钨及钨合金板表面碳含量测定方法

编

制

说

明

（征求意见稿）

《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》编制组

2022年8月

钨及钨合金板表面碳含量测定方法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《关于印发2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》【工信厅科函〔2020〕263号】，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》行业标准。项目计划编号为2020-1558T-YS，项目周期为24个月，计划完成年限为2022年，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、西安瑞福莱钨钼有限公司、宝钛集团有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国合通用测试评价认证股份公司。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准起草负责单位，在工作前期，对钨及钨合金板表面碳检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的搜集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行实验室及相关企业的意见。西安瑞福莱钨钼有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中对标准文件和研究报告中各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。宝钛集团有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国合通用测试评价认证股份公司为第二验证单位，在标准制定过程中对试验样品进行了测试，提供了精密度数据，并对标准文件提出了修改建议。

本文件主要起草人：王宽、张哲、赵娟、吴宇、张嘉伟、张梦霓、王长华、罗策、刘若彤。

王宽、张哲负责标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。赵娟、吴宇对研究报告中各项参数条件、试验步骤以及试剂材料等进行全面验证；对试验样品进行测定；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。张嘉伟、张梦霓、王长华、罗策、刘若彤对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。

1.3 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.3.1 起草阶段

（1）2021年4月，接到【工信厅科函〔2020〕263号】文件通知。

（2）2021年4月，在贵阳有色金属标准工作会议上，形成了《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》标准任务落实会会议纪要，确定了由西安瑞福莱钨钼有限公司为第一验证单位，宝钛集团有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国合通用测试评价认证股份公司为第二验证单位。

（3）2021年5月，组建《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》起草小组。撰写开题报告，落实课题组长及课题成员任务，确定标准编审原则。

（4）2022年1月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告等，交西安瑞福莱钨钼有限公司、宝钛集团有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国合通用测试评价认证股份公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2022年3月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行了汇总处理，对讨论稿进行了修改，并撰写了编制说明。

（6）2022年3月31日，参加全国稀有金属标准化技术委员会召开的网络标准讨论会。会上新疆有色金属研究所、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、昆明理工大学、昆明冶金研究院、云南锡业集团（控股）有限责任公司等单位的三十余位专家代表对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步修改完善，形成了《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》征求意见稿。

1.3.2 征求意见阶段

（1）编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》征求意见稿征询意见。

二、 标准化文件编制原则

2.1 符合性：本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：实验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：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。

2.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、 标准主要内容的确定依据

本文件为首次制定，是在充分调研了生产实际水平后完成的。起草单位和第一验证单位就标准物质/标准样品选择、加热温度、分析时间、比较器水平、检出限和定量限进行了研究。

3.1 方法检测范围

根据实际产品检测需求确定出钨及钨合金板表面碳含量的测定范围为：0.005 mg/dm2～0.05 mg/dm2。

3.2 样品准备

根据方法测定范围要求并结合生产实际，共准备了两个不同水平的钨及钨合金板样品进行实验室间比对。

3.3 标准物质/标准样品的选择

标准物质/标准样品的选择对检测结果准确度有很大影响，首先，设备性能的稳定性需要由标准物质/标准样品的精密度加以判定，而标准物质/标准样品的准确度又影响试样的检测结果。目前，市场上的钨及钨合金表面碳标准物质/标准样品相对稀缺，本试验采用力可公司的无机合成碳标准样品进行设备校准。该标准样品有良好的表面碳释放效率，可以充分保证测试的准确度和精密度。

3.4 加热温度的选择

加热温度对表面碳的释放至关重要，试验分别选择200 ℃、400 ℃、500℃、600 ℃、700℃ 和800 ℃为加热温度，测定钨及钨合金板表面碳含量。试验结果如表1所示。由表中数据可见，当加热温度为200 ℃、400 ℃ 和500 ℃时，表面碳含量的测定结果较低；当加热温度为600 ℃、700℃和800 ℃时，表面碳含量的测定结果较高，表明其释放完全。最终选择试验温度为600 ℃。

测试完毕后的样品如图1所示，当加热温度为200 ℃和400 ℃时，样品表面仍呈现金属银色；当加热温度为600 ℃和800 ℃时，样品表面呈蓝黑色。

经过一验单位试验验证，得到的结论与起草单位一致。

表1 温度试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加热温度℃ | 表面碳含量mg/dm2 | 平均值mg/dm2 |
| 200 | 0.0086 | 0.0054 | 0.0079 | 0.0073 |
| 400 | 0.0191 | 0.0215 | 0.0299 | 0.0235 |
| 500 | 0.0239 | 0.0213 | 0.0265 | 0.0239 |
| 600 | 0.0371 | 0.0324 | 0.0363 | 0.0353 |
| 700 | 0.0379 | 0.0337 | 0.0323 | 0.0346 |
| 800 | 0.0324 | 0.0388 | 0.0279 | 0.0330 |



图1 不同温度测试后的样品照片

3.5 分析时间和比较器水平的选择

单次检测时间的长短由最短分析时间和比较器水平决定。当检测器输出信号由峰值降至比较器水平，并达到最短分析时间后，分析停止。

首先，在单次检测过程中，最短分析时间不宜过长，否则会增加无用检测；但最短分析时间也不能过短，否则有用的检测信号输出会被排除在积分之外，使测量结果偏低。图2为试验样品表面碳释放曲线图。由图可知，当最短分析时间为90 s时，可以保证样品表面碳的完全释放。

其次，较高的比较器水平可以缩短分析时间，较低的比较器水平会延长分析时间、增加积分信号。在本试验条件下，当比较器水平设定为1%时，能在合理的时间内收集到全部有效的输出值信号，达到最佳分析效果。

经过一验单位试验验证，得到的结论与起草单位一致。



图2 表面碳释放曲线

3.6 检出限和定量限

表面碳含量测定空白可能来源于石英舟和载气。本试验采用高纯氧气作为载气，按照试验方法连续测定7次空白，结果见表2。由表中数据计算得到空白平均值为0.000019 mg，标准偏差为0.000024 mg，空白值低且稳定。以3倍标准偏差计算方法检出限为0.000072 mg，以10倍标准偏差计算方法定量限为0.00024 mg。

经过一验单位试验验证，得到的结论与起草单位一致。

表2 检出限及定量限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定值mg | 平均值mg | 标准偏差mg | 检出限mg | 定量限mg |
| 0.00004，0.00003，-0.00002，0.00003，-0.00001，0.00004，0.00002 | 0.000019 | 0.000024 | 0.000072 | 0.00024 |

3.7 精密度试验

按照试验方法和选定条件，分别对钨合金板样品1和样品2平行进行7次测定，具体测定结果见表3。

表3 精密度试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 样品1 | 样品2 |
| 1 | 0.0048 | 0.0380 |
| 2 | 0.0046 | 0.0370 |
| 3 | 0.0057 | 0.0416 |
| 4 | 0.0056 | 0.0324 |
| 5 | 0.0043 | 0.0363 |
| 6 | 0.0041 | 0.0323 |
| 7 | 0.0047 | 0.0397 |
| 平均值/(mg/dm2) | 0.0048 | 0.0368 |
| SD/(mg/dm2) | 0.0006 | 0.0035 |
| RSD/% | 12.64 | 9.48 |

3.8 主要试验（或验证）的分析、综述报告

3.8.1 实验室间数据比对结果汇总

在完成相关条件试验后，各参编单位按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对2个钨及钨合金板表面碳含量进行了平行测定，试验结果见表4。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对5家参编单位的试验验证数据进行统计计算，重复性限和再现性限分别见表5和表6。

表4 实验室间数据比对

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试验单位 | 水平1  | 水平2 |
| 汉唐 | 平均值/(mg/dm2) | 0.0048 | 0.0368 |
| RSD/% | 12.6 | 9.5 |
| 瑞福莱 | 平均值/(mg/dm2) | 0.0050 | 0.0364 |
| RSD/% | 16.4 | 13.1 |
| 宝钛 | 平均值/(mg/dm2) | 0.0049 | 0.0376 |
| RSD/% | 23.2 | 13.5 |
| 国核 | 平均值/(mg/dm2) | 0.0046 | 0.0380 |
| RSD/% | 15.1 | 14.9 |
| 国合 | 平均值/(mg/dm2) | 0.0047 | 0.0377 |
| RSD/% | 17.2 | 13.4 |

3.8.2 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，在表5给出的平均值范围内，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*）情况不超过5%。重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 重复性限

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Cmg/dm2 | *r*mg/dm2 |
| 0.005 | 0.003 |
| 0.037 | 0.015 |

3.8.3 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，在表6给出的平均值范围内，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*）情况不超过5%。再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性限

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Cmg/dm2 | *R*mg/dm2 |
| 0.005 | 0.004 |
| 0.037 | 0.017 |

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

CT（Computed tomography）即X射线计算机断层成像，已被广泛应用于医学成像领域。钨具有优良的抗射线穿透能力，被大量作为医用CT机探测器隔板材料使用。隔板间狭缝因起到后准直器作用，会直接影响CT机的影像清晰度。为确保狭缝间距均匀一致，需保证钨及钨合金板材表面具有良好的涂覆性能。而钨及钨合金板材表面碳含量会直接影响其涂覆性能，因此需对其进行严格控制。

本文件通过试验研究建立了一种切实可行的钨及钨合金板材表面碳含量化学分析方法标准。本文件完善了钨及钨合金板材的生产产业链，为提升钨及钨合金板材的应用水平提供了有力支撑。

5.2 标准的预期作用

标准充分考虑了我国钨及钨合金板生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。根据实际需求进行了大量相关试验，最终形成了本标准文件。本标准操作简便、快速，分析结果准确、可靠，代表了我国在钨及钨合金板表面碳检测领域的最高水平。本标准颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

6.4 标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率，有利于生产单位生产效率的提高，标准总体达到了国内先进水平。

七、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钨及钨合金板表面碳含量的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为钨及钨合金板生产提供了质量保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、 其他应予说明的事项

无。

《钨及钨合金板表面碳含量测定方法》编写组

2022年8月