铝及铝合金化学分析方法

第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法

　编制说明

一、 工作简况

1、任务来源及计划要求

根据国标委《国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合〔2017〕128号）文件精神，《铝及铝合金化学分析方法 第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省工业分析检测中心负责,项目计划编号为20173517-T-609，完成时间为2019年。

2018年3月14日～3月16日，全国有色金属标准化技术委员会于云南省昆明市组织召开有色金属标准工作会议，会议对国家标准《铝及铝合金化学分析方法第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》进行任务落实，由广东省工业分析检测中心负责起草，参与起草单位有西北有色金属研究院，贵州测试所，北矿检测技术有限公司，昆明冶金研究院，河北四通，广东韶关质检所。

2、调研和分析工作的情况

在当前国家“一带一路”、“中国制造2025”、国际产能和装备制造合作等战略发展形势下，随着国内外铁路、航空、电力和核发展等有力推动，促使轻量化结构材料---铝合金的需求量不断增长。随着铝工业的不断发展，产品质量的提高，用户需求的要求水平提高，出现了许多新增的铝合金牌号广泛应用于航空航天、国防军事装备领域及汽车等民用产品中。

现有的铝化学分析方法标准系列中无涉及此范围钨含量的检测方法。GT/20975系列 《 铝及铝合金化学分析方法》和GB/T27677-2017《铝中间合金》中均没有钨含量的检测方法，而现有的涉及铝及铝合金中各元素的检测方法也没有钨含量测定的相关方法，因此有必要制定钨含量检测标准方法，满足现代铝加工行业发展的需求。

低含量钨的测定方法有分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法。电感耦合等离子体原子发射光谱法操作简便、快速、精密度高，但仪器较昂贵，且测定试样时试液中所含盐类太高，对仪器不利；分光光度法具有测定结果准确度高、操作简便、分析速度快且仪器便宜的特点，目前被国内外实验室广泛采用。因此考虑采用分光光度法测定钨含量。对铝及铝合金中钨的分光光度法测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成国家标准。方法测定范围为0.15%～5.00%。

3、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300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

4、主要工作过程

根据任务落实会议精神，我中心成立《铝及铝合金化学分析方法》起草课题小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线，完成相应的方法研究工作，完成标准相关工作。

（1）2018年3月14日～3月16日在云南省昆明市组织召开有色金属标准工作会议。对《铝及铝合金化学分析方法 第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》标准进行了任务落实，批准了由广东省工业分析检测中心负责起草，西北有色金属研究院，贵州测试所，北矿检测技术有限公司，昆明冶金研究院，河北四通，广东韶关质检所6家单位参与起草，并确定了该标准的完成时间节点。

编制组对铝企业、用户进行了调研，征求对《铝及铝合金化学分析方法 第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》的意见，广泛收集国内外关于铝及铝合金中钨的测定技术资料，进行汇总整理，经过认真分析、研究和讨论，于2019年4月形成标准草案稿。草案稿形成后及时发送相关生产企业、用户和科研机构征求意见，相关专家对本标准的草案稿提出了宝贵意见和建议，标准编制小组对所有反馈的意见和建议讨论后进行了修改完善，形成了讨论稿。

（2）2019年1月9日～10日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《铝及铝合金化学分析方法》系列标准工作会议，就标准存在的问题及后续工作进行了充分的讨论。

（3）会后，根据会议精神，对讨论稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了征求意见稿，并发送到相关生产企业、用户和科研机构征集意见。

二、标准的编制原则

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国铝及铝合金产品实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

# 三、确定标准主要内容的依据

分光光度法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，目前被国内外实验室广泛采用。因此考虑采用分光光度法测定钨含量。本标准对铝及铝合金中钨含量测定采用分光光度法的测定条件和测定方法进行了系统研究，并确定了方法的准确度及精密度，最终形成国家标准。

1、测定范围的确定

随着铝工业的不断发展，产品质量的提高，用户需求的要求水平提高，出现了许多新增的铝合金广泛应用于航空航天、国防军事装备领域及汽车等民用产品中。如新增的合金牌号AlW2.5系列，W的含量2.5%。在确定铝及铝合金中钨元素的测定范围时，结合日常检测的实际情况，确定了方法测定范围为0.15%～5.00%。通过试验表明，本标准测定铝及铝合金中钨含量范围在0.15%～5.00%之间时，能够更好地满足铝及铝合金中钨含量的检测要求。

2、试样溶解条件的确定

根据GB/T27677-2017，试样中元素为Al（主体）、W、Fe（0.30%）、Si（0.20%）。通过ICP-AES对3个试样进行半定量扫描，所得结果和GB/T27677-2017相符。

本次试验过程中，共采用了两种方法对试样进行前期处理。方法一：将试料置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸，5 mL硝酸，盖上表面皿，于低温电热板上加热溶解样品完全，取下，稍冷。加入0.5 mL氢氟酸，5 mL高氯酸，于电热板上继续加热至浓白烟冒尽，取下，冷却。加入20.0 mL氢氧化钠溶液（20%），于低温电热板上加热溶解盐类完全，取下，冷却至室温。移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。方法二：将试料置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，分次加入总量为20.0mL的氢氧化钠溶液（20%），待剧烈反应停止后，用少量水洗涤杯壁，置于电热板上低温蒸干，冷却。滴加3mL过氧化氢，边滴加边摇动。加入70 mL水，置于电热板上加热溶解盐类，保持微沸30 min，并保持体积约70 mL，取下，冷却。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

经过对比，两种进行前期处理的方法最后所得结果一致。但方法一所需时间长，故本标准选择方法二。

3、杂质元素的影响

移取4.00 mL钨标准溶液（100 μg/mL）和25.00 mL钨标准贮存溶液（1mg/mL）于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，根据GB/T27677-2017，试样中元素为Al（主体）、W、Fe（0.30%）、Si（0.20%）加入铝、硅、铁。测定结果见表2。

表1 铝、硅、铁的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 钨量  | Al加入量 /g | 硅加入量 / μg | 铁加入量 / μg | 测得钨量 |
| 400.00 μg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 400.02 μg |
| 400.00 μg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 401.56 μg |
| 400.00 μg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 398.65 μg |
| 12.50 mg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 12.55 mg |
| 12.50 mg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 12.50 mg |
| 12.50 mg | 0.2500 | 750.00 | 1000.00 | 12.48 mg |

由表1可见，铝、硅、铁不影响试样测定。

4 过氧化氢的影响

试样碱溶蒸干之后，采用两种方法进行测试。方法一：加水浸取溶解盐类；方法二：滴加5 mL过氧化氢后加水浸取溶解盐类。采用方法一时，进行精密度数据采集的过程中发现数据不稳定，会出现部分偏低，对比正常数据，发现出现偏低数据的试液放置12 h以上不会出现明显的氢氧化铁沉淀，试液不会出现上层清液，而数据正常的试液放置12 h以上会出现明显的氢氧化铁沉淀，试液有明显的上层清液，判断是生产了氢氧化铁胶体，因其吸附作用造成了测定结果偏离。采用方法二，浸取溶解盐类后试液放置12 h以上均产生明显氢氧化铁沉淀，且上层清液明显，所得到的数据稳定。

过氧化氢能和Ti3+生成黄色络合物，干扰测定。本方法采用在碱性条件下，加热微沸除去过氧化氢消除其影响。

表2 过氧化氢的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 钨量 /μg | 过氧化氢加入量 /mL | 微沸时间 /min | 试液显色颜色 | 试液吸光度值 |
| 0.00 | 0 | 0 | 淡紫色 | 0.002 |
| 0.00 | 5 | 0 | 黄色 | - |
| 0.00 | 5 | 5 | 黄色慢慢变淡 | - |
| 0.00 | 5 | 10 | 黄色缓慢变为无色 | 0.002 |
| 0.00 | 5 | 20 | 黄色很快变为无色 | 0.002 |
| 0.00 | 5 | 30 | 淡紫色 | 0.002 |
| 0.00 | 5 | 40 | 淡紫色 | 0.002 |
| 0.00 | 10 | 40 | 淡紫色 | 0.002 |

由表2可见，加入5 mL过氧化氢后试液微沸10 min以上即可消除过氧化氢。结合试液颜色变化特点，本法选择微沸30 min。

5 显色时间影响

分别移取0.50 mL和7.00 mL钨标准溶液于50 mL容量瓶中，按分析方法进行测定，显色后放置不同的时间，测定结果见表3。

表3 显色时间影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 钨量 /μg | 显色时间 /min | 吸光度 |
| 50.00 | 5 | 0.066 |
| 50.00 | 10 | 0.067 |
| 50.00 | 15 | 0.067 |
| 50.00 | 20 | 0.068 |
| 50.00 | 25 | 0.067 |
| 50.00 | 30 | 0.067 |
| 700.00 | 5 | 0.937 |
| 700.00 | 10 | 0.940 |
| 700.00 | 15 | 0.938 |
| 700.00 | 20 | 0.938 |
| 700.00 | 25 | 0.937 |
| 700.00 | 30 | 0.938 |

由表3可见，显色时间为5 min以上时，颜色达到稳定，结合表2，本法选择显色15 min。

6 测定波长选择

分别移取0.50 mL和7.00 mL钨标准溶液（100 μg/mL）于50 mL容量瓶中，按试验方法进行测定，显色后于不同的波长进行测定。测定结果见表4。

表4 波长选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 钨量 /μg | 显色时间 /min | 波长 /nm | 吸光度 |
| 50.00 | 15 | 390 | 0.061 |
| 50.00 | 400 | 0.067 |
| 50.00 | 404 | 0.067 |
| 50.00 | 410 | 0.063 |
| 50.00 | 420 | 0.051 |
| 700.00 | 390 | 0.842 |
| 700.00 | 400 | 0.937 |
| 700.00 | 404 | 0.937 |
| 700.00 | 410 | 0.886 |
| 700.00 | 420 | 0.712 |

由表4可见，测定波长为400 nm和404 nm时，吸光度有最大值。本方法选择测定波长为404 nm。

7 方法准确性

称取试样，采用拟定的分析方法对试样进行11次独立地测定。测定结果见表5。

表5 试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入钨量 /mg | 测定结果(%) |
| 1# | 0.00 | 0.20 0.20 0.21 0.20 0.20 0.19 0.20 0.21 0.20 0.20 0.21 |
| 2# | 0.00 | 0.76 0.76 0.77 0.75 0.77 0.76 0.77 0.75 0.77 0.75 0.76 |
| 2# | 2.50 | 1.77 1.76 1.77 1.75 1.76 1.74 1.77 1.76 1.77 1.75 1.77 |
| 2# | 5.00 | 2.75 2.77 2.77 2.78 2.76 2.76 2.75 2.77 2.76 2.77 2.76 |
| 2# | 7.50 | 3.76 3.74 3.77 3.78 3.75 3.76 3.77 3.75 3.76 3.76 3.77 |
| 3# | 0.00 | 4.84 4.76 4.76 4.72 4.84 4.77 4.74 4.69 4.68 4.70 4.80 |

采用格拉布斯检验方法，对表5数据进行异常值情况分析，结果见表6。，（其中，*X1*为最小值，*Xn*为最大值）。

表6 不同钨含量分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | /% | 标准偏差(S) /% | 相对标准差(RSD) /% | G1 | Gn | 舍弃界限值n=11，a=0.05 | 结论 |
| 1# | 0.20 | 0.0060 | 3.00 | 1.667 | 1.667 | 2.234 | 无异常值 |
| 2# | 0.76 | 0.0083 | 1.09 | 1.205 | 1.205 | 2.234 | 无异常值 |
| 2#+2.50 mg W | 1.76 | 0.010 | 0.57 | 2.000 | 1.000 | 2.234 | 无异常值 |
| 2#+5.00 mg W | 2.76 | 0.0092 | 0.33 | 1.087 | 2.174 | 2.234 | 无异常值 |
| 2#+7.50 mg W | 3.76 | 0.011 | 0.29 | 1.818 | 1.818 | 2.234 | 无异常值 |
| 3# | 4.75 | 0.056 | 1.18 | 1.250 | 1.607 | 2.234 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法， n=11，a=0.05时舍弃界限为2.234。由表7数据可知，不同钨含量水平样品11次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

8 不同方法测定结果对比

采用ICP-AES方法和分光光度法进行了对比。测定结果见表7。

表7 不同方法测定结果对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 分光光度法 | ICP-AES |
| 1 | 0.20 0.20 0.21 0.20 0.20 0.19 0.20 0.21 0.20 0.20 0.21 | 0.20 0.22 0.20 0.21 0.22 0.19 0.22 0.21 0.20 0.19 0.22 |
| 2 | 0.76 0.76 0.77 0.75 0.77 0.76 0.77 0.75 0.77 0.75 0.76 | 0.74 0.76 0.77 0.75 0.76 0.75 0.74 0.77 0.76 0.75 0.77 |
| 3 | 4.84 4.76 4.76 4.72 4.84 4.77 4.74 4.69 4.68 4.70 4.80 | 4.76 4.73 4.68 4.78 4.76 4.70 4.66 4.78 4.80 4.77 4.78 |

由表7可见，两个方法所测得结果一致。

9 回收率试验

 对1#、2#试样加入一定量的钨标准溶液，按试验方法进行加标回收试验，考察方法的准确度，结果见表8。

表8 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 /g | 试样中钨含量 /mg | 加入钨量/mg | 测得钨量/mg | 回收率/% |
| 1# | 0.2500 | 0.50 | 0.25 | 0.76 | 104.0 |
| 1.00 | 1.48 | 98.0 |
| 2# | 0.2500 | 1.90 | 1.00 | 2.88 | 98.0 |
| 2.00 | 3.86 | 98.0 |

10 精密度

按照国家标准GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求，新增了精密度要求。

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对6家单位的试验数据和验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，并通过线性拟合，得出不同含量的重复性限和再现性限。试验结果统计对比见表9。

表9试验结果对比

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室 | 实验室 W% |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 广东省工业分析检测中心（起草） |  |  |  |  |  |  |
| 西北有色院 |  |  |  |  |  |  |
| 贵州测试院 |  |  |  |  |  |  |
| 北矿检测技术有限公司 |  |  |  |  |  |  |
| 昆明冶金院 |  |  |  |  |  |  |
| 河北四通 |  |  |  |  |  |  |
| 广东省韶关市质量计量监督检验所 |  |  |  |  |  |  |

9 重复性限和再现性限

 按照重复性和再现性的公式，计算出重复性限和再现性限，见表10。

表10 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| W Ag/% |  |  |  |  |  |  |
| r/% |  |  |  |  |  |  |
| R/% |  |  |  |  |  |  |

四、标准水平分析

本标准采用硫氰酸盐分光光度法测定钨含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经查，本标准不涉及国内外专利，本标准涉及内容全面、条款详细、在制修订过程中吸纳了国内外相关新技术，该标准与其他国家、行业标准互为补充、衔接配套，整体达到国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所规定的内容，完全满足相关国家法律、法规和强制性国家标准要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

七、标准作为强制性或推荐性的建议

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

九、废止现行有关标准的建议

无

十、预期效果

标准制定了铝及铝合金中钨含量测定的分析方法。通过本标准的实施，将进一步规范铝及铝合金中钨含量测定的分析检验工作，保证检测精度。满足铝及铝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。

《铝及铝合金化学分析方法 第35部分：钨含量的测定》标准编制组

2019-05-30