钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第4部分：镍含量的测定

丁二酮肟分光光度法

编制说明

（讨论稿）

广东省科学院工业分析检测中心

二O二0年八月

钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第4部分：镍含量的测定丁二酮肟分光光度法

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。广东省科学院工业分析检测中心承担《钴铬钨系合金粉末化学分析方法第4部分镍含量的测定丁二酮肟分光光度法》起草任务，清远佳致新材料研究院有限公司、广西分析测试研究中心、北矿检测技术有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司等单位协助起草，项目计划编号：2018-2045T-YS,完成年限2020年。

2 承担单位情况

2.1 广东省科学院工业分析检测中心

广东省科学院工业分析检测中心是我国从事金属材料、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二级事业法人单位。中心拥有电子探针、透射电镜等300余台套仪器设备。实验室面积约4000平方米。中心近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15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。

该单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。

3 工作过程

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/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《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4部分镍含量的测定丁二酮肟分光光度法》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。为了改善涂层的韧性，在合金中添加一定含量的Ni、Fe等合金元素。为了增加合金的流动性和抗高温氧化性，在合金中加入少量的（1%左右）Mn和Si元素。无论是在生产该合金粉末还是以该合金粉末作为原材料在选取过程中，对各元素的含量要求十分严格。钴铬钨合金粉末中镍含量的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中镍含量的测定方法。

本标准采用丁二酮肟分光光度法测定钴铬钨系合金粉末中的镍含量，方法快速，准确度高。

6 国内外有关工作情况

国内外尚未查询到已发布的钴铬钨系合金粉末中镍含量的分析检测标准。目前国内外测定中低含量镍的测定方法主要有火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟分光光度法，由于丁二酮肟分光光度法有测定范围广，选择性好，方法快速，准确度高等特点，本标准选择用丁二酮肟分光光度法来测定钴铬钨系合金粉末中镍含量。

7 标准适用范围

本部分适用于钴铬钨系合金粉末中镍含量的测定。测定范围：Ni 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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WNi*/ % |  |  |  |  |
| *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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  *WNi*/ % *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**

丁二酮肟分光光度法测定钴铬钨系合金粉末中的镍

摘要:将试料置于微波消解罐中，用盐酸、硝酸和氢氟酸溶解。以酒石酸钾钠作掩蔽剂，在氢氧化钠的强碱性介质中，以过硫酸铵作氧化剂，镍与丁二酮肟生成可溶性的酒红色络合物。于分光光度计530nm波长处，测量其吸光度。

1 实验部分

1.1 试剂

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

1.1乙醇，95%（体积分数）以上。

1.2盐酸（ρ= 1.19g/mL）。

1.3 硝酸（ρ= 1.42g/mL）。

1.4氢氟酸（ρ= 1.15g/mL）。

1.5 高氯酸（ρ= 1.67g/mL）。

1.6 氢氧化钠溶液（80g/L）

1.7 酒石酸钾钠溶液（300g/L）。

1.8 过硫酸铵溶液（40g/L）。

1.9 丁二酮肟溶液（5g/L），用乙醇（1.1）配制。

1.10镍标准贮存溶液（1.0 mg/mL）：称取1.0000克金属镍（*wNi*≥99.99%）置于250mL烧杯中，沿杯壁缓慢加入20mL硝酸（1.3 ），盖上表皿，加热溶解后，取下冷却至室温，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

1.11镍标准溶液（50 μg/mL）：移取5.00 mL镍标准溶液（3.1）， 置于100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸，用水稀释至刻度，混匀。

1.2 仪器和设备

1.2.1微波消解仪

1.2.2分光光度计

1.3 分析步骤

1.3.1 试料

称取试样0.20g，精确至0.0001g。

1.3.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

1.3.3 空白试验

随同试料做空白实验。

1.3.4测定

1.3.4.1试样的分解

 将试料（1.3.1）置于微波消解罐内胆中，加入10mL盐酸（1.2），3mL硝酸（1.3）和2mL氢氟酸（1.4），装入高压消解罐中，再放入微波消解仪，加热至200 ℃待试样溶解完全，取下冷却，定容至100mL塑料容量瓶。

1.3.4.2试液的稀释

按表1移取试液（1.3.4.1）于250mL烧杯中，加入5 mL高氯酸（1.5），加热至冒浓白烟，取下稍冷。加少量水使盐类溶解，，再加入5mL盐酸（1.2），冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 镍的质量分数*w*Ni/% | 分取试液体积*V*/mL | 稀释倍数*R* |
| 2.00～5.00 | 20.00 | 5 |
| 5.00～10.00 | 10.00 | 10 |
| 10.00～15.00 | 5.00 | 20 |

1.3.4.3测定

 移取5.00 mL稀释后的试液（1.3.4.2）二份，分别置于50 mL比色管中，分别按 1.3.4.3.1和1.3.4.3.2进行。

1.3.4.3.1显色液：加10 mL酒石酸钾钠溶液（1.7）、10 mL氢氧化钠溶液（1.6）、5 mL丁二酮肟溶液（1.9）和5 mL过硫酸铵溶液（1.8）。每加一种试剂后均要混匀，用水稀释至刻度，混匀。

1.3.4.3.2参比液：加10 mL酒石酸钾钠溶液（1.7）、10 mL氢氧化钠溶液（1.6）、5 mL乙醇（1.1）和5 mL过硫酸铵溶液（1.8）。每加一种试剂后均要混匀，用水稀释至刻度，混匀。

1.3.4.3.3放置10～15min后将部分溶液移入1cm 吸收皿中，以参比液为参比，在分光光度计上于波长530nm处，测量其吸光度。减去空白试验的吸光度，从校准曲线上查出相应的镍质量（μg）。

1.3.5校准曲线的绘制

 移取0、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL镍标准溶液（1.11），分别置于50mL比色管中，按1.3.4.3.1显色，以试剂空白为参比，按1.3.4.3.3测量其吸光度。以镍质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

1.4试验数据处理

镍含量以镍的质量分数*w*Ni计，按公式（1）计算：

$w\_{Ni}=\frac{m\_{1}∙V\_{0}×10^{-6}×R}{m∙V}×100$.............................................（1）

式中：

*m1*——从工作曲线上查得的镍量，单位为微克(μg)；

*V*0——试液总体积，单位为毫升(mL)；

*R——*稀释倍数；

*m*——试料质量，单位为克(g)；

*V——*分取试液体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后2位。

2 结果与讨论

2.1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。

2.2 吸收波长优化

取样品的待测溶液于50mL 比色管中，按测定步骤，以参比液为参比在波长400～570nm范围内测定吸光度，绘制A～λ曲线图，见图1。

吸光度/A

波长/nm

图1

由图1可知，镍与丁二酮肟络合物在440～480nm之间吸收峰较大。但溶液中的铁等与酒石酸生成的络合物在波长440～480nm之间也有很强的吸收，但它对500 nm以上的光几乎不吸收。为了减少杂质离子的干扰选择灵敏度稍低的530 nm为测定波长。

2.3酒石酸钾钠溶液加入量的试验

酒石酸钾钠溶液具有络合性,能与金属离子在碱性溶液中形成可溶性络合物。准确移取5mL待测溶液于50 mL比色管中，加入不同量的酒石酸钾钠溶液，在530nm波长处测定吸光度，测得结果见图2。

吸光度/A

酒石酸钾钠溶液/mL

图2

结果表明，酒石酸钾钠溶液加入量大于8mL后，吸光度值趋于稳定，考虑样品中杂质元素的存在，本方法选择加入10mL酒石酸钾钠溶液。

2.4氢氧化钠溶液加入量的试验

准确移取5mL待测溶液于50 mL比色管中，加入不同体积的氢氧化钠溶液，在530 nm波长下测定吸光度，结果见图3。

 NaOH /mL

吸光度/A

图3

结果表明，氢氧化钠溶液加入量小于5mL时，溶液会产生沉淀使溶液的吸光度偏低，当氢氧化钠溶液加入量大于5mL溶液的吸光度趋于稳定。综合考虑氢氧化钠溶液加入量选择10 mL。

2.5 丁二酮肟溶液加入量的试验

准确移取5mL待测溶液于50 mL比色管中，加入不同体积的丁二酮肟溶液，以试剂空白为参比液，在530 nm波长下测定吸光度，结果见图4。

吸光度/A

丁二酮肟溶液/mL

图4

结果表明，丁二酮肟溶液加入量大于3 mL，溶液的吸光度趋于稳定，显色完全。综合考虑丁二酮肟溶液加入量选择5 mL。

2.6 过硫酸铵溶液加入量的试验

准确移取5mL待测溶液于50 mL比色管中，加入不同体积的过硫酸铵溶液，以试剂空白为参比液，在530 nm波长下测定吸光度，结果见图5。

吸光度/A

过硫酸铵溶液 /mL

图5

结果表明，过硫酸铵溶液加入量大于3 mL，溶液的吸光度趋于稳定。综合考虑过硫酸铵溶液加入量选择5 mL。

2.7精密度实验

按照本实验的方法，重复Co-2、Co-4、Co-34和Co-48试样中的镍含量各11次。另外由于没有合适的梯度样品可以覆盖本方法测定范围中镍含量的最高值，采用标准溶液配制合成样品6#（含镍量15%），按照本实验方法进行测定，精密度测定结果见表1。

表1 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/% |
| Co-2 | 2.172、2.126、2.152、2.165、2.163、2.174、 2.134、2.170、2.165、2.146、2.153 | 2.156 | 0.0158 | 0.73 |
| Co-4 | 11.563、11.392、11.590、11.524、11.605、11.479、11.602、11.444、11.487、11.561、11.458 | 11.519 | 0.0715 | 0.62 |
| Co-34 | 5.373、5.531、5.490、5.472、5.495、5.513、5.466、5.549、5.572、5.487、5.508 | 5.496 | 0.0519 | 0.94 |
| Co-48 | 3.133、3.210、3.118、3. 098、3.152、3.169、3.218、3.021、3.178、3.145、3.177 | 3.147 | 0.0554 | 1.76 |
| 6# | 14.985、14. 992、15.030、15.014、15.005、14.979、15.102、15.044、14.987、15.061、14.978 | 15.016 | 0.0396 | 0.26 |

2.8 加标回收实验

按照本实验的方法，对Co-4和Co-48样品进行加标，加入不同量的镍量，进行加标回收试验。其加标回收率在99.62%～101.49%之间，符合分析要求。测定结果见表2。

表2 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 本底值/mg | 加入镍量/mg | 测得镍量//mg | 回收率/% |
| Co-4 | 0.2082 | 23.98 | 5 | 28.87 | 99.62 |
| 0.2054 | 23.66 | 20 | 43.70 | 100.09 |
| Co-48 | 0.2037 | 6.41 | 5 | 11.58 | 101.49 |
| 0.2077 | 6.54 | 20 | 26.79 | 100.94 |

2.8 共存元素的干扰试验

钴铬钨系合金粉末中主要的共存元素为Co、Cr、W、Si、Fe、Mn等，主要对这些共存元素进行了干扰试验。其中钴为主体元素，以最高含量的2倍量来进行干扰测试，其它元素以产品中共存元素最高含量的5倍量来进行干扰测试，见表3：

表3拟定干扰上限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 最大含量 | 拟加入量（mg） |
| Co | 70.0% | 140 |
| Cr | 35.0% | 70 |
| W | 15.0% | 30 |
| Si | 3.0% | 6 |
| Fe | 4.0% | 8 |
| Mn | 2.0% | 4 |

取一定量的镍标准溶液（1.10）于一组微波消解罐内胆中，按表3分别加入不同的共存元素，加入10mL盐酸（1.2），3mL硝酸（1.3）和2mL氢氟酸（1.4），装入高压消解罐中，再放入微波消解仪，加热至200 ℃待试样溶解完全，取下冷却，定容至100mL塑料容量瓶。

按表1移取试液于250mL烧杯中，加入5 mL高氯酸（1.5），加热至冒浓白烟，取下稍冷。加少量水使盐类溶解，冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

移取5.00 mL上述稀释后的试液二份，分别置于50 mL比色管中，分别按 1.3.4.3.1和1.3.4.3.2进行。试验结果

表4干扰元素试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 镍加入量（mg） | 干扰元素 | 加入量（mg） | 测得镍量（mg） |
| 4 | Co | 140 | 4.02 |
| 4 | Cr | 70 | 4.06 |
| 4 | W | 30 | 3.97 |
| 4 | Si | 6 | 4.06 |
| 4 | Fe | 8 | 4.05 |
| 4 | Mn | 4 | 4.03 |
| 4 | 混合干扰 | 按以上单干扰量加 | 4.05 |

由表4可见，试样中的共存元素均不影响镍量的测定结果。

3 结论

本方法测定钴铬钨系合金粉末中的镍，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。