钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第3部分：钨含量的测定

重量法

编制说明

（讨论稿）

北矿检测技术有限公司

二O二0年八月

钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第3部分：钨含量的测定 重量法

编制说明

1 任务来源

根据工业和信息化部标准计划项目（2018-2042T-YS~2018-2049T-YS）的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2019年5月28日~30日在新疆乌鲁木齐组织召开了《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》系列标准（共8个部分）的任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。北矿检测技术有限公司承担《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第3部分 钨含量的测定 重量法》起草任务，国标（北京）检验认证有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、广东省科学院工业分析检测中心和广西分析测试研究中心等单位协助起草，项目计划编号：2018-2044T-YS,完成年限2020年。

2 承担单位情况

北矿检测技术有限公司由北京矿冶研究总院测试研究所转换而来，源于1956年建立的北京矿冶研究总院分析研究室，同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。依托测试研究所的国家重有色金属质量监督检验中心成立于1985年，国家进出口商品检验有色金属认可实验室成立于1988年，是我国首批获得授权的国家级质检中心及国家商检实验室之一。1995年国家科技部和原国家技术监督局授权国家重有色金属质量监督检验中心为科技成果检测鉴定国家级检测机构。2000年通过中国合格评定国家认可委员会实验室认可，实验室管理与国际接轨，检测结果得到国际互认，具有ISO/IEC17025实验室认可、国家级实验室资质认定、国家质检中心授权“三合一”资质。2007年国家重有色金属质量监督检验中心成为北京材料分析测试服务联盟成员单位；2009年成为中关村开放实验室。

公司拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、微波消解仪等，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

3.1进度安排

1、2019年6月~7月，组建《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》起草小组，落实标准起草小组组长及成员的任务、收集标准用样品；

2、2019年8月~2020年5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，

3、2020年6月，将相应分析方法标准文本、研究报告、验证样品分别寄往各验证单位（一验单位要验证全部条件试验；二验单位只做精密度试验）；

4、2020年8月，标准讨论会；

5、2020年月，标准预审会；

6、2020年月，标准审定会。

由于新型冠状病毒肺炎疫情的影响，各项工作进度延后。

3.2 实验部分

实验部分见附件1：试验报告

4 标准编写原则和编写格式

本标准是根据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 20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第3部分 钨含量的测定 重量法》准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

5 标准编写的目的和意义

钴铬钨（CoCrW）合金粉末具有优异的耐磨粒磨损、耐冲蚀磨损、耐高温磨损、抗高温氧化和热疲劳等综合性能，该系列合金粉末材料在各种装备部件的表面强化和修复方面具有广泛的用途，是一种重要的高性能涂层材料，可用于火焰喷涂、等离子喷涂、等离子喷焊等。已广泛应用于机车柴油机、核电站阀门、船舶柴油机及各种航空器上。

钴铬钨（CoCrW）合金粉末主要是采用在钴铬钨（CoCrW）合金中添加一定含量的碳，使碳在合金中形成WC、W2C、M6C(Co3W3C•Co2W4C)等碳化物硬质相，这些硬质相均匀分布在合金基体中，从而获得很好的耐磨性能；增加碳的含量，可增加涂层的硬度，但同时也会降低韧性，因此可根据涂层的用途来增减碳含量，碳含量一般在1%左右。钨的加入，优化了材料的耐高温性能。

准确测定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中钨的含量，建立钨的检测分析方法，可为钴铬钨系合金粉末产品中钨的检测提供重要依据。目前国内尚无现行的的钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中钨的测定方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中钨的测定方法。

本标准采用重量法测定钴铬钨系合金粉末中的钨含量，方法准确度高、精密度好，能够满足钨含量测定的需求。

6 国内外有关工作情况

国内外尚未查询到已发布的重量法测定钴铬钨系合金粉末中钨含量的分析检测标准。目前国内外测定低含量钨的方法主要有分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法，重量法。由于钨在酸性条件下比较容易析出，而钨的重量法比较成熟，方法选择性和稳定性较好，准确度高等特点，本标准选择用重量法来测定钴铬钨系合金粉末中钨的含量。

7 标准适用范围

本标准适用于钴铬钨系合金粉末中钨含量的测定。测定范围：2.00%～15.00%。

**8 标准制订的主要内容与依据**

见附件1：试验报告

**9 协同试验**

**9.1 精密度试验**

根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

9.2 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表1数据采用线性内插法或外延法求得：

表1重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wW*/ % |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |

9.3 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wW*/ % *wFe*/ % |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |

**10 标准征求意见稿意见汇总与处理**

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见《意见汇总表》。

**11 标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国内标准等同

**12 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。

**13 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**14 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。

**15 废止现行有关标准的建议**

无。

**16 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001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/T 11792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。

**附件1：试验报告**

1 方法原理

试样采用微波消解的方法，以盐酸、硝酸和氢氟酸溶解样品，加入高氯酸加热至冒高氯酸白烟，钨呈钨酸析出，过滤，使之与大部分共存离子分离后，用氨水溶解钨酸，浓缩至小体积，加入王水酸化，在硝酸存在下，加入高氯酸加热至冒白烟，钨酸析出，过滤，滤液经蒸干、灼烧，在干燥器中冷却至室温称重，反复灼烧至恒重。用电感耦合等离子体光谱法测定残渣中的钨量，补正结果。当钼含量大于0.3%时，需要进行结果校正。

2仪器设备及试剂

2.1电感耦合等离子体发射光谱仪（安捷伦5110）。附氢氟酸进样和雾化系统。

Milestone ETHOS ONE微波消解仪。

表1微波消解升温程序

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 升温程序 | 升温时间/min | 消解温度/℃ | 功率/W |
| 第一程 | 5min | 室温-100 | 1000 |
| 第二程 | 5min | 100-150 | 1000 |
| 第三程 | 5min | 150-200 | 1000 |
| 第四程 | 30min | 200 | 1000 |

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，所有水均为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.2盐酸（ρ1.19g/mL）。

2.3硝酸（ρ1.42g/mL）。

2.4氢氟酸（ρ1.15g/mL）。

2.5高氯酸（ρ1.76g/mL）。

2.6高氯酸（1+99）。

2.7王水（盐酸：硝酸=3:1）。

2.8饱和硼酸溶液。

2.9酒石酸溶液（200g/L）。

2.10氨水（1+2）。

2.11过氧化钠。

2.12氢氧化钠。

2.13氢氧化钠溶液（100g/L）。

2.14硫酸（1+1）。

2.15硫脲（50g/L）。

2.16硫氰化钾（400g/L）。

2.17硫酸铜溶液（0.5%）。

2.18钨标准贮存溶液：称取1.2610g经烘干的纯三氧化钨（wWO3≥99.95%以上），置于250mL烧杯中，加入48g氢氧化钠（2.11），约100mL水，微热至溶解完全，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1mL含lmg钨。

2.19钼标准贮存溶液：称取0.1500g经550℃灼烧过的三氧化钼[w (MoO3) ≥99.95%]，置于250mL烧杯中，加入适量氢氧化钠（2.13）溶液，加热至溶解完全，冷却后，用氢氧化钠（2.13）溶液移入1000mL容量瓶并稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1mL含l00µg钼。

2.20钼标准溶液：移取25mL钼标准贮存溶液于100mL塑料容量瓶中，加入20mL氢氧化钠（2.13）溶液，用水并稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含25µg钼。

3实验方法

3.1试样的分解及测定

3.1.1称取样品0.50 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入10 mL盐酸（2.2）、3 mL硝酸（2.3）和2 mL氢氟酸（2.4），装入微波消解罐中，放入微波消解仪，200℃加热30 min，取下冷却。转移至预先盛有10mL饱和硼酸溶液（2.8）的250mL玻璃烧杯中，摇动后，盖上表面皿，置于沸水浴中反应40min～50min，取下稍冷，加入3mL高氯酸（2.5），置于中低温电热板上加热至冒高氯酸烟1min，取下稍冷，用水冲洗表面皿和杯壁，加水约30mL，加热煮沸2-3min，取下冷却。

3.1.2使用慢速定量滤纸过滤于200mL容量瓶中，用倾泻法以高氯酸（2.5）洗涤烧杯内壁和沉淀各4次，用水各洗1次。取下容量瓶，滤液留做与3.13中滤液合并备用。

3.1.3用20mL热氨水（2.10）溶解沉淀于原烧杯中，将烧杯置于沸水浴中加热至约10mL，取下稍冷，缓慢加入30mL王水(2.6)， 0.5g氟化氢铵（2.8），置于沸水浴中保温30-40min，取下稍冷，加入2mL高氯酸（2.4），置于中低温电热板上加热至冒高氯酸烟1min，取下冷却，用水冲洗表面皿和杯壁，加水至约30mL，加热煮沸2-3min，取下冷却。

3.1.4使用慢速定量滤纸过滤于原容量瓶(3.1.2)中，并将烧杯中的残渣移入漏斗中，用小块滤纸擦拭烧杯。用倾泻法以高氯酸（2.5）洗涤洗烧杯内壁和沉淀各4次，用水各洗1次 (控制滤液总体积约130mL) 。取下容量瓶（待钨酸溶于铂皿并洗净后，再将此溶液倒入原烧杯中留浸取残渣用）。用20mL热氨水（2.10）吹洗滤纸使钨酸溶解于已恒重的铂皿中，并将铂皿置于沸水浴中蒸发至干后，移至垫有石棉板的电炉上，加热驱尽铵盐，置于已升温至780℃-800℃的高温炉中灼烧10 min～15 min，取出，稍冷，将其置于干燥器中冷却至室温后称重，并反复灼烧至恒重。

3.1.5将3.1.4中的滤纸和残渣与3.1.2中的滤纸和残渣合并于原25mL高型刚玉坩埚（3.1.2）中，在105℃烘箱中烘干后移入炉门微开的500℃高温炉中灰化至完全，取出冷至室温。加入2g过氧化钠（2.11）于坩埚中，用细玻璃棒搅匀，用小毛刷扫净细玻璃棒，再覆盖1g过氧化钠（2.11），将坩埚移入已升温至500℃的高温炉中，继续升温至750℃，熔融20min，取出稍冷。随同做碱空白。在250mL烧杯中加入10 mL酒石酸（2.9）溶液，20 mL水，将坩埚置于烧杯中，加热，待熔块溶解后，加入20mL盐酸（2.2），煮至溶液清亮，洗出坩埚，冷却，合并于原容量瓶(3.1.4)中，定容，摇匀。

3.1.6残渣和滤液中钨的测定：

取20mL滤液（3.1.5）于100 mL容量瓶中，加入10mL盐酸（2.2），用水稀释至刻度，混匀。

将于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，在选定的波长207.912 nm处，与标准溶液系列同时测定试液及随同试料空白溶液中钨的发射强度，由工作曲线计算出钨的质量浓度。

3.1.7钨工作曲线的绘制。

分别移入0mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL、20.00mL钨标准溶液（2.18），于一组100mL的容量瓶中，加入20mL碱空白溶液，10mL酒石酸溶液（2.9）和10mL盐酸（2.2），用水稀释至刻度，混匀。

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，在选定的波长207.912 nm处，测定系列标准溶液中钨的发射强度。以钨的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.1.8三氧化钨中钼量的测定。

用20mL氢氧化钠溶液（2.13）水浴溶解铂皿中三氧化钨，待沉淀完全溶解后，取下冷却后移入100mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

移取10mL溶液，置于50mL比色管中（取量视钼量而定），加入5mL酒石酸溶液（2.9），用水补足至25mL，加入10mL硫酸（2.14）和2mL硫酸铜溶液（2.17），摇匀，冷却后，加入4mL硫脲（2.15），混匀，放置10min，加入2mL硫氰酸钾（2.16）用水稀释至刻度，摇匀，放置20min后，将部分溶液移入1cm的比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长460nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的钼量。

3.1.9钼工作曲线的绘制。

分别移取0mL、2.00mL、400mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL钼标准溶液（2.20），分别置于一组50mL比色管中，用水补足至25mL，以下按3.1.8进行，测定其吸光度，以钼量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

图1钼工作曲线

3.2分析结果的计算

钨含量以钨的质量分数计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 ……（1）

式中：

m1——铂皿的质量，单位为克（g）；

m2——不纯三氧化钨和铂皿的总质量，单位为克（g）；

m3——从工作曲线上查得的钼量，单位为克（µg）；

ρ——自工作曲线上查得的测定分取残渣试液中钨的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

V0——残渣试液总体积，单位为毫升（mL）；

V1——分取残渣试液体积，单位为毫升（mL）；

V2——测定分取残渣试液的体积，单位为毫升（mL）；

V3——三氧化钨试液总体积，单位为毫升（mL）；

V4——分取三氧化钨试液的体积，单位为毫升（mL）；

m0——样品的质量，单位为克（g）；

0.7930——三氧化钨换算成钨的系数；

计算结果表示到小数点后两位。

4结果与讨论

4.1溶样方法和试剂用量的选择

4.1.1溶样方法的选择

对样品Co-4和 Co-61采用2种方案进行溶解样品。本实验采用方案如下：

方案1：称取试样0.5g (精确至0.0001g)，置于250mL烧杯中，加入40mL盐酸（2.2），3mL过氧化氢（2.7），盖上表面皿，待剧烈反应后，加入1.0-1.5g氟化氢铵（2.8），10mL硝酸（2.3），置于沸水浴中反应40min～50min，期间不时摇动，若反应缓慢时，加入5mL王水（2.6），继续沸水浴至样品完全反应，取下稍冷，加入3mL高氯酸（2.4），置于中低温电热板上加热至冒高氯酸烟1min，取下稍冷，用水冲洗表面皿和杯壁，加水约30mL，加热煮沸2-3min，取下冷却。

方案2：称取样品0.50 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入10 mL盐酸、3 mL硝酸和2 mL氢氟酸，装入微波消解罐中，放入微波消解仪，200℃加热30 min，取下冷却。转移至预先盛有10mL饱和硼酸的250mL玻璃烧杯中，摇动后，盖上表面皿，置于沸水浴中反应40min～50min，取下稍冷，加入3mL高氯酸（2.4），置于中低温电热板上加热至冒高氯酸烟1min，取下稍冷，用水冲洗表面皿和杯壁，加水约30mL，加热煮沸2-3min，取下冷却。

方案1溶样需要时间较长，且用酸量较大，而方案2能较好的溶解样品，且用酸量较少，所以本实验选择方案2来溶解样品。

4.2共存元素干扰实验

钴铬钨合金中主要存在Co、Cr、Ni、Mn、Fe、Mo和Si等元素，还有少量C和S。以上元素的最大含量见表2。C和S在冒高氯酸烟时，已被除去，所以对钨的测定基本没有影响。

表2基体元素含量

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Co | Cr | Ni | Mn | Fe | Mo | Si |
| 最大含量/% | 70 | 35 | 15 | 2 | 4 | 10 | 3 |

本实验在一组250mL烧杯中分别加入不同量的基体元素（按称取0.5g样品，根据所含基体元素的最大含量计算）及钨标准溶液，配制成含钨为10mg和75mg的溶液，按实验步骤3.1处理样品，测定结果见表3。

表3单元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存  元素 | 共存元素加入量（mg） | 加入10mg钨量 | | | | 加入75mg钨量 | | | |
| 沉淀(加HF前)/mg | 沉淀/mg(加HF处理后) | 滤液/mg | 测得总量/mg | 沉淀/mg(加HF前) | 沉淀/mg(加HF处理后) | 滤液/mg | 测得总量/mg |
| Co | 250 | 8.41 | 8.41 | 1.65 | 10.06 | 72.45 | 72.45 | 2.63 | 75.08 |
| Cr | 175 | 8.80 | 8.80 | 1.30 | 10.10 | 73.11 | 73.11 | 2.00 | 75.11 |
| Ni | 75 | 9.12 | 9.12 | 0.94 | 10.06 | 73.48 | 73.48 | 1.46 | 74.94 |
| Mn | 10 | 9.20 | 9.20 | 0.83 | 10.03 | 72.24 | 72.24 | 2.68 | 74.92 |
| Fe | 20 | 9.64 | 9.64 | 0.32 | 9.96 | 74.78 | 74.78 | 0.28 | 75.06 |
| Mo | 50 | 10.23 | 10.23 | 0.34 | 10.57 | 72.38 | 72.38 | 3.28 | 75.66 |
| Si | 25 | 9.25 | 9.25 | 0.74 | 9.99 | 73.65 | 73.65 | 1.29 | 74.94 |

结果表明，钼对钨的测定有一定的影响，而硅在溶样的过程中已经除去，对钨的沉淀没有影响，其他元素对钨基本没有影响。

本实验也进行了不同浓度共存元素混合基体钨的影响。向250mL烧杯中同时加入各种基体元素及钨，加入钨的含量分别为10mg和75mg，按实验方法进行操作，结果见表4。

表4混合元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素  加入量（mg） | 加入10mg钨量 | | | | 加入75mg钨量 | | | |
| 沉淀/mg (加HF前) | 沉淀/mg(加HF处理后) | 滤液/mg | 测得总量/mg | 沉淀/mg(加HF前) | 沉淀/mg(加HF处理后) | 滤液/mg | 测得总量/mg |
| Co 250、Cr175、 Ni75、Mn10、Fe 20、Si25 | 9.23 | 9.23 | 0.72 | 9.95 | 72.97 | 72.97 | 1.96 | 74.93 |
| Co 250、Cr175、 Ni75、Mn10、Fe 20、Si25 、Mo50 | 10.15 | 10.15 | 0.61 | 10.76 | 74.69 | 74.69 | 1.29 | 75.98 |

结果表明，由上表可知钼对钨的测定有一定的干扰，混合元素的干扰再次证明钼有干扰。

4.3滤液补正

步骤3.1.5酸溶过滤后滤液中钨含量较低，浓度范围一般在0 ~20.0μg/mL，由于滤纸和残渣采用过氧化钠碱熔，所以测定时使用基体匹配的标准溶液绘制曲线。补正结果见表7。其中工作曲线按3.1.7绘制。

4.4钼元素校正试验

按称取0.5000g样品计算，含量为2%和15%的样品中钨为10mg和75mg。加入含量为10%的钼为50mg。按照步骤3.1得到的重量分别为 10.52 mg和75.66mg。按照实验步骤3.1.8把最后所得到的沉淀溶解后，使用分光光度法得到钼的含量，两者所得的差值基本与加入的钨量相吻合。

表5钼元素校正试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入50mg钼 | 重量法得到钨钼合量/mg | 沉淀中分光光度法得到的钼量/mg | 减去钼后最终得到钨的含量/mg |
| 10mg钨量 | 10.52 | 0.46 | 10.06 |
| 75mg钨量 | 75.66 | 0.73 | 74.93 |

4.6精密度实验

分别对不同钨含量的钴铬钨系合金粉末样品进行了11次独立实验，获得方法的精密度结果见表6（（Co-4）+35 mgW和（Co-61）+35 mgW是配制样品，分别准确称取0.5000gCo-4和Co-61再加入35 mgW配制而成）。方法的相对标准偏差（RSD）在1.03%～2.56%之间。

表6精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 | 3.07 3.25 3.04 3.28 3.16 3.08 3.15 3.08 3.12 3.24 3.12 | 3.14 | 0.081 | 2.56 |
| Co-61 | 7.40 7.57 7.51 7.44 7.48 7.32  7.56 7.65 7.47 7.36 7.29 | 7.46 | 0.111 | 1.49 |
| （Co-4）+35 mgW | 10.26 10.07 9.89 9.91 10.13 10.22 9.87 9.84 10.19 10.29 9.88 | 10.05 | 0.175 | 1.75 |
| （Co-61）+35 mgW | 14.40 14.44 14.65 14.33 14.72 14.54 14.39 14.61 14.68 14.43 14.76 | 14.54 | 0.150 | 1.03 |

对上述样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，当n=11，α=0.05时临界值为2.355，其中,，分析结果见表7。结果表明本方法不同水平11次分析数据无异常值，方法重复性好。

表7 试样测定结果异常值分析

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值n=11,α=0.05 | 结论 |
| Co-4 | 1.298 | 1.682 | 2.355 | 无异常值 |
| Co-61 | 1.520 | 1.717 | 无异常值 |
| （Co-4）+35 mgW | 1.189 | 1.449 | 无异常值 |
| （Co-61）+35 mgW | 1.404 | 1.458 | 无异常值 |

4.7准确度实验

4.7.1加标回收实验

称取试样Co-4和Co-61，按照实验部分中3.1处理样品，然后分别加入一定量的钨，加标回收结果见表8。

表8加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样重（g） | 样品含钨量/mg | 加入钨量/mg | 测得钨量/mg | 回收率（%） |
| Co-4 | 0.4996 | 15.69 | 15 | 30.25 | 97.08 |
| 0.5003 | 15.71 | 35 | 51.04 | 100.94 |
| Co-61 | 0.4986 | 37.20 | 35 | 71.76 | 98.76 |
| 0.4993 | 37.25 | 70 | 109.6 | 103.36 |

从表8中可以看出，方法的回收率在97.08％~103.36％之间，说明方法准确度较高，能满足测定要求。

4.7.2 重量法与ICP-OES法测定结果的对照

4.7.2.1 ICP-OES溶样方法：称取样品0.10 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入10 mL盐酸、3 mL硝酸和2 mL氢氟酸，装入微波消解罐中，放入微波消解仪，200℃加热30 min，取下冷却，移入100mL聚四氟乙烯容量瓶中，定容混匀。

4.7.2.2 取10mL溶液（4.7.2.1）于100mL聚四氟乙烯容量瓶中，加入10mL盐酸。配制相应的标准曲线，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，在选定的波长207.912 nm处，测定系列标准溶液中钨的发射强度。

按实验部分3.1处理试样，分别采用重量法和ICP-OES进行测定，对照结果如表9所示。

表9 重量法与ICP-OES对照表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 重量法测定结果/% | ICP-OES测定结果/% | 差值/% |
| Co-4 | 3.14 | 3.08 | +0.06 |
| Co-61 | 7.46 | 7.55 | -0.09 |

由表9可以看出，两种测定方法基本吻合，但钨在酸性溶液中，如果条件控制不合适，钨可能呈钨酸形式析出，影响测定结果，故较高含量的钨的测定选用重量法比较合适。

5结论

本方法采用微波消解的方法，以盐酸、硝酸和氢氟酸溶解样品，样品溶解后，取下加入高氯酸加热冒起白烟，钨呈钨酸析出，过滤，使之与大部分共存离子分离后，用氨水溶解钨酸，浓缩至小体积，加入王水和高氯酸加热至冒白烟，钨呈钨酸析出，过滤，滤液经蒸干、灼烧，冷至室温后称重，反复灼烧至恒重，用电感耦合等离子体光谱法测定滤液及残渣中的钨量，补正结果。当钼含量大于0.3%时，需要进行结果校正。

方法相对标准偏差在1.03%~2.56%之间，加标回收率在97.08％~103.36％之间。方法适用于钨含量在2%~15%之间的钴铬钨系合金粉末中钨量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

附件2：数据处理汇总表

精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 北矿检测技术有限公司 | 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 | 3.07 3.25 3.04 3.28 3.16 3.08 3.15 3.08 3.12 3.24 3.12 | 3.14 | 0.081 | 2.56 |
| Co-61 | 7.40 7.57 7.51 7.44 7.48 7.327.56 7.65 7.47 7.36 7.29 | 7.46 | 0.111 | 1.49 |
| （Co-4）+35 mgW | 10.26 10.07 9.89 9.91 10.13 10.22 9.87 9.84 10.19 10.29 9.88 | 10.05 | 0.175 | 1.75 |
| （Co-61）+35 mgW | 14.40 14.44 14.65 14.33 14.72 14.54 14.39 14.61 14.68 14.43 14.76 | 14.54 | 0.150 | 1.03 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 | 3.23、3.29、3.15、3.09、3.16、3.21、3.26、3.29、3.18、3.14、3.11 | 3.14 | 0.081 | 2.56 |
| Co-61 | 7.62、7.70、7.59、7.41、7.59、7.60、7.54、7.63、7.48、7.55、7.49 | 7.56 | 0.081 | 1.07 |
| （Co-4）+35 mgW | 10.12、10.05、9.89、9.94、10.10、10.24、10.16、10.02、9.90、9.98、10.11 | 10.04 | 0.116 | 1.16 |
| （Co-61）+35 mgW | 14.65、14.53、14.49、14.40、14.75、14.63、14.57、14.60、14.47、14.64、14.62 | 14.58 | 0.098 | 0.68 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 |  |  |  |  |
| Co-61 |  |  |  |  |
| （Co-4）+35 mgW |  |  |  |  |
| （Co-61）+35 mgW |  |  |  |  |
| 广东省科学院工业分析检测中心 | 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 |  |  |  |  |
| Co-61 |  |  |  |  |
| （Co-4）+35 mgW |  |  |  |  |
| （Co-61）+35 mgW |  |  |  |  |
| 广西分析测试研究中心 | 样品编号 | 钨的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| Co-4 |  |  |  |  |
| Co-61 |  |  |  |  |
| （Co-4）+35 mgW |  |  |  |  |
| （Co-61）+35 mgW |  |  |  |  |