**钴铬钨系合金粉末化学分析方法**

**第5部分：硅含量的测定**

**钼蓝分光光度法**

编制说明

**（讨论稿）**

国标（北京）检验认证有限公司

2020年8月

**行业标准《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第5部分 硅含量的测定**

**钼蓝分光光度法》**

**编制说明**

1. **工作简况**

1.1 任务来源及计划要求

《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》是工业和信息化部标准计划项目（2018-2042T-YS~2018-2049T-YS）任务，全国有色金属标准化技术委员会2019年5月28日～30日在新疆乌鲁木齐组织召开有色金属标准审定会、讨论会和任务落实会（有色标委【2019】第30号），会议对《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》进行任务落实，其中《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第5部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法》由国标（北京）检验认证有限公司起草，参与起草单位为广东省工业分析检测中心、清远佳致新材料研究院有限公司、广西分析测试研究中心、北矿新材料科技有限公司。

1.2 起草单位情况

国标（北京）检验认证有限公司是中央企业有研科技集团有限公司（原北京有色金属研究总院）下属国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，管理运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心、国家有色金属质量监督检验中心和工业（有色金属及半导体材料）产品质量控制和技术评价实验室等6个国家级和省部级中心/实验室，拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体串联质谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、激光剥蚀固体进样系统、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪等大型化学分析仪器设备20多台套，价值2000多万元，装备水平处于国内行业领先地位。国标检验是我国有色金属行业测试评价技术开发的骨干单位之一，也是我国有色金属分析测试标准主要起草单位之一，先后承担国家科技重大专项、国际科技支撑计划、国家自然科学基金等国家级科研项目41项，获得省部级科技成果奖励110余项，拥有授权中国专利和国际专利100余项，在国内外期刊发表学术论文800多篇，撰写学术著作23部；先后制定国家和行业标准381项，研制了国家标准物质/标准样品162个，为航空航天、国防军工、集成电路、能源电气等国家重大工程领域提供了有力保障和支撑。

1.3 主要工作过程和内容

1.3.1 制定编审原则

1）以满足我国钴铬钨系合金粉末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 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2015《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 国标（北京）检验认证有限公司负责该标准方法起草，完成试验报告并寄送验证单位验证，征求意见。

1.3.2.2 广东省工业分析检测中心负责第一验证；清远佳致新材料研究院有限公司、广西分析测试研究中心和北矿新材料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）2019年5月，在新疆乌鲁木齐召开了任务落实会，国标（北京）检验认证有限公司接受《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第5部分 硅含量的测定 钼蓝分光光度法》的起草任务；

2）2019年7月，组织实验人员讨论起草标准《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第5部分 硅含量的测定 钼蓝分光光度法》，落实成员的任务，确定标准编审原则；

3）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，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位；

4）2020年8月，标准讨论会。

**2、调研和分析工作的情况**

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。钴铬钨合金粉末中硅含量的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中硅含量的测定方法。

国内外尚未查询到已发布的钴铬钨系合金粉末中硅含量的分析检测标准。目前国内外针对0.50-3.00%硅量的测定，主要采用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）、钼蓝分光光度法。ICP-OES法样品前处理简便、分析速度快，但对于基体复杂的样品中硅的测定会产生复杂的光谱干扰，影响检测结果的准确性。钼蓝分光光度法分析精密度高、准确性好、易于操作。因此对钴铬钨系合金粉末中硅含量的钼蓝分光光度法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。

**3、起草人员**

起草单位人员：

验证单位人员：

**4、方法试验情况**

国标（北京）检验认证有限公司组织相关人员对钼蓝分光光度法测定钴铬钨系合金粉末中的硅量进行了试验研究，方法试验情况简述如下：

4.1 样品的溶解

称取1#和3#试样，分别加入不同体积的酸溶解样品，以下按照分析方法进行。结果见表1。

表1 样品溶解中酸用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Si质量分数/% | 盐酸 3.3mL硝酸 1.0mL氢氟酸0.67 mL | 盐酸 6.7mL硝酸 2.0mL氢氟酸 1.3 mL | 盐酸10mL硝酸 3.0mL氢氟酸 2.0 mL | 盐酸 13.3mL硝酸 4.0mL氢氟2.7 mL |
| 1# | 0.759 | 0.864 | 0.870 | 0.869 |
| 3# | 1.236 | 1.698 | 1.758 | 1.756 |

从表1可以看出，溶样酸体积大于10mL（6.7mL盐酸，2.0mL硝酸，1.3 mL氢氟酸）时结果基本一致，综合考虑溶样酸选择为盐酸10mL，硝酸3.0mL，氢氟酸2.0 mL。

4.2 试样倍比实验

分别称取不同质量的1#样品，加入10mL盐酸，3mL硝酸和2mL氢氟酸，以下按分析方法进行。结果见表2。

表2 试样倍比试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 称样量/g | 0.10 | 0.20 | 0.30 |
| Si质量分数/% | 0.870 | 0.871 | 0.868 |

从表2可以看出，称取不同量的1#试样，用10mL盐酸，3mL硝酸和2mL氢氟酸溶解样品，测得Si的含量无差异，说明试样溶解完全且没有基体干扰。

4.3 测定波长的选择

在钼蓝分光光度法测定硅时波长大多采用650nm～810nm。用50.00ug硅进行显色，在400nm到810nm波长处进行扫描。在这个范围中随着波长的增加吸光度值也在增加。本方法选择810nm为测定波长。

4.4 显色条件

4.4.1 显色酸度

在1#样品和50.00μg硅中分别加入不同量的硫酸（1+11），加入10mL 钼酸铵溶液（100g/L），放置20min；加入20mL硫酸（1+3）和1mL抗坏血酸溶液（100g/L），放置15min后，进行测定。结果见表3。

表3 H2SO4(1+11)用量试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | H2SO4(1+11)/mL |
| 0 | 2 | 4 | 10 | 15 |
| 50.00μg实测值/μg | 0.00 | 2.88 | 49.92 | 37.54 | 0.63 |
| 1# Si/% | 0.03 | 0.195 | 0.870 | 0.621 | 0.115 |

从表3可以看出，加入4mL硫酸（1+11）结果最佳。

4.4.2 钼酸铵用量

在1#样品和50.00μg硅中加入4mL硫酸（1+11），分别加入不同量的钼酸铵溶液（100g/L），放置20min；加入20mL硫酸（1+3）和1mL抗坏血酸溶液（100g/L），放置15min后，进行测定。结果见表4。

表4 钼酸铵用量试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | 钼酸铵溶液（100g/L）用量 /mL |
| 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 50.00μg实测值/μg | 4.28 | 50.03 | 49.98 | 49.96 | 50.03 | 45.98 |
| 1# Si/% | 0.324 | 0.863 | 0.870 | 0.868 | 0.867 | 0.732 |

从表4可以看出，加入5mL以上钼酸铵溶液（100g/L），显色完全；钼酸铵溶液（100g/L）加入量大于25mL检测结果偏低。综合考虑本方法选择10mL。

4.4.3 加入钼酸铵溶液后放置时间

在50.00μg硅中加入4mL硫酸（1+11），10mL钼酸铵溶液（100g/L），放置不同的时间；加入20mL硫酸（1+3）和1mL抗坏血酸溶液（100g/L），放置15min后，进行测定。结果见表5。

表5 加入钼酸铵溶液后放置时间试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | 加入钼酸铵溶液后放置时间 /min |
| 5 | 10 | 20 | 30 |
| 实测值/μg | 48.12 | 49.59 | 50.02 | 49.80 |

从表5可以看出，加入钼酸铵溶液（100g/L）后放置10min后，显色均完全。综合考虑本方法选择10～20min。

4.4.4 还原剂用量

在1#样品和50.00μg硅中加入4mL硫酸（1+11），10mL钼酸铵溶液（100g/L），放置20min；加入20mL硫酸（1+3），放置10min；加入不同量的抗坏血酸溶液（100g/L），放置15min后，进行测定。结果见表6。

表6 还原剂用量试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | 抗坏血酸溶液（100g/L）用量 /mL |
| 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
| 50.00μg实测值/μg | 50.02 | 49.97 | 49.98 | 50.03 | 50.03 |
| 1# Si/% | 0.866 | 0.870 | 0.871 | 0.871 | 0.870 |

从表6可以看出，加入0.5mL以上抗坏血酸溶液（100g/L），还原均完全。综合考虑本方法选择1.0mL。

4.4.5 加入还原剂后放置时间

在50.00μg硅中加入4mL硫酸（1+11），10mL钼酸铵溶液（100g/L），放置20min；加入20mL硫酸（1+3），放置10min；加入不同量的抗坏血酸溶液（100g/L），放置不同的时间后，进行测定。结果见表7。

表7 加入还原剂后放置时间试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | 加入还原剂后放置时间/min |
| 5 | 10 | 20 | 30 |
| 实测值/μg | 48.12 | 49.81 | 49.55 | 50.10 |

从表7可以看出，加入还原剂后放置10min以上，结果均可。综合考虑我国南北方温度和季节温度的差异，本方法选择10min以上。

4.5 标准曲线的绘制

移取0μg、25.00μg、50.00μg、75.00μg、100.00μg、125.00μg、150μg硅标准溶液（50μg/mL），按实验操作方法进行标准曲线的绘制，曲线的相关系数大于0.999，能满足分析测定的需要。

表8 标准曲线标准与吸光值的关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入的硅量/μg | 0 | 25.00 | 50.00 | 75.00 | 100.00 | 125.00 | 150.00 |
| 吸光值 | 0.0000 | 0.1887 | 0.3720 | 0.5532 | 0.7315 | 0.9146 | 1.0892 |
| 相关系数：0.9999 波长810nm 1cm 比色皿 |

4.6 溶液中共存离子的影响

将1#和3#样品按照上述溶样条件进行溶解，对该溶液进行ICP-OES半定量全谱扫描，结果发现除Co、Cr和W以外，溶液中存在Fe、Ni、Mo等元素。根据这些离子在溶液中的含量，在50μg硅中加入1mg Fe，5mg Ni，2mg Mo，按照分析方法进行测定，结果显示对测定没有影响。

4.7 精密度试验

称取0.10g 3#试样，加入1mg Si标准溶液，配制成模拟的4#试样。按照分析方法对4个试样独立进行11次试验，测定其结果见表9。

表9精密度

|  |  |
| --- | --- |
| 测定次数 | 样品中Si质量分数/% |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 0.850 | 1.287 | 1.721 | 2.723 |
| 2 | 0.855 | 1.302 | 1.752 | 2.732 |
| 3 | 0.875 | 1.253 | 1.776 | 2.761 |
| 4 | 0.860 | 1.320 | 1.660 | 2.800 |
| 5 | 0.886 | 1.318 | 1.694 | 2.803 |
| 6 | 0.892 | 1.325 | 1.738 | 2.798 |
| 7 | 0.885 | 1.306 | 1.774 | 2.765 |
| 8 | 0.866 | 1.303 | 1.763 | 2.748 |
| 9 | 0.891 | 1.310 | 1.825 | 2.770 |
| 10 | 0.830 | 1.318 | 1.833 | 2.766 |
| 11 | 0.883 | 1.254 | 1.798 | 2.752 |
| 平均值/% | 0.870  | 1.300  | 1.758  | 2.765  |
| 标准偏差（SD） | 0.020 | 0.025 | 0.053 | 0.027 |
| RSD/% | 2.3 | 1.9  | 3.0  | 0.96  |

4.8 加标回收试验

称取0.10g样品（精确至0.0001g），加入适量的硅标准溶液溶解后，定容于100mL容量瓶中。分取5mL溶液，按分析方法进行操作，测定的结果见表10。

从表10中可以看出回收率在92%-108%之间，满足测定的要求。

表10回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 含量(%) | 加入量(μg） | 总量（μg） | 回收率（%） | RSD（%） |
| 1# | 0.870 | 400 | 1374 | 108 | 0.97 |
| 800 | 1542 | 92 | 0.63 |
| 2# | 1.300 | 500 | 1648 | 92 | 1.5 |
| 1000 | 2254 | 98 | 1.1 |
| 3# | 1.758 | 600 | 2475 | 105 | 0.56 |
| 1200 | 2976 | 101 | 0.33 |

4.9 结论

通过实验，样品用10mL盐酸（1.1），3mL硝酸（1.2）和2mL氢氟酸（1.3）溶解后，采用硅钼蓝分光光度法测定钴铬系合金粉末中硅是可行的。该方法准确性好、精密度高，易于操作。

**5、验证情况**

**6、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。

**7、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。

**8、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**9、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。

**10、废止现行有关标准的建议**

无。

**11、其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

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

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

**12、预期效果**

标准制定了钴铬系合金粉末中硅量的分析方法。通过本标准的实施，将进一步规范钴铬系合金粉末中硅量的分析检验工作，保证检测精度。满足钴铬系合金粉末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。