完全，有细小未溶物未能观察出。而将样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中高温高压溶解，样品可完全溶解，溶液清亮，测定结果与精密度测定值吻合。

4.1.1.2 微波消解法

称取试料0.2g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，放入微波消解仪，设置分解条件为第一步功率800 W、温度100 ℃、升温时间10 min、恒温时间5 min和第二步功率800 W、温度220 ℃、升温时间10 min、恒温时间15 min进行分解，试料可完全溶解。采用两步分解既保证了样品能够被完全溶解也避免了一步分解升温、升压过快致使刚开始反应可能剧烈的弊端。

结果表明，高压消解罐烘箱加热和微波消解法均适用于钴铬烤瓷合金试样的分解。

4.1.1.3 氢氟酸浓度的选择

按照实验方法，分别在样品中加入不同量的氢氟酸，考察不同量的氢氟酸对样品分解的影响，结果显示，当样品量为0.2g，其他条件不变，氢氟酸少于1mL，则样品不能完全分解，因此选择氢氟酸的加入量为2 mL。

4.1.2 硝酸铵加入量的试验

钴(Ⅱ)需要在含有硝酸铵的氨性溶液（pH 9~10）中才能被碘氧化成钴(Ⅲ)，并与碘生成稳定的硝酸-碘五氨络钴的绿色沉淀。准确移取15mL钴标准溶液，通过测定钴量来确定硝酸铵的最佳加入量。

表2 硝酸铵加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸铵加入量/g | 测得钴量/mg |
| 10 | 30.03 |
| 15 | 30.05 |
| 20 | 29.92 |
| 25 | 29.98 |
| 30 | 30.02 |

结果表明，硝酸铵加入量在10g～30g之间，对钴的测定结果影响不大，本方法选择加入15g硝酸铵。

4.1.3 柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量的试验

柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液可掩蔽共存元素的干扰。在1#试样中，通过测定试样中的钴量来确定柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液的最佳加入量。

表3 柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量/mL | 测得钴量/ mg |
| 2 | 63.07 |
| 5 | 63.12 |
| 8 | 63.97 |
| 10 | 63.90 |
| 15 | 63.84 |

结果表明，柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量小于8 mL时，钴的测定结果偏低，柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量大于8mL，对钴的测定结果无影响，本方法选择加入10mL柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液。

4.1.4 沉淀时氨水加入量的试验

准确移取15mL钴标准溶液，通过测定钴量来确定沉淀时氨水的最佳加入量。

表4 氨水加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 氨水加入量/mL | 测得钴量/ mg |
| 2 | 27.50 |
| 5 | 28.90 |
| 8 | 30.06 |
| 10 | 29.98 |
| 12 | 30.00 |
| 15 | 29.50 |
| 20 | 29.15 |

结果表明，沉淀时氨水加入量小于8mL和大于12mL时，钴的测定值均不同程度偏低。因此，本方法选择沉淀过程的氨水加入量为10mL。

4.1.5 碘溶液加入量的试验

钴(Ⅱ)在含有硝酸铵的氨性溶液（pH 9~10）中能被碘氧化成钴(Ⅲ)，并与碘生成稳定的硝酸-碘五氨络钴的绿色沉淀。过量的碘以淀粉作指示剂，用亚砷酸钠标准滴定溶液滴定。其反应式如下：





通过计算可知，加入20mL碘溶液（*c*(1/2I2)≈0.05 moL/L）可完全氧化溶液中的钴并过量。

4.1.6 精密度实验

按照本实验的方法，重复测定试样以及用标准溶液合成的3#和4#样品中的钴含量各11次，测定结果见表5。

表5 精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD/% |
| 1# | 63.786、63.662、63.962、64.228、64.21363.723、 63.992、64.210、63.705、 64.035、63.654 | 63.924 | 0.2291 | 0.36 |
| 2# | 63.763、63.372、63.800、63.632、63.695、63.879、63.652、63.644、63.902、63.561、63.782 | 63.698 | 0.1518 | 0.24 |
| 3# | 50.073、50.132、50.090、49.912、49.895、50.113、49.902、50.142、49.892、49.911、50.128 | 50.017 | 0.1117 | 0.22 |
| 4# | 70.133、70.210、70.118、70.090、70.152、70.169、69.898、69.921、69.878、69.815、69.981 | 70.033 | 0.1376 | 0.20 |

4.1.7 加标回收实验

按照本实验的方法，分别向同一样品中加入不同含量的钴进行回收率试验，测定结果见表6。

表6 加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原钴量/mg | 加入钴量/mg | 测得钴量/mg | 回收率/% |
| 1# | 129.812 | 10.00 | 139.760 | 99.48 |
| 128.546 | 20.00 | 148.295 | 98.74 |
| 128.973 | 30.00 | 159.306 | 101.11 |
| 2# | 128.037 | 10.00 | 138. 080 | 100.43 |
| 128.772 | 20.00 | 149.102 | 101.65 |
| 133.751 | 30.00 | 163.406 | 98.85 |

由表6可知，加标回收率情况良好，符合分析要求。

4.1.8 共存元素的干扰试验

锰的存在会使钴的测定结果偏高，但钴铬烤瓷合金中锰的含量很低或者不含锰，不干扰钴的测定，故本方法不考虑锰的干扰。按照本实验的方法，取125mg纯金属钴，分别加入不同量的钴、钨、钼、铁、钌、镓、镉、铍、镍、硅等元素，进行干扰实验，测定结果见表7。

表7 共存元素干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素加入量/mg | 测得钴量/mg | 钴回收率/% |
| Cr60W16Mo16Fe2Ru0.2Ga0.2Cd0.2Be0.2Ni2.0Si4.0 | 125.412 | 100.33 |
| Cr120W32Mo32Fe4Ru0.4Ga0.4Cd0.4Be0.4Ni4.0Si8.0 | 126.650 | 101.32 |

结果表明：当上述元素不超过以上含量范围时，对钴量的测定结果基本无影响。

4.1.9 结论

本方法测定钴铬烤瓷合金中的钴，具有重现性好、结果准确等特点，建议推荐为有色金属行业标准分析方法。

**4.2 电位滴定法**

4.2.1 溶解实验

4.2.1.1 高压消解罐

钴铬烤瓷合金强度高、硬度大，杂质较多，具有良好的耐腐蚀性，一般需要在高温高压条件下于王水和氢氟酸介质中进行溶解。取6份0.5g 1#样品分别于聚四氟乙烯烧杯中，其中2份加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，在电热板上加热溶解；另外2份加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，在电热板上加热溶解，待样品大概溶解一半时加入20mL浓硫酸和10mL磷酸，样品溶解过程中需不断补加酸，直至样品完全溶解。另称取2份样品于聚四氟乙烯高压消解罐中，加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，于预热至150℃的烘箱中加热溶解4小时。测试过程与样品分析过程一致。不同的分解方法对测定结果的影响见表8。

表8 溶解试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分解方法 | 溶解时间 | 样品状态 | 测定结果（%） |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸（电热板加热） | 2～3天 | 样品还有很多未能溶解，无法完全溶解。 | - |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸（电热板加热） | 2～3天 | 溶液较清亮，但溶解过程中需要不断补加酸。 | 62.68，62.56 |
| 15mL盐酸+5mL硝酸+2mL氢氟酸（聚四氟乙烯高压消解罐，150℃加热） | 4小时 | 样品完全溶解，溶液清亮。 | 63.79，63.98 |

由表8可知，在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸不能完全溶解样品，此溶解方法不可行；而在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸加热溶解样品，溶解时间很长，且需要不断补加酸，测定结果偏低，原因可能是溶解时间过长，溶液容易跳溅损失，或者样品并未溶解完全，有细小未溶物未能观察出。而将样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中高温高压溶解，样品可完全溶解，溶液清亮，测定结果与精密度测定值吻合。

4.2.1.2 微波消解法

称取试料0.5g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，放入微波消解仪，200℃加热20分钟（仪器工作条件为第一程：100℃，5min，第二程：150℃，5min，第三程：200℃，20min。）试料可完全溶解。

钴铬烤瓷合金常压下很难被酸溶解，在常压下不同比例的氢氟酸-硝酸-盐酸均不能分解完全样品，即便采用硫酸、磷酸和硫酸-磷酸混合酸高温冒烟也不能分解完全样品，用一定比例的氢氟酸-硝酸-盐酸采用微波密闭溶解，可较好溶解样品，经溶解试验确定以下样品溶解条件，于微波溶样罐中，加15 mL盐酸、5 mL硝酸、2 mL氢氟酸，密闭。置于微波溶样仪中，设置分解条件为第一步功率800 W、温度100 ℃、升温时间10 min、恒温时间5 min和第二步功率800 W、温度220 ℃、升温时间10 min、恒温时间15 min进行分解。采用两步分解既保证了样品能够被完全溶解也避免了一步分解升温、升压过快致使刚开始反应可能剧烈的弊端。

4.2.1.3 氢氟酸浓度的选择

按照实验方法，分别在样品中加入不同量的氢氟酸，考察不同量的氢氟酸对样品分解的影响，结果显示，当样品量为0.5g，其他条件不变，氢氟酸少于1mL，则样品不能完全分解，因此选择氢氟酸的加入量为2 mL。

结果表明，高压消解罐烘箱加热和微波消解法均适用于钴铬烤瓷合金试样的分解。

4.2.2 高氯酸及磷酸冒烟试验

试料经氢氟酸-硝酸-盐酸微波密闭溶解后，采用高氯酸及磷酸冒烟除去了氢氟酸，也将锰（Ⅱ）氧化成锰（Ⅲ）消除了锰对测定钴的干扰，试验表明高氯酸气泡刚消失，冒磷酸烟时间过长，易产生难溶的焦磷酸盐，而过量高氯酸的存在又使测定结果不稳定，因此试验冒烟至高氯酸气泡刚消失，磷酸烟从液面刚出现，立即取下为宜。

4.2.3 铬元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中存在的共存元素铬，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中40mg的铬不干扰钴的测定，铬的干扰试验见表9。

表9 铬的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 铬的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10 | 20 | 0 | 10.43 |
| 2 | 10 | 20 | 20 | 10.41 |
| 3 | 10 | 20 | 40 | 10.43 |

4.2.4 钼元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中可能存在的共存元素钼，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中20mg的钼不干扰钴的测定，钼的干扰试验见表10。

表10 钼的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 钼的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10 | 20 | 0 | 10.42 |
| 2 | 10 | 20 | 10 | 10.40 |
| 3 | 10 | 20 | 20 | 10.40 |

4.2.5 钨元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中可能存在的共存元素钨，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中20mg的钨不干扰钴的测定，钨的干扰试验见表10。

表 10钨的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 钨的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10 | 20 | 0 | 10.42 |
| 2 | 10 | 20 | 10 | 10.41 |
| 3 | 10 | 20 | 20 | 10.43 |

4.2.6 锰元素干扰及消除实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中可能存在的共存元素锰，进行元素干扰试验，其中一组不经高氯酸及磷酸冒烟，另外一组经高氯酸及磷酸冒烟处理作对照试验，试验结果表明：锰不经高氯酸及磷酸冒烟对钴的测定存在干扰，经高氯酸及磷酸冒烟处理后滴定溶液中20mg的锰不干扰钴的测定，锰的干扰试验见表5。

表11 锰的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 锰的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10 | 20 | 0 | 10.41 |
| 2 | 10 | 20 | 5 | 9.41 |
| 3 | 10 | 20 | 20 | 6.55 |
| 4冒烟处理 | 10 | 20 | 5 | 10.42 |
| 5冒烟处理 | 10 | 20 | 20 | 10.40 |

4.2.7 共存元素的干扰试验

在钴铬烤瓷合金中，钌、镓、镉、铍等金属元素含量均很低（<0.1%），滴定试液中含量<0.1mg，不干扰钴的测定。铁、镍元素则不干扰钴的测定。故以上共存元素不干扰钴铬烤瓷合金中钴的测定。

4.2.8 精密度试验

按照本实验的方法，重复测定试样以及用标准溶液合成的3#和4#样品中的钴含量各11次，测定结果见表12。

表 12精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| 1# | 63.44、63.69，63.55，63.83，63.66，63.39，63.81，63.74，63.37，63.68，63.88 | 63.64 | 0.1790 | 0.28 |
| 2# | 58.77，58.94，58.89，59.18，58.94，59.22，59.13，58.69，58.97，59.15，59.06 | 58.99 | 0.1711 | 0.31 |
| 3# | 50.25、50.13、50.10、50.09、49.99、49.89、49.87、50.16、50.90、49.89、50.12 | 50.13 | 0.2843 | 0.57 |
| 4# | 70.23、70.21、70.13、70.02、69.84、70.12、69.96、69.87、69.95、70.04、69.93 | 70.03 | 0.1318 | 0.19 |

4.2.9 加标回收试验

称取1#样品0.50g(精确至0.0001g)，置于微波溶样仪中分解结束，移入200 mL聚四氟乙烯烧杯中，准确加入不同量的钴标准滴定溶液，按本文拟定的试样分析方法进行加标回收试验。结果如表13。

表13 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试料量(g) | 试料中的量(mg) | 加入标准量(mg) | 测得量(mg) | 回收率(%) |
| 1# | 0.5033 | 320.3 | 75.0 | 394.4 | 98.80 |
| 1# | 0.5102 | 324.7 | 75.0 | 400.2 | 100.67 |
| 1# | 0.4984 | 317.2 | 75.0 | 392.0 | 99.73 |
| 1# | 0.5025 | 319.8 | 150.0 | 469.1 | 99.53 |
| 1# | 0.5074 | 322.9 | 150.0 | 472.4 | 99.67 |
| 1# | 0.5033 | 320.3 | 150.0 | 471.8 | 101.00 |

从表12、表13可以看出：针对含钴量50%～70%的钴铬烤瓷合金样品，本方法的相对标准偏差均小于0.5%，证明该法精密度好，回收率98.8%~101.0%，说明本方法测定结果准确、可行。

4.2.10 结论

以上试验结果证明：该方法具有较好的精密度和准确度，能够满足钴铬烤瓷合金中50%～70%钴量的测定。

**5、验证情况（一验）**

5.1 国标（北京）检验认证有限公司对《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法》进行了一验，验证情况如下：

5.1.1 试样分解方法验证

称取0.2g试样，加入10mL盐酸，3mL硝酸，2mL氢氟酸, 采用微波消解法对试样进行前处理，试样溶解完全，验证结果与原方法一致。

5.1.2 硝酸铵加入量验证

验证结果表明，硝酸铵加入量在10g~30g之间，对钴的测定结果影响不大，验证结果与原方法一致。

5.1.3 柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量验证

验证结果表明，柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量在5 mL~15 mL时对钴的测定结果无影响，选择柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液的加入量为10 mL，验证结果与原方法一致。

5.1.5 碘溶液加入量验证

 验证结果表明，20 mL碘溶液可完全氧化溶液中的钴并且过量，验证结果与原方法一致。

5.1.5 共存离子的干扰试验

验证结果表明，少量的钴、钨、钼、铁、钌、镓、镉、铍、镍、硅等元素等元素对检测结果基本不干扰。验证结果与原方法一致。

5.1.6 精密度试验

对收集到的2个钴铬烤瓷合金样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，采用拟定的分析方法对钴量进行测定，分别独立的进行11次测定，测定结果见表14。

表14 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD/% |
| 1# | 63.794，64.008，64.105，63.875，64.119，63.854，63.724，63.778，64.055，64.198，63.904 | 63.947 | 0.16 | 0.25 |
| 2# | 64.070，63.942，64.053，63.793，63.665，63.587，63.779，64.004，63.945，63.649，63.897 | 63.853 | 0.17 | 0.27 |
| 3# | 50.211，50.173，50.042，50.055，50.012，50.195，50.223，50.027，50.142，50.256，50.088 | 50.129 | 0.088 | 0.18 |
| 4# | 70.353，70.210，70.218，70.199，70.322，70.093，70.058，70.201，70.175，70.309，70.221 | 70.214 | 0.090 | 0.13 |

验证结果与原方法基本一致。

5.1.7 加标回收试验

按照实验方法，分别向同一样品中加入不同含量的钴进行回收率试验，测定结果见表15。

表15 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 加入钴量/mg | 测定值/mg | 回收量/mg | 回收率/% |
| 1# | 0.2004 | 0 | 128.03 | — | — |
| 0.2008 | 10 | 138.50 | 10.47 | 104.70 |
| 0.2005 | 20 | 147.41 | 19.38 | 96.90 |
| 2# | 0.2003 | 0 | 127.90 | — | — |
| 0.2009 | 10 | 137.75 | 9.85 | 98.50 |
| 0.2002 | 20 | 148.05 | 20.15 | 100.75 |

验证结果与原方法基本一致。

5.2 广西冶金产品质检站对《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法》进行了一验，验证情况如下：

5.2.1 试样分解方法验证

 称取0.2g试样，加入10mL盐酸，3mL硝酸，2mL氢氟酸, 采用聚四氟乙烯高压消解和微波消解法对试样进行前处理，试样溶解完全，验证结果与原方法一致。

5.2.2 硝酸铵加入量验证

 结果表明，硝酸铵加入量在10g~30g之间，对钴的测定结果影响不大，验证结果与原方法一致。

5.2.3 柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量验证

验证结果表明，柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液加入量在5 mL~15 mL时对钴的测定结果无影响，选择柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液的加入量为10 mL，验证结果与原方法一致。

5.2.4 沉淀时氨水加入量验证

验证结果表明，沉淀时氨水加入量在5 mL~12mL时，对钴的测定没有影响，本方法选择氨水加入量为10mL，验证结果与原方法一致。

5.2.5 碘溶液加入量验证

 验证结果表明，20 mL碘溶液可完全氧化溶液中的钴并且过量，验证结果与原方法一致。

5.2.5 共存离子的干扰试验

验证结果表明，少量的钴、钨、钼、铁、钌、镓、镉、铍、镍、硅等元素等元素对检测结果基本不干扰。验证结果与原方法一致。

5.2.6 精密度试验

 对收集到的2个钴铬烤瓷合金样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，采用拟定的分析方法对钴量进行测定，分别独立的进行11次测定，测定结果见表16。

表16 精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD/% |
| 1# | 63.77 64.21 63.75 64.65 64.25 63.77 64.31 63.85 63.64 64.88 64.18 | 63.93 | 0.2735 | 0.40 |
| 2# | 63.89 63.49 63.83 63.57 63.69 63.53 63.92 63.83 63.54 63.97 63.42 | 63.70 | 0.1963 | 0.31 |
| 3# | 49.97 49.96 50.23 50.17 49.95 49.79 49.94 49.87 50.01 50.06 50.19 | 50.01 | 0.1312 | 0.26 |
| 4# | 70.02 69.74 69.98 69.88 70.13 70.1869.87 70.19 69.98 70.15 69.97 | 70.01 | 0.1376 | 0.20 |

5.2.7 加标回收试验

按照实验方法，分别向同一样品中加入不同含量的钴进行回收率试验，测定结果见表17。

表17 加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原钴量/mg | 加入钴量/mg | 测得钴量/mg | 回收率/% |
| 1# | 129.82 | 10.00 | 139.77 | 99.50 |
| 128.52 | 20.00 | 148.31 | 98.95 |
| 128.98 | 30.00 | 159.32 | 101.13 |
| 2# | 128.04 | 10.00 | 138. 13 | 100.90 |
| 128.79 | 20.00 | 149.08 | 101.45 |
| 133.73 | 30.00 | 163.44 | 99.03 |

5.3 北矿检测技术有限公司对《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法2 电位滴定法》进行了一验，验证情况如下：

5.3.1 试样分解方法验证

称取试料0.5g置于消解罐内胆中，加入盐酸、硝酸和氢氟酸，放入微波消解仪，200℃加热20分钟（仪器工作条件为第一程：100℃，5min，第二程：150℃，5min，第三程：200℃，20min。）试料可完全溶解，验证结果与原方法一致。

5.3.2 氢氟酸用量选择

按照实验方法，分别在样品中加入不同量的氢氟酸，考察不同量的氢氟酸对样品分解的影响，结果显示，当样品量为0.5g，其他条件不变，氢氟酸少于1mL，则样品不能完全分解，因此选择氢氟酸的加入量为2 mL，验证结果与原方法一致。

5.3.3 高氯酸及磷酸冒烟实验

试料经氢氟酸-硝酸-盐酸微波密闭溶解后，移入250mL玻璃烧杯中，采用高氯酸及磷酸冒烟除去了氢氟酸，也将锰（Ⅱ）氧化成锰（Ⅲ）消除了锰对钴的测定干扰，试验表明高氯酸气泡刚消失，冒磷酸烟时间过长，易产生难溶的焦磷酸盐，而过量高氯酸的存在又使测定结果不稳定，因此试验冒烟至高氯酸气泡刚消失，磷酸烟从液面刚出现，立即取下为宜，验证结果与原方法基本一致。

5.3.4 干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中存在的共存元素铬、钼、钨、锰，进行元素干扰试验。钨干扰实验中滴定前形成大量的沉淀，但不影响钴的测定。实验表明，按试验方法操作处理后，四种元素对钴的测定基本无影响，验证结果与原方法一致。

5.3.5 精密度实验

对广东省工业分析检测中心所提供的2个钴铬烤瓷合金样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，采用拟定的分析方法对钴量分别进行了11次独立测定，精密度试验结果见表18。

表18 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| 1# | 63.31、63.53、63.47、63.41、63.33、63.43、63.24、63.28、63.44、63.50、63.39 | 63.39 | 0.0933 | 0.15 |
| 2# | 58.81、58.94、59.05、59.31、59.04、59.02、58.83、58.91、58.98、58.96、59.04 | 58.99 | 0.1341 | 0.23 |
| 3# | 49.85、50.19、49.86、50.29、50.23、49.80、49.88、50.23、50.25、49.95、50.33 | 50.08 | 0.2072 | 0.41 |
| 4#  | 69.96、70.06、70.14、69.78、70.23、69.85、70.2869.89、69.87、69.94、70.25 | 70.02 | 0.1779 | 0.25 |

 验证结果与原方法基本一致。

5.3.6 加标回收实验

称取1#样品0.50g(精确至0.0001g)，置于微波溶样仪中分解结束，移入250mL玻璃烧杯中，准确加入不同量的钴标准滴定溶液，按本文拟定的试样分析方法进行加标回收试验，加标回收率在98%~101%之间。

表19 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试料量(g) | 试料中的量(mg) | 加入标准量(mg) | 测得量(mg) | 回收率(%) |
| 1# | 0.5034 | 319.11 | 150.00 | 470.15 | 100.69 |
| 1# | 0.5055 | 320.44 | 75.00 | 394.96 | 99.36 |
| 2# | 0.5033 | 296.90 | 150.00 | 445.77 | 99.25 |
| 2# | 0.5028 | 296.60 | 75.00 | 370.56 | 98.61 |

 验证结果与原方法基本一致。

5.4 西北有色金属研究院对《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法2 电位滴定法》进行了一验，验证情况如下：

5.4.1 试样分解方法验证

称取试料0.5g置于聚四氟乙烯消解罐中，加入盐酸、硝酸和氢氟酸，高温高压溶解，样品可完全溶解，验证结果与原方法一致。

5.4.2 干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液，分别加入试样中存在的共存元素铬、钼、钨、锰，进行元素干扰试验。钨干扰实验中滴定前形成大量的沉淀，但不影响钴的测定。实验表明，按试验方法操作处理后，四种元素对钴的测定基本无影响，验证结果与原方法一致。

5.4.3 精密度实验

 对广东省工业分析检测中心所提供的2个钴铬烤瓷合金样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，采用拟定的分析方法对钴量分别进行了11次独立测定，精密度试验结果见表20。

表20 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| 1# | 63.38、63.51、63. 72、63.65、63.78、64.72、63.82、63.49、64.66、64.62、63.52 | 63.67 | 0.13 | 0.20 |
| 2# | 58.83、58.75、58.93、59.15、59.12、58.75、59.23、58.73、59.21、59.15、59.12 | 59.00 | 0.20 | 0.34 |
| 3# | 50.12、50.23、50.02、50.36、50.01、50.02、50.32、50.24、50.12、49.75、50.06 | 50.11 | 0.17 | 0.34 |
| 4#  | 70.03、70.05、70.25、69.86、69.95、70.25、70.14、70.02、70.09、70.26、70.32 | 70.11 | 0.15 | 0.21 |

**6、验证情况（二验）**

 根据有色金属标准委员会的安排，湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等3家单位负责《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法》第二验证；广东佳纳能源科技有限公司负责《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法2 电位滴定法》第二验证。

**6.1 碘量法**

6.1.1 精密度验证

各单位按照起草单位的研究报告、标准案，对2个钴铬烤瓷合金验证样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，进行了精密度试验，验证结果见表21、22、23。

表21 二验单位钴量的验证结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 湖南有色 | 63.97、64.30、64.25、64.15、63.80、63.86、63.85 | 64.17、64.10、63.80、63.70、63.50、63.58、63.92 | 50.15、50.11、49.91、49.85、49.95、50.11 50.18 | 70.20、70.12、69.88、69.80、70.13、69.81、69.87 |
| 西北院 | 64.258、63.298、63.428、63.659、63.952、64.358、63.725、63.895、64.125、64.025、63.654 | 63.999、63.654、63.895、63.587、63.852、63.425、63.525、63.498、63.625、63.722、63.725 | 50.018、50.002、50.211、49.736、49.982、50.162、50.245、50.123、49.865、49.786、49.854 | 70.025、70.15、70.321、69.852、69.954、70.149、70.123、70.145、70.213、70.218、69.785 |
| 中金岭南 | 63.97、63.89、63.99、64.12、64.23、63.82、 63.99 | 63.77、63.47、63.81、63.66、63.75、63.79、63.52 | 49.87、49.75、49.68、50.03、49.83、49.89、50.03 | 70.05、69.89、69.75、69.94、69.82、69.88、69.94 |

表22 二验单位钴量的平均值（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 湖南有色 | 64.03 | 63.82 | 50.04 | 69.97 |
| 西北院 | 63.85 | 63.68 | 50.00 | 70.07 |
| 中金岭南 | 64.001 | 63.639 | 49.87 | 69.90 |

表23 二验单位测定结果标准偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 湖南有色 | 0.205 | 0.253 | 0.121 | 0.158 |
| 西北院 | 0.334 | 0.178 | 0.174 | 0.163 |
| 中金岭南 | 0.099 | 0.102 | 0.0988 | 0.0694 |

6.1.2 结论

通过多家验证试验，结果表明：广东省工业分析检测中心负责制定的《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法1 碘量法》具有适用性和可操作性，本法的测定结果准确，精密度好，适合作为有色行业标准方法。

**6.2 电位滴定法**

6.2.1 精密度验证

广东佳纳能源科技有限公司按照起草单位的研究报告、标准案，对2个钴铬烤瓷合金验证样品，以及用标准溶液配制合成的3#和4#样品，进行了精密度试验，验证结果见表24。

表24 二验单位钴量的验证结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 样品精密度 | 63.21、63.14、63.34、63.01、63.43、63.28、63.44 | 58.91、59.09、58.96、59.02、59.13、58.74、59.10 | 49.97、49.86、50.02、49.88、49.75、49.90、50.11 | 69.88、69.77、69.81、70.10、69.75、69.76、69.94 |
| 平均值 | 63.26 | 58.99 | 49.93 | 69.94 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.13 |

6.2.2 结论

通过验证试验，结果表明：广东省工业分析检测中心负责制定的《钴铬烤瓷合金化学分析方法 钴量的测定 方法2 电位滴定法》具有适用性和可操作性，本法的测定结果准确，精密度好，适合作为有色行业标准方法。

**7 标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国际标准等同，具有国际先进水平。

**8 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**9 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**10 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**11 废止现行有关标准的建议**

无。

**12 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001.4-2009标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T11792测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

GB/T 3101有关量、单位和符合的一般原则

GB/T 3102.8物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 1467冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定

**13 预期效果**

 标准制定了钴铬烤瓷合金中钴量的分析方法。通过本标准的实施，将进一步规范钴铬烤瓷合金中钴量的分析检验工作，保证检测精度。满足钴铬烤瓷合金产业的实际使用和未来发展的需求，对产品质量控制和公平贸易方面产生重要影响。