**镍合金化学分析方法 第3部分：硅含量的测定**

**氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法**

**编制说明**

**深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂**

**一、工作简况**

**（一）任务来源**

根据国标委（[2021]41号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《镍合金化学分析方法 第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》等4项国家标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2022]3号）及相关会议纪要的文件精神，《镍合金化学分析方法第6部分：硅含量的测定 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司负责起草，北矿检测技术有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、金川集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、酒泉钢铁（集团）有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、云南华联锌铟股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、紫金铜业有限公司等单位协助起草。考虑到原来排序在前的项目下计划较晚，秉着先报批的项目先排序原则，标准名称更改为：《镍合金化学分析方法第3部分：硅含量的测定 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》，该项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：（国标委发[2021]41号（ 20214808-T-610 ），项目周期为24个月，项目计划完成年限为2023年。

标准名称更改原因：《ISO 7530-8:1992 Nickel alloys -- Flame atomic absorption spectrometric analysis -- Part 8: Determination of silicon content 》已发布二十多年，方法原理为：试样在酸中溶解，并将试验溶液吸入原子吸收光谱仪的氧化亚氮-乙炔火焰中，于原子吸收光谱仪波长251.6 nm处，使用氧化亚氮-乙炔火焰，测量硅的吸光度，用工作曲线法计算硅的含量。考虑到氧化亚氮是一种麻醉性气体，长期吸食可能引起高血压，晕厥，甚至心脏病发作，长期接触此类气体还可引起贫血及中枢神经系统损害，2017年起国家明令将笑气列入属于管制气体，购买非常困难，且在使用过程中易引起爆火现象，现在在行业中应用不普及。但是该法作为经典方法，能克服不明基体对硅的干扰，作为方法间比对较适用，因此保留氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法，增加方法2 钼蓝分光光度法。且因为原来排序在前的项目下计划较晚，秉着先报批的项目先排序原则，因此标准名称修改为《镍合金化学分析方法第3部分：硅含量的测定 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》。

**（二）试验方法概述**

**2.1 项目的必要性简述**

根据国家标准委办公室《关于印发<装备制造业重点领域国际标准转化工作计划>的通知》（标委办工——[2017] 169号）要求，为落实《装备制造业标准化和质量提升规划》，实现重点领域国际标准转化率达到90%以上的目标。《ISO 7530-8:1992 Nickel alloys -- Flame atomic absorption spectrometric analysis -- Part 8: Determination of silicon content 镍合金火焰原子吸收光谱法第8 部分：硅含量测定》为2019年装备制造业重点领域国际标准转化计划项目的第293项。

镍具有良好的力学、物理和化学性能，添加适宜的元素可提高它的抗氧化性、耐蚀性、高温强度和改善某些物理性能。镍合金可作为电子管用材料、[精密合金](https://baike.baidu.com/item/%E7%B2%BE%E5%AF%86%E5%90%88%E9%87%91/4761524" \t "_blank)（精度精密合金板带材已列入国家鼓励发展的高科技项目）、镍基高温合金以及[镍基耐蚀合金](https://baike.baidu.com/item/%E9%95%8D%E5%9F%BA%E8%80%90%E8%9A%80%E5%90%88%E9%87%91/2943763" \t "_blank)和形状记忆合金等。在[能源开发](https://baike.baidu.com/item/%E8%83%BD%E6%BA%90%E5%BC%80%E5%8F%91/5809914" \t "_blank)、化工、电子、航海、航空和航天等部门中，镍合金是不可缺少的，也是不可被替代的。随着工业领域的层次的不断提高，越来越多的项目需要档次更高的镍合金。2011年我国镍基合金市场规模达到230.7亿元，同比增长率19.47%。行业发展水平处于稳步上升[趋势](https://baike.baidu.com/item/%E8%B6%8B%E5%8A%BF/3695041" \t "_blank)。目前国内镍合金加工水平整体落后，主要体现在工艺技术、产品规格、产品质量、生产规模等方面。国内急需的电子电工行业镍合金带材、工业建设镍合金板材等，大部分依赖国外进口，受到国外制约。因此，全面提升镍合金加工水平、加快产品结构调整和技术进步显得非常紧迫，这是国家对镍合金产业发展的要求，也是加快经济发展的必需。镍合金中硼、硅元素的作用：显著降低合金熔点，扩大固液相线温度区，形成低熔共晶体；脱氧[还原作用](https://baike.baidu.com/item/%E8%BF%98%E5%8E%9F%E4%BD%9C%E7%94%A8" \t "_blank)和造渣功能；对涂层的硬化、强化作用；改善操作工艺性能

准确分析镍合金中硅的化学成分，对指导镍合金加工工艺则有着尤为关键的作用。

**2.2 目的可行性简述**

方法1，镍合金-氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法已应用31年，对复杂物料较适用，因此继续保留该法原理，根据现代镍合金新增品种，优化溶样方式。

方法2，钼蓝分光光度法已广泛应用于其他物料。本方法作为企业标准方法已经应用实施多年了，较成熟。方法2试验系统地研究了样品分解、分析线的选择、背景扣除、测定介质及酸度、工作曲线线性范围、干扰离子及消除等，并对此方法进行了精密度、准确度试验，建立了钼蓝分光光度法测定镍合金中0.05 %~4.2 %硅含量的方法，从而提高了方法的适用性和可操作性，以满足市场贸易结算的需求，结果满意。

**2.3 标准的适用范围**

适用于镍合金中硅含量的测定。方法1测定范围：0.2%～1 %；方法2测定范围：0.05 %～4.2 %。

**2.4 拟要解决的主要问题**

解决镍合金中硅含量测定无标准可执行，无检测依据。目前镍合金中硅的测定，不同企业借助不同的方法参考，方法不统一，导致贸易时常有争议。

**2.5 国内外标准情况**

目前国内镍及镍合金中硅的分析方法有：

①、《GB/T 8647.3-2019 镍化学分析方法 第3部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法》 硅测定范围： 0.0005 %～0.0025 %。

②、《YS/T 539.3 -2009镍基合金粉化学分析方法  硅量的测定 高氯酸脱水称量法》硅测定范围：0.5 %～6.0 %。

③、《YST 325.5-2009 镍铜合金化学分析方法》 无硅的分析

④、《JB/T 6326.2-2008镍铬及镍铬铁合金化学分析方法 硅量的测定 钼蓝分光光度法》硅测定范围：0.10%～2.0%

⑤、《SJ1542-1987 电真空器件用镍及镍合金化学分析方法硅量的测定 》，硅 方法1重量法 测定范围：0.10%～6.0%；硅 方法2 比色法测定范围：0.05%～0.85%。

本标准的建立与上述国内这些标准之间内容不重复，不冲突，可以互补。该标准的建立，可以完善镍及镍合金国家标准体系，规范行业的检测方法，促进行业的科技进步，使我国全面提升镍合金加工水平、加快产品结构调整和技术进步有着更大的作用。

**（三）主要参加单位和工作成员及所做工作**

**3.1 主要参加单位情况**

标准主编单位中金岭南有色金属股份有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关标准资料，根据各企业产品实际情况进行样品收集和试验方案研究实施并撰写试验报告，发放试验报告和样品，负责组织验证单位完成验证工作。公司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求各家企业的修改意见，最终完成标准的编制工作。

北矿检测技术有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、山西太钢不锈钢股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司积极主动参加标准的试验验证一验工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，负责标准中主要试验条件以及精密度、准确度的验证和对标准文本的编写把关。

浙江华友钴业股份有限公司、金川集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、酒泉钢铁（集团）有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、云南华联锌铟股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、紫金铜业有限公司积极主动参加标准的试验验证二验工作，认真为标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见。

**3.2 主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 左鸿毅、林叶、谭秀丽、袁丽丽、何剑文、胡胭脂 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和各类报告、文本、材料的撰写工作 |
| 皮晓梅、刘聪、李静、徐思婷、张力久、孙海峰等 | 参与标准试验验证一验工作 |
| 郭飞、周照、郭晶、宋如梦、刘燕、夏兵伟、马莉娜等 | 参与标准试验验证二验工作 |

**（四）主要工作过程**

**1 立项阶段**

2022年1月，根据工业和信息化部工信厅科[2021]41号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《镍合金化学分析方法 第 2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》等4项国家标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2022]3号）及相关会议纪要的文件精神，《镍合金化学分析方法 第6部分：硅含量的测定 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》项目编制由全国有色金属标准化技术委员会提出并归口，计划编号：（ 20214808-T-610），完成年限2023年，标准起草单位为：中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂。

**2 起草阶段**

2022年1月21日全国有色金属标准化技术委员会通过网络召开了《镍合金化学分析方法 第 2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》等4项国家标准任务落实会议，会议确定了该4项国家标准制定的起草单位和参与验证单位，明确了样品的制备单位以及该标准计划项目的进度安排和分工。

2022年2月至3月，编制组对镍合金样品进行了收集、摸底和试验工作。针对镍合金样品的多样性，给样品的收集带来一定的难度，经各验证单位和组委会的共同努力，如期收集并制备出了有代表性的镍合金样品进行此次试验。2022年4月至7月，通过编制组成员不懈努力，完成了此次试验并撰写试验报告，2022年7月底，向标准验证单位发放验证样品和验证报告，其后与验证单位通过微信群、电子邮件、电话等方式沟通验证实验情况。标准验证单位反馈实验数据和验证意见，根据反馈的验证意见和实验数据，对标准文本进行修改，2022年9月形成标准预审稿、意见汇总表及编制说明。

**3 征求意见阶段**

**3.1 标准发函征求意见阶段**

该标准共发征求意见函19份，回函并有建议或意见的单位9份，回函无建议或意见的单位8份，暂未收到回函2家。根据征求意见稿的回函情况，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**3.2标准征求意见会议**

2022年9月28日，全国有色金属标准化技术委员会重金属分委会秘书处组织在山西省太原市召开了由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂主导起草的《镍合金化学分析方法第5部分铝含量的测定火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》国家标准预审会。来自深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、金川集团甘肃精普检测科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、广东邦普循环科技有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、山西紫金矿业有限公司技术中心、钢陵有色金属集团控股有限公司、江西铜业股份有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、郴州市产商品质量监督检验所、浙江华友钴业股份有限公司、中条山有色公司、大冶有色设计研究院有限公司等25家单位的 33位代表参加了现场会议。

与会专家审查组听取了《镍合金化学分析方法 第6部分：硅含量的测定 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》标准起草单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司项目组对标准制定情况的汇报，对该标准预审稿制定原则、适用范围、试验方法、标准方法文本格式以及对标准的文字结构、相关技术内容逐条逐句的进行了讨论和审议。形成会议纪要如下：

1）方法1火焰原子吸收光谱法与国际标准保持一致，并补充试验数据。

2）封面格式按标准文本规定修改。

3）删除2规范性引用文件中“IS05725:1986试验方法精度-通过实验室间试验测定确定了标准试验方法的重复性和再现性；IS07530-I:1990镍合金-火焰原子吸收光谱分析-第1部分：一般要求和样品溶解；GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。”内容。

4）编制说明增加方法1 氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法相关内容。

5）溶样方法后续讨论统一。

6）方法二文本格式按标准格式进行修改。

**4 审查阶段**

**5 报批阶段**

**二、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。

**三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

**3.1方法1：氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法按原方法进行。（**按原稿翻译，顺序、内容不变**）**

**3.1.1 试验部分**

**3.1.1.1 范围**

本文件规定了镍合金中硅含量的测定方法。

本文件适用于镍合金中硅含量的测定。方法1测定范围：0.2% ～3.0 %；方法2测定范围

镍合金的典型成分见ISO 7530 - 1:1990附件B。

有关仪器、取样、试样溶解、原子吸收测量、计算和试验报告的一般要求见IS0 7530-1。

**3.1.1.2 规范性引用文件**

下列文件对本文件的应用必不可少。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

IS0 5725:1986，测试方法的精度-通过实验室间测试确定了标准测试方法的重复性和重现性。

IS0 7530-1:1990，镍及镍合金-火焰原子吸收光谱分析。第1部分:一般要求和样品溶解。

**3.1.1.3 原理**

试样在酸中溶解，将测试溶液吸入氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱仪，于原子吸收光谱仪波长251.6 nm处，使用氧化亚氮-乙炔火焰，测量硅的吸光度，用工作曲线法计算硅的含量。

**3.1.1.4 试剂**

除非另有说明外，在分析过程中只使用分析纯试剂和符合GB/T 6682中规定的实验室用水。

3.1.1.4.1 盐酸（ρ=1.18g/mL）。

3.1.1.4.2 硝酸（ρ=1.41g/mL）。

3.1.1.4.3 氢氟酸（ρ=1.15 g/mL）。

警告-氢氟酸对皮肤和粘膜极具刺激性和腐蚀性，造成严重的皮肤烧伤，愈合缓慢。如不慎与皮肤接触，应立即用清水冲洗并就医。

3.1.1.4.4氢氟酸（1+9）。

3.1.1.4.5氯化锂(LiCI)溶液。

称取将25g氯化锂于250mL烧杯中，用150mL温水溶解，冷却后，移入200mL的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。储存在塑料瓶里。

3.1.1.4.6硅标准贮存溶液(1000 µg/mL)。

称取1.000 g单质硅粉（*w*si≥99.9%）精确至0.001g，置于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入20mL硝酸(3.1.1.4.2)，用水吹洗烧杯壁。一滴一滴地加入氢氟酸(3.1.1.4.3)，持续维持反应(大约需要10mL氢氟酸)。大部分硅溶解后，加入10 mL氢氟酸(3.1.1.4.3)，盖上烧杯，将烧杯温度控制在50℃以下，直至溶解完全。取下冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加20 mL盐酸(3.1.1.4.1)，用水稀释至刻度，混匀。储存在聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1000 µg硅。

3.1.1.4.7硅标准溶液(100µg/mL)。

准确移取50.00 mL的硅标准贮存溶液(3.1.1.4.6)于500mL的塑料容量瓶中，加入5 mL稀氢氟酸(3.1.1.4.4) 和10 mL盐酸(4.1)。用水稀释至刻度，混匀后转入聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含100 µg硅

**3.1.1.5 装置**

**3.1.**1.5.1重要事项-塑料烧杯和量具应使用符合要求的器具。除了ISO 7530- 1:1990第5条规定的仪器外，还需要下列塑料实验室项目。

a)塑料烧杯，容量250mL，最好是聚四氟乙烯。

b)丙烯酸体滴定管50mL，分0.1 mL级。

c)聚丙烯吸量管，25 mL和50 mL

d)容量为100mL、500mL或1000mL的聚丙烯或聚甲基戊烯单标线容量瓶

**3.1.**1.5.2.原子吸收光谱仪。

警告：应密切遵循制造商的建议，并特别注意以下安全点。

a)乙炔的爆炸性性质及其使用规定。

b)需要通过有色玻璃来保护操作者的眼睛免受紫外线辐射。

c)需要保持燃烧器远离沉积物，因为一个严重堵塞的燃烧器可能会引起闪回。

d)需要确保捕水器充满水。

e)需要在测试溶液、空白液和/或校准溶液之间吸入蒸馏水清洗。

f)所使用的原子吸收光谱仪应根据仪器性能参数进行检查。仪器应配备适用于空气/乙炔和氧化亚氮/乙炔火焰的燃烧器。该仪器应适合在制造商推荐的电流下使用单元件或多元件空心阴极灯进行工作

**3.1.1.6 取样和样品制备**

参照ISO 7530- 1:19 90第6条。

**3.1.1.7 试验步骤**

**3.1.1.7.1试验溶液的制备**

**3.1.1.7.1.1试样在酸中溶解**

按表1称取测试样，精确至0.0001g，置于一个干净的塑料烧杯中(5.1)，加入一份硝酸(3.1.1.4.2)和三份盐酸(3.1.1.4.1)的混合物10mL，加热至样品溶解。如果合金不易溶解，以1mL的增量加入盐酸(3.1.1.4.1)，并继续加热以溶解样品。对于某些合金，可以直接加入5 mL硝酸(3.1.1.4.2)，就可以溶解完全。（铬高样品，先加10 mL盐酸，低温逐步滴加硝酸(3.1.1.4.2)，持续保持溶解反应剧烈，如此反复直至完全溶解。）

.表1称取的样品量

|  |  |
| --- | --- |
| 预期的硅质量分数/% | 试料量/g |
| 0.20～1.0 | 0.50 |
| >1.0～3.0 | 0.20 |

**3.1.1.7.1.2最终测试溶液的配制**

冷却溶液，用少量水吹洗盖子和烧杯壁，加入5mL稀氢氟酸(3.1.1.4.4)，静置1小时，间歇旋转。转移到100 mL塑料容量瓶中，加入2 mL盐酸(3.1.1.4.1)，用水稀释至大约80 mL，加入3mL氯化锂溶液(3.1.1.4.5)，用水稀释至刻度，混匀。

**3.1.1.7.2空白试验**

随同试料做空白试验。

**3.1.1.7.3硅标准溶液**

使用塑料滴定管(5.1b)，分别移取为0 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL和50.00 mL硅标准溶液(3.1.1.4.7)于6个100mL塑料容量瓶中，加入2 mL盐酸(3.1.1.4.1)和5 mL稀氢氟酸(3.1.1.4.4)，用水稀释至约80 mL，混匀。加入3 mL氯化锂溶液(3.1.14.5)，用水稀释至刻度。这些标准溶液硅是浓度分别对应0µg/ mL 、10µg/ mL、20µg/ mL、30µg/ mL、40µg/ mL和50µg/ mL。

**3.1.1.7.4校准与测定**

**3.1.1.7.4.1原子吸收测量**

按照ISO 7530- 1:1990中7.4.1的要求，使用波长为251.6 nm的氧化亚氮-乙炔火焰

——将待测元素的空心阴极灯安装到原子吸收光谱仪上，接通电流，使其稳定。

——按照制造商的说明，安装用于硅测定的氧化亚氮-乙炔燃烧器；使用251.6nm的波长和富燃料氧化亚氮-火焰。

——根据制造商的建议，设置所需的仪器参数。点燃燃烧器并吸水，直到达到热平衡。火焰条件将根据所确定的元素而变化。

——确保仪器满足规定的性能要求。操作参数的最佳设置因仪器而异。可能必须使用规模扩展来获得所需的可读性。

——确保校准溶液和测试溶液在相同温度（相差1℃）的范围内。

——吸水，调节仪器吸光度值为零。抽吸校准溶液和测试溶液，并记录读数，以确定测试溶液的近似浓度。

——每次测定试验溶液和空白溶液，需要选择两个标准溶液，一个标准溶液的吸光度刚好低于试验溶液的吸光度，另一个标准溶液的吸光度刚好高于试验溶液的吸光度。

——以水调零，分别按照浓度递增的顺序或浓度递减的顺序测量空白溶液、试验溶液和标准溶液的吸光度。当获得一个稳定的响应时，记录读数。通过在每个测试或校准溶液之间吸水来冲洗系统。

——再重复测量全套校准和测试溶液两次，并记录数据。

注1:为了消除二氧化硅记忆效应，必须先对燃烧器系统进行预处理，然后再进行分析。当火焰燃烧时，吸入稀酸溶液，直到原始基线信号恢复，即燃烧器顶部的二氧化硅沉积已经挥发。然后按照指示吸入蒸馏水。

**3.1.1.7.4.2工作曲线的编制**

按照ISO 7530- 1:19 90第7.4.2条的指示进行

选择与试样中被测元素含量范围对应的标准溶液，用被测元素的浓度与测量的吸光度绘制标准曲线。使用适当的光谱仪软件或脱机计算机进行回归计算或编制图形表示。

有些仪器可以直接读出被测元素的浓度。应绘制仪器响应与被测元素浓度的关系图，以检查读数的有效性。

**3.1.1.7.5 平行试验**

平行做两份试验。

**3.1.1.8 试验数据处理**

**3.1.1.8.1计算**

按照ISO 7530- 1:1990第8.1条的指示进行。

**3.1.1.8.2精密度**

**3.1.1.8.2.1实验室测试**

四个国家的六个实验室使用表1所列的六个样品参加了这一程序的测试。

**3.1.1.8.2.2 统计分析**

3.1.1.8.2.2.1 结果按照ISO 5725处理，如ISO 7530- 1:1990的8.2.2所述。分析结果如表2所示。

3.1.1.8.2.2.2 统计学检验未发现异常值。

**3.1.1.9测试报告**

请参阅ISO 7530- 1:1990第9条

表1 试样的元素成分/%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | Al | Co | Cr | Fe | Mo | Ni | Si | Ti |
| 825 | 0.2 | 0.07 | 21 | 30 | 0.7 | 余量 | 0.4 | 1.1 |
| 902 | 0.4 | 0.05 | 5 | 48 | 0.4 | 余量 | 0.35 | 2.5 |
| 3920 | 0.15 | 2 | 19 | 2 | 0.3 | 余量 | 0.6 | 2.3 |
| 3927 | 0.1 | 1 | 20 | 44 | 0.4 | 余量 | 0.8 | 0.6 |
| 7013 | 1.5 | 17 | 20 | 0.2 | 0.05 | 余量 | 0.7 | 2.4 |
| 7049 | 1 | 0.01 | 15 | 7 | 0.8 | 余量 | 0.3 | 2.3 |

表2-统计分析结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 平均值/% | 实验室内标准偏差/% | 实验室间标准差/% | 重复性/% | 再现性/% |
| 825 | 0.403 | 0.0066 | 0.0236 | 0.0185 | 0.0694 |
| 902 | 0.344 | 0.0039 | 0.0149 | 0.0110 | 0.0435 |
| 3920 | 0.614 | 0.0166 | 0.0175 | 0.0470 | 0.0682 |
| 3927 | 0.816 | 0.0195 | 0.0403 | 0.0551 | 0.127 |
| 7013 | 0.721 | 0.0174 | 0.0213 | 0.0491 | 0.0778 |
| 7049 | 0.336 | 0.0066 | 0.0144 | 0.0187 | 0.0448 |

**3.1.2 试验结果与讨论**

1）溶解试样

考虑到镍合金种类复杂，通过对多个牌号的镍合金采用多个溶解方案比较，原溶解方案不能完全满足现代镍合金种类，因此采取多个方案溶解不同牌号镍合金。

方法1：一份硝酸(*ρ*=1.41 g/mL)和三份盐酸(*ρ*= 1.18 g/mL)的混合酸10 mL。可溶解大多数样品。

方法2：加入硝酸(*ρ*=1.41 g/mL) 5～10 mL，部分样品即可溶解完全。

方法3：铬含量高的样品，可先加入10 mL盐酸(*ρ*= 1.18 g/mL)，低温逐步滴加硝酸(*ρ*=1.41 g/mL)，直至样品溶解完全。

1. 称样量试验

提供的4个镍合金样品按照本方法分别进行了称样量试验，试验结果见下表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  名称 | 0.1g | | 0.2g | | 0.5g | | 1.0g | |
| 溶解速度及现象 | 测定值 | 溶解速度及现象 | 测定值 | 溶解速度及现象 | 测定值 | 溶解速度及现象 | 测定值 |
| 1# | 溶解快速，清亮 | 0.26 | 溶解快速，清亮 | 0.25 | 溶解快速，  清亮 | 0.25 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮 | 0.24 |
| 2# | 溶解快速，清亮 | 0.69 | 溶解快速，清亮 | 0.72 | 溶解稍慢，  少许浑浊 | 0.70 | 溶解缓慢，用酸量多，少许浑浊 | 0.70 |
| 3# | 溶解快速，清亮 | 1.22 | 溶解稍慢，清亮 | 1.20 | 溶解慢，  清亮 | 1.22 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮， | 1.21 |
| 4# | 溶解快速，清亮 | 2.99 | 溶解快速，少许浑 | 3.02 | 溶解稍慢，  少许浑浊 | 3.04 | 溶解缓慢，用酸量多，少许浑浊 | 3.00 |

鉴于目前镍合金生产技术成熟，样品的均匀性较好。在试验中，减少了样品的称样量。分解样品所用的酸量和分解时间都有所减少。测定结果满意，日常分析可操作性更强。

**3.1.2.2推荐火焰原子吸收光谱仪的最佳工作条件如下:**

波长251.6nm、乙炔流量5.2L/min、燃烧器高度16 mm、灯电流4 mA、狭缝宽度0.5 mm。

**3.1.2.2.1仪器性能考察**

原子吸收光谱仪，经调到最佳状态后，应满足下列性能要求，才适合工作。

**3.1.2.2.2工作曲线线性考察**

将工作曲线按浓度等分成5段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为0.029/0.027=1.07>0.7。测定数据见表1。

表1 工作曲线测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Si/µg/mL | 0 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 40.00 | 50.00 |
| 吸光度,A | 0.002 | 0.029 | 0.054 | 0.081 | 0.109 | 0.138 |

**3.1.2.2.3特征浓度考察及方法的检出限和测定下限**

在与测量溶液的基体相一致的溶液中，硅的特征质量浓度C=△C\*0.0044/△A=1.63 µg/mL,不大于2µg/mL。

对硅标准空白试液连续测定11次，计算标准偏差SD，结果见表2。

表2空白溶液吸光度数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 空白溶液吸光度 | 标准偏差（SD） | 检出限(µg/mL) | 测定下限(µg/mL) |
| 0.0022,0.0013,0.0018,0.0010,0.0004,0.0015,-0.0006,-0.0018,0.0000,0.0000,0.0014 | 0.001184 | 1.78 | 5.92 |

**3.1.2.3共存元素干扰实验**

**3.1.2.3.1单元素干扰实验**

镍合金中主要存在元素有下表3所列元素。根据拟定镍合金中各元素的干扰上限，按本方法，称样量0.5000g，定容100mL,计算出测定溶液中各元素的干扰量见表3。

表3干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Ni | Fe | Cu | Nb | Mo | Al | Cr | Mn | Ti | Co | W | Zr | Ta |
| 拟定干扰上限/% | 80 | 46 | 10 | 6. | 30 | 7 | 30 | 5 | 5 | 9 | 5 | 0.15 | 1 |
| 100mL待测液中含量/mg | 400 | 230 | 50 | / | 150 | / | 150 | 5 | / | 110 | / | / | / |

由于镍合金成分复杂,本次选择元素含量较高的杂质元素进行了干扰试验测定。配制浓度分别为10.00μg/mL、50.00μg/mL的硅标准溶液，并分别加入表3中所列单元素基体元素进行干扰实验，吸光度测定结果见表4。

表4单元素干扰实验测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量(mg) | 10.00ug/mL硅溶液测定值(A) | 50.00ug/mL硅溶液测定值(A) |
| / | 0 | 0.0274 | 0.132 |
| Ni | 400 | 0.0286 | 0.137 |
| Fe | 230 | 0.0267 | 0.134 |
| Cu | 50 | 0.0271 | 0.126 |
| Mo | 150 | 0.0281 | 0.139 |
| Co | 110 | 0.0279 | 0.124 |
| Cr | 150 | 0.0263 | 0.134 |

实验结果表明：从表4可以看出，考虑±5%的误差干扰，各共存元素对待测元素的干扰可忽略。

**3.1.2.3.2共存元素混合干扰实验**

根据拟镍合金中各元素的干扰上限，按本方法，称样量0.5000g，按表3所列最大元素干扰量，分别向浓度为10.00μg/mL、50.00μg/mL的硅标准溶液进行混合干扰实验，结果如表5所示。

表5共存元素混合干扰实验测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 硅标液待测量/μg/mL | 测定值（A） | 加入共存元素测定值(A) |
| Si | 10.00 | 0.0274 | 0.0280 |
| 50.00 | 0.132 | 0.138 |

从表5可以看出，在±5%的误差允许范围内，上述混合离子加入量的条件下，共存元素对硅元素干扰小，可以不加考虑。

**3.1.2.4 试样分析**

**3.1.2.4.1 精密度实验**

按照分析步骤对提供的4个镍合金样品按照本方法分别进行了7次试验测定，结果见表6。

表6方法精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1（1J50） | 水平2（F） | 水平3（Cr20Ni80J） | 水平4（J） |
| 1 | 0.22 | 0.70 | 1.25 | 2.97 |
| 2 | 0.24 | 0.65 | 1.25 | 3.02 |
| 3 | 0.27 | 0.64 | 1.08 | 3.20 |
| 4 | 0.25 | 0.66 | 1.20 | 3.21 |
| 5 | 0.25 | 0.63 | 1.05 | 3.06 |
| 6 | 0.26 | 0.70 | 1.36 | 3.01 |
| 7 | 0.23 | 0.75 | 1.23 | 2.98 |
| **平均值** | 0.245714 | 0.675714 | 1.202857 | 3.064286 |
| 标准偏差/% | 0.017182 | 0.042762 | 0.106726 | 0.100475 |

**3.1.2.4.2加标回收实验**

准确称取试样水平1、水平3，按分析步骤进行回收率试验，结果见表7。

表7回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品量  (g) | 样品含硅量  （ug） | 加入硅量  （ug） | 测得硅量  （ug） | 回收率  （%） |
| 水平1  0.5000 | 1250 | 600 | 1866 | 102.67 |
| 1250 | 1200 | 2491 | 103.42 |
| 1250 | 2000 | 3179 | 96.45 |
| 水平3  0.2000 | 2400 | 1200 | 3550 | 95.83 |
| 2400 | 2400 | 4718 | 96.58 |

从表7可以看出，该方法的加标回收率在96.4%～103.4%之间，满足测定要求。

**3.1.3 结论**

本试验对原国际标准ISO 7530-8:1992验证，该法具有结果准确、操作简便等特点，回收率在96.4%～103.4%之间，满足镍合金中硅含量的测定要求。

通过溶解试样，由于镍合金样品成分的多样性，宜增加溶解方案。通过称样量试验可知，镍合金生产技术成熟，样品的均匀性较好。在试验中，减少了样品的称样量。分解样品所有的酸量和分解时间都有所减少。测定结果满意，日常分析可操作性更强

**3.2方法2：钼蓝分光光度法（新增方法）**

由于镍合金样品成分的多样性，使样品分解难度加大，经编制组成员多方研究试验，明确了多种样品分解方案，优化了显色工作条件以及检出限实验、工作曲线特性、共存离子干扰等条件试验，通过6个水平的镍合金样品分析，完成了精密度及加标回收试验。主要内容如下：

**3.2.1 溶样方法试验**

方案一：王水低温加热，部分镍合金试样20分钟后仍难溶解，如1#试样；

方案二：硝酸（1+3）低温加热，多数镍合金试样20~30分钟完全溶解，其中2#、8#试样10分钟溶解完全，3#、4#、5#试样20~30分钟溶解完全，偶尔有微量残渣加氢氟酸后溶解完全，试验样6#和试验样7#溶解缓慢，补加盐酸后加热10分钟溶解完全。

方案三：盐酸溶样，加入5mL盐酸盖上烧杯盖低温加热，如10 min后样品溶解仍不完全，取下烧杯，逐滴加入1 mL～3 mL过氧化氢，使之溶解完全并煮沸，冷却。适用1#试样。

综上所述，对于盲样，选择方案二溶解试样，如果镍合金试样抗溶出，补加盐酸至试样溶解完全；如果样品加入盐酸加热5min后仍无明显反应，将试样溶液蒸至近干，加5mL盐酸盖好烧杯盖低温加热溶解；如10 min后样品溶解仍不完全，取下烧杯，逐滴加入过氧化氢（），使样品完全溶解。

**3.2.2 溶解酸用量**

**本法**选择用硝酸（盐酸）、氢氟酸等溶解试样，过量的氢氟酸通过加入饱和硼酸溶液予以络合。

**3.2.2.1 硝酸用量：**如果硝酸用量太小，加热不均匀，会影响溶样效果，体积太小也容易溅跳引起损失，本法选择加入20 mL硝酸（），加盖。

**3.2.2.2氢氟酸用量选择**

称取0.10g的试验样Si6#和0.10 g的试验样Si7#，按试验方法进行，测定吸光度测定，结果见表2。

表2 氢氟酸用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 吸光度 | 氢氟酸用量/滴 | | | | |
| 0 | 1滴 | 2滴 | 3滴 | 5滴 |
| Si3# | 0.079 | 0.195 | 0.198 | 0.201 | 0.200 |
| Si5# | 0.336 | 0.383 | 0.448 | 0.450 | 0.451 |

从上表可以看出，加入氢氟酸2滴~5滴之间，硅钼蓝吸光度基本一致，故综合考虑选择加入3滴氢氟酸。

试验中所用试剂，包括氢氟酸、硝酸均为优级纯。因为分析纯的试剂，空白偏高，无法满足试样中低硅准确测定的要求。

**3.2.2.3 尿素用量选择**

氮的氧化物存在使硅钼蓝色泽不稳定，加尿素分解氮氧化物消除干扰。称取0.10 g的试验样Si7#试样，按试验方法进行，分别加入不同量的尿素，测定吸光度测定，结果见表3。

表3尿素溶液用量试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 吸光度 | 尿素溶液用量/mL | | | | | | | |
| 3 | | 5 | | 8 | | 10 | |
| 加还原剂后放置时间，min | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 60 |
| Si5# | 0.452 | 0.451 | 0.451 | 0.452 | 0.452 | 0.450 | 0.450 | 0.453 |

实验结果显示，加入3～10mL尿素溶液，硅钼蓝显色稳定。本方案选择尿素溶液用量为5mL。

**3.2.2.4 硼酸用量选择**

加硼酸络合过量的氢氟酸，以免侵蚀玻璃器皿而影响硅的测定，同时硼酸是弱酸，具有一定的缓冲作用，有利于硅快速显色。称取0.10 g的试验样Si7#试样，按试验方法进行，分别加入不同量的硼酸溶液，测定吸光度，结果见表4。

表4硼酸溶液用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 吸光度 | 硼酸溶液用量/mL | | | |
| 5 | 10 | 15 | 20 |
| Si5# | 0.450 | 0.451 | 0.453 | 0.451 |

试验显示，加入5～20mL硼酸，硅钼蓝吸光度不受影响，考虑过量硼酸的络合作用，选择硼酸溶液加入量为15mL。

**3.2.3 测定波长的选择**

按实验方法，对于显色后的2μｇ/mL的硅标准溶液，在500～900nm波长范围内进行光谱扫描。硅钼蓝络合物在在800 nm附近有最大吸收峰，灵敏度高，适合较低含量SiO2的测定，而在波长620nm～660nm处吸光度较为平稳。在实际应用中，为了扩大测定范围常选用此范围波长为测定波长。考虑到镍合金中硅的测定范围，本法采用650nm为测定波长。

**3.2.4 显色酸度选择**

分取2mL硅标准溶液（2.2.18）于一系列100mL容量瓶中，按实验方法进行操作，调节酸度时分别过量不同量的硫酸（2.2.7），并进行显色，测定其吸光度，结果见表5。

表5 显色酸度的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸（1+9）加入量/mL | 0 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 5 |
| 吸光度（已扣空白） | 0.216 | 0.272 | 0.300 | 0.303 | 0.301 | 0.0 |

实验结果表明，当硫酸（1+9）的加入量在1.5mL～2.5 mL时，硅钼蓝的吸光度趋于恒定。本法选择硫酸（1+9）加入量为2.0mL。

**3.2.5 钼酸铵用量的影响**

移取4mL硅标准溶液（2.2.18）于一系列100mL容量瓶中，按试验方法进行操作，分别加入不同量的钼酸铵溶液（2.2.11），进行显色，测定其吸光度，结果见表4。由表4测定数据可见：钼酸铵用量在4 mL～8 mL，硅的吸光度值趋于稳定。本法选择钼酸铵溶液加入量为5 mL。

表6 钼酸铵用量的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 用量/mL | 2 | 4 | 5 | 6 | 8 |
| 吸光度 | 0.298 | 0.552 | 0.553 | 0.555 | 0.553 |

**3.2.6 钼酸铵显色时间选择**

移取4mL硅标准溶液，按试验方法进行操作，改变钼酸铵显色时间，测量吸光度。

表7 钼酸铵显色时间的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钼酸铵显色时间 | 5 min | 10 min | 20 min | 30 min | 40 min |
| 20℃～35℃ | 0.529 | 0.547 | 0.551 | 0.553 | 0.550 |
| 40℃～50℃ | 0.550 | 0.552 | 0.550 | 0.548 | 0.545 |

硅钼黄生成速度及稳定性与温度有关，温度太低发色缓慢，提高温度可加快反应速度，但温度过高会降低硅钼杂多酸的稳定性。本方法采用水浴温度为20℃～35℃，放置时间20min～30 min，可使硅钼黄生成完全。

**3.2.7 还原液用量的选择**

移取5mL硅标准溶液6份于一组100 mL容量瓶中，按试验方法进行操作，仅改变还原液（2.2.14）用量，测定结果见表8所示。

表8还原液用量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 还原液用量/mL | 8 | 10 | 13 | 15 | 17 | 20 |
| 吸光度 | 0.548 | 0.550 | 0.551 | 0.552 | 0.552 | 0.551 |

从表8结果可以看出: 还原液用量在10～20 mL，吸光度基本一致。本法选择加入15mL还原液。

**3.2.8 加入还原液后放置时间的选择**

移取4mL硅标准溶液于一组100 mL容量瓶中，按实验方法进行，放置不同的时间进行测定，结果见表9。

表9 加入还原剂后放置时间试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 放置时间（min） | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 |
| 吸光度 | 0.544 | 0.548 | 0.550 | 0.552 | 0.551 | 0.553 |

从表9可以看出，加入还原剂后放置10 min～60min，结果一致，本法选择放置15 min后测定。

**3.2.9 共存元素的干扰**

镍合金中主要存在元素有Ni、Fe、Cu、Mo、Nb、Al、Cr、Mn、Ti、Co、W及少量的V、As、P等元素。主要元素最大含量及对应待测溶液中最大含量见表10

表10 基体元素最大含量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ni | Fe | Cu | Mo | Nb | Al | Cr | Mn | Ti | W | Co | V | As | P | Ta | Zr |
| 最大含量（%） | 99 | 46 | 32 | 30 | 6 | 7 | 30 | 5.0 | 5.0 | 5 | 22 | 1.0 | 0.5 | 0.03 | 1.0 | 0.15 |
| 最大含量（mg） | 19.8 | 9.2 | 6.4 | 6.0 | 1.2 | 1.4 | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 4.4 | 0.20 | 0.10 | 0.006 | 0.2 | 0.03 |

根据硅钼蓝有色络合物反应原理可知，多数杂质元素不参与显色反应，磷和砷的干扰可用草酸消除。有色离子的影响，可通过制备对应参比液消除。

**3.2.9.1 单元素离子干扰试验**

考虑待测液中干扰离子可能存在的最大量，按大于最大量加入共存离子。在一系列100mL容量瓶中加入不同量的基体元素和2mL硅标准溶液，配制成硅浓度为1.00μg/mL的溶液，按试验方法测定其吸光度，结果见表11.

表11 单元素干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量 | 1.00ug/mLSi溶液测定值 |
| （mg） | （吸光度） |
| / | 0 | 0.299 |
| Ni | 20 | 0.300 |
| Fe | 10 | 0.301 |
| Cu | 6.5 | 0.298 |
| Mo | 6.0 | 0.299 |
| Al | 1.5 | 0.299 |
| Cr | 6.0 | 0.301 |
| Mn | 1.0 | 0.299 |
| Ti | 1.0 | 0.298 |
| W | 1.0 | 0.302 |
| Co | 4.5 | 0.300 |
| V | 0.3 | 0.300 |
| As | 0.10 | 0.299 |
| P | 0.010 | 0.300 |

实验结果表明，上表中上述含量的共存离子对硅量的测定基本无影响。

**3.2.9.2 混合离子干扰试验**

于不同浓度的硅溶液中，分别加入20mg镍、10mg铁、6.5mg铜、6.0mg钼、1.5mg铝、6.0mg铬、1.0mg锰、1.0mg钛、1.0mg钨、4.5mg钴、0.3mg钒、0.10mg砷、0.01mg磷，按试验析方法操作，测量其吸光度，考察共存离子的干扰情况。结果见表12。

表12共存离子干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硅标准溶液 | 共存离子加入量 | 吸光度  （已扣参比） |
| 100μg | — | 0.183 |
| 100μg | 20mg镍、10mg铁、6.5mg铜、6mg钼、1.5mg铝、6mg铬、1.0mg锰、1.0mg钛、1.0mg钨、4.5mg钴、0.3mg钒、0.10mg砷、0.01mg磷 | 0.185 |
| 200μg | — | 0.550 |
| 200μg | 20mg镍、10mg铁、6.5mg铜、6mg钼、1.5mg铝、6mg铬、1.0mg锰、1.0mg钛、1.0mg钨、4.5mg钴、0.3mg钒、0.10mg砷、0.01mg磷 | 0.553 |

实验结果表明，镍合金中的上述共存离子对硅量的测定基本无影响。另外，文献资料显示，30 mg锆，200 μg钽均不干扰钼蓝光度法对硅量的测定（铪化学分析方法-硅含量的测定起草报告等）；铌基体不干扰硅的测定（钼蓝光度法测定铝鉬铌硅合金中的硅-河南化工，钼蓝光度法测定铌铁中硅-第三届全国高速分析学术交流会论文集）。

**3.2.10镍基体的影响**

移取2mL硅标准溶液6份于一组100 mL容量瓶中，按实验方法进行操作，仅改变镍基体溶液（2.2.13）加入量，测定结果见表13所示。

此时基体浓度分别为0 mg/mL、0.05 mg/mL、0.1 mg/mL、0.2 mg/mL、0.4 mg/mL，硅浓度均为1μg/mL。在推荐波长处测定硅的吸光度，不同基体浓度下结果见表13。

表13 基体浓度对测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镍基体溶液加入量，mL | 0 | 2.5 | 5 | 10 | 20 |
| 镍基体浓度，mg/mL | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
| 硅吸光度 | 0.301 | 0.302 | 0.308 | 0.315 | 0.328 |

由表13数据可知：随着基体浓度的增加，硅的吸光度增加，当测定溶液中镍基体含量小于等于0.05 mg/mL时，对硅的测定基本没有影响，当测定溶液中镍基体含量大于0.1mg/mL时，对硅的测定有影响。为了保证标准溶液与待测试液的一致性，本标准采用标准溶液与测试溶液相应的镍基体进行匹配。

**3.2.11 标准曲线的绘制**

**3.2.11.1** 按2.3.2测定工作曲线I和工作曲线II的吸光度，以硅浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。曲线的相关系数大于0.9999，能满足分析检测的需要。结果见表14、15，图1、图2。

表14 工作曲线I

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅标准溶液（μg/mL） | 0 | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 |
| 吸光度 | 0.057 | 0.085 | 0.123 | 0.191 | 0.322 |
| 吸光度（已扣空白） | 0.000 | 0.028 | 0.066 | 0.134 | 0.265 |

表15 工作曲线II

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅标准溶液（μg/mL） | 0 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 2.50 |
| 吸光度 | 0.052 | 0.081 | 0.184 | 0.310 | 0.575 | 0.710 |
| 吸光度（已扣空白） | 0.000 | 0.029 | 0.132 | 0.258 | 0.523 | 0.658 |

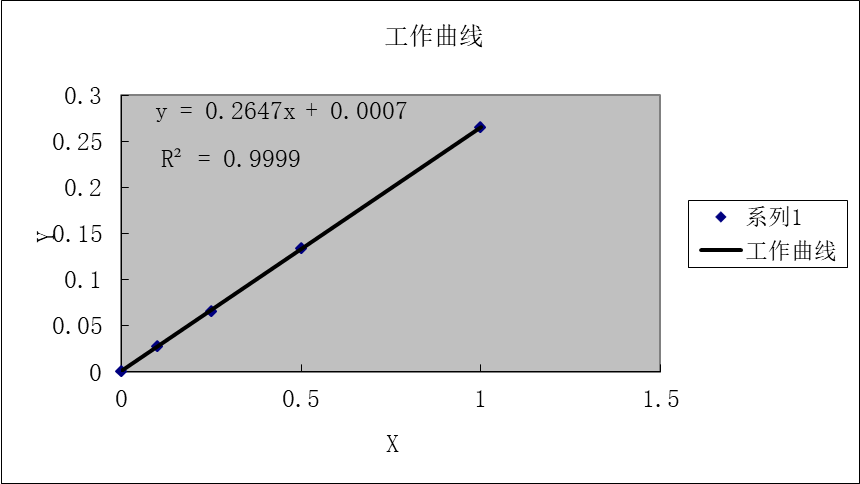


图1 工作曲线I

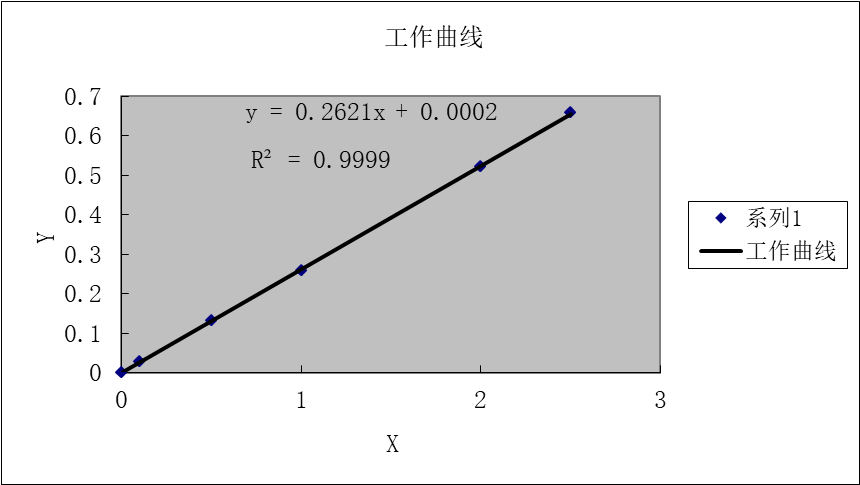


图2 工作曲线II

**3.2.11.2方法检出限和测定下限**

配制镍基体浓度为0.2mg/mL的空白溶液及镍基体浓度为0.2 mg/mL且硅质量浓度为1.0μg/mL的标准溶液。按实验方法操作，在选定的测量参数下，测定吸光度。按以下公式计算检出限：



式中：

*ρ*L－硅的检出限，μg/mL；

*S*B－空白溶液吸光度的标准偏差(n=11)；

*ρ*A－硅标准溶液的质量浓度，μg/mL；

*x*A－硅标准溶液吸光度的平均值(n=11)与空白溶液吸光度的平均值(n=11)的差值。

以10倍标准偏差计算方法的测定下限。结果见表15。

表15方法检出限和测定下限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 空白平均值 | 空白标准偏差 | 标准平均值 | 检出限 | 测定下限 |
| （n=11） | *S*B（n=11） | （n=11） | *ρ*L/(μg/mL) | (μg/mL) |
| Si | 0.057 | 0.00065 | 0.322 | 0.0074 | 0.0247 |

由表15数据可知：当基体浓度为0.2mg/mL时，方法能够满足硅的定量下限为0.050 % 的测定需求。

**3.2.12 精密度试验**

按实验方法分析系列样品（Si1#、Si2#、Si3#、Si4#、Si5#、Si8#），按照拟定的分析方法进行7次独立测定，计算平均值及相对标准偏差，结果见表16。

表16 精密度试验结果

| 样品编号 | 质量分数/%(n=7) | | | | | | | 平均值/% | RSD/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1# | 0.0491 | 0.0535 | 0.0517 | 0.0505 | 0.0520 | 0.0524 | 0.0502 | 0.0513 | 2.91 |
| 2# | 0. 253 | 0.243 | 0.257 | 0.242 | 0.231 | 0.247 | 0.235 | 0.244 | 3.79 |
| 3# | 0.719 | 0.737 | 0.726 | 0.702 | 0.728 | 0.712 | 0.732 | 0.722 | 1.68 |
| 4# | 1.326 | 1.351 | 1.349 | 1.298 | 1.331 | 1.306 | 1.328 | 1.327 | 1.49 |
| 5# | 2.928 | 2.932 | 2.926 | 2.906 | 2.958 | 2.951 | 2.971 | 2.939 | 0.76 |
| 8# | 4.164 | 4.184 | 4.197 | 4.151 | 4.130 | 4.127 | 4.158 | 4.159 | 0.62 |

**3.2.13. 准确度试验**

**3.2.13.1 回收率试验：**准确称取试样按分析步骤进行回收率试验，结果见表17，其回收率在98.6~102.5%之间。

表17回收率试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品含硅量（ug） | 加入硅量（ug） | 测得硅量（ug） | 回收率（%） |
| 720 | 250 | 976.2 | 102.5 |
| 720 | 500 | 1214.3 | 98.9 |
| 1330 | 500 | 1832.8 | 100.6 |
| 1330 | 750 | 2090.2 | 101.4 |
| 1330 | 1000 | 2315.7 | 98.6 |

**3.2.13.2标样比对试验：**采用标准样品做标样比对试验，结果见表18。

表18标样比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标准值  (Si%) | 本法测定值  (Si%) |
| 试验样6#（Ni80Cr20） | 1.15 | 1.14 |

**3.2.14 各家实验室硅的统计数据（见附录2）**

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利问题。

**五、标准编写的目的和意义**

镍合金具有优良的耐热和耐腐蚀性能，广泛应用于航空航天、军工、核电和烟气脱硫/脱硝等行业。镍合金的化学成分十分复杂，且要求严格控制每种合金元素的含量，否则其在使用过程中易析出有害相，从而降低强度和韧性。因此，镍合金化学成分分析具有重要而现实的意义。

硅是镍合金中的杂质元素，对性能影响较大，硅的准确测定对镍合金的生产、研制和应用等有极其重要的作用；对保证产品质量，完善我国镍合金的研制、生产产业链和提高镍合金生产能力有积极的指导意义。

本实验室采用硝酸、氢氟酸溶解样品，尿素分解氮的氧化物，用饱和硼酸溶液络合过量氟离子，在pH=1.5左右硅与钼酸铵生成黄色硅钼杂多酸，用还原剂将其还原为硅钼蓝后，用分光光度计测量其吸光度。此法应用于镍合金样品硅量的测定，测定范围0.050%~ 4.20%，方法的相对标准偏差RSD（n=7）均小于5.00%，具有较高的准确性和良好的稳定性。适合镍合金中硅含量的测定，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

本文件方法1采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准，方法2 为国内新增方法。

**七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**九、标准性质的建议说明**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

无。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

附件2：

**镍合金化学分析方法 第3部分：硅含量的测定**

**氧化亚氮- 火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法**

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《镍合金化学分析方法第3部分：硅含量的测定 氧化亚氮- 火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法》中硅含量测定方法的重复性与再现性，18个实验室对6个水平的镍合金样品进行了协同试验。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了统计分析。

2 各实验室实验数据

2.1各实验室提供的硅含量实验数据

表1 各实验室提供的硅含量实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1中金岭南韶冶 | 0.0491 | 0.253 | 0.719 | 1.326 | 2.928 | 4.164 |
| 0.0535 | 0.243 | 0.737 | 1.351 | 2.932 | 4.184 |
| 0.0517 | 0.257 | 0.726 | 1.349 | 2.926 | 4.197 |
| 0.0505 | 0.242 | 0.702 | 1.298 | 2.906 | 4.151 |
| 0.0520 | 0.231 | 0.728 | 1.331 | 2.958 | 4.130 |
| 0.0524 | 0.247 | 0.712 | 1.306 | 2.951 | 4.127 |
| 0.0502 | 0.235 | 0.732 | 1.328 | 2.971 | 4.158 |
| **平均值** | **0.0513** | **0.244** | **0.722** | **1.327** | **2.939** | **4.159** |
| **标准偏差** | **0.00149** | **0.00925** | **0.01213** | **0.01977** | **0.02234** | **0.02579** |
| 2北矿检测 | 0.052 | 0.24 | 0.72 | 1.36 | 2.95 | 4.09 |
| 0.049 | 0.25 | 0.73 | 1.33 | 2.87 | 4.15 |
| 0.053 | 0.26 | 0.75 | 1.32 | 2.91 | 4.14 |
| 0.050 | 0.24 | 0.72 | 1.34 | 2.93 | 4.19 |
| 0.051 | 0.25 | 0.74 | 1.30 | 2.96 | 4.10 |
| 0.049 | 0.24 | 0.71 | 1.34 | 2.89 | 4.13 |
| 0.054 | 0.27 | 0.77 | 1.37 | 2.94 | 4.16 |
| **平均值** | **0.051** | **0.25** | **0.73** | **1.34** | **2.92** | **4.14** |
| **标准偏差** | **0.00195** | **0.01155** | **0.02059** | **0.02372** | **0.03300** | **0.03436** |
| 3紫金矿业 | 0.0560 | 0.248 | 0.715 | 1.317 | 2.909 | 4.147 |
| 0.0542 | 0.249 | 0.705 | 1.329 | 2.895 | 4.238 |
| 0.0543 | 0.251 | 0.706 | 1.319 | 2.886 | 4.163 |
| 0.0555 | 0.249 | 0.713 | 1.319 | 2.906 | 4.150 |
| 0.0530 | 0.243 | 0.705 | 1.325 | 2.908 | 4.189 |
| 0.0561 | 0.243 | 0.714 | 1.320 | 2.905 | 4.154 |
| 0.0555 | 0.247 | 0.703 | 1.326 | 2.882 | 4.172 |
| **平均值** | **0.0549** | **0.247** | **0.709** | **1.322** | **2.899** | **4.173** |
| **标准偏差** | **0.00114** | **0.00296** | **0.00503** | **0.00449** | **0.01102** | **0.03171** |
| 4广东工业分析 | 0.0516 | 0.260 | 0.723 | 1.306 | 2.779 | 4.046 |
| 0.0540 | 0.272 | 0.733 | 1.323 | 2.771 | 4.018 |
| 0.0500 | 0.269 | 0.735 | 1.311 | 2.748 | 4.071 |
| 0.0524 | 0.270 | 0.700 | 1.297 | 2.740 | 3.993 |
| 0.0489 | 0.262 | 0.733 | 1.292 | 2.748 | 3.946 |
| 0.0492 | 0.275 | 0.741 | 1.285 | 2.880 | 3.914 |
| 0.0547 | 0.259 | 0.708 | 1.294 | 2.896 | 4.075 |
| **平均值** | **0.0515** | **0.267** | **0.725** | **1.301** | **2.795** | **4.009** |
| **标准偏差** | **0.00229** | **0.00633** | **0.01530** | **0.01301** | **0.06540** | **0.06174** |
| 5国合通用  （青岛） | 0.0541 | 0.239 | 0.705 | 1.319 | 2.921 | 4.167 |
| 0.0533 | 0.251 | 0.734 | 1.307 | 2.966 | 4.121 |
| 0.0510 | 0.251 | 0.706 | 1.311 | 2.936 | 4.175 |
| 0.0504 | 0.263 | 0.730 | 1.304 | 2.953 | 4.128 |
| 0.0520 | 0.258 | 0.707 | 1.334 | 2.903 | 4.169 |
| 0.0511 | 0.241 | 0.724 | 1.322 | 2.908 | 4.131 |
| 0.0506 | 0.251 | 0.712 | 1.305 | 2.918 | 4.123 |
| **平均值** | **0.0518** | **0.249** | **0.717** | **1.315** | **2.929** | **4.145** |
| **标准偏差** | **0.00142** | **0.00939** | **0.01226** | **0.01105** | **0.02343** | **0.02404** |
| 6国标(北京)  建议认证 | 0.0512 | 0.247 | 0.724 | 1.333 | 2.970 | 4.190 |
| 0.0492 | 0.237 | 0.745 | 1.323 | 2.960 | 4.180 |
| 0.0502 | 0.247 | 0.724 | 1.313 | 2.980 | 4.180 |
| 0.0492 | 0.247 | 0.745 | 1.364 | 2.990 | 4.170 |
| 0.0522 | 0.247 | 0.724 | 1.354 | 2.960 | 4.170 |
| 0.0502 | 0.258 | 0.714 | 1.364 | 2.939 | 4.200 |
| 0.0492 | 0.237 | 0.714 | 1.354 | 2.970 | 4.170 |
| **平均值** | **0.0502** | **0.246** | **0.727** | **1.343** | **2.967** | **4.180** |
| **标准偏差** | **0.00116** | **0.00711** | **0.01280** | **0.02014** | **0.01632** | **0.01170** |
| 7中国检验认证广西有限公司 | 0.0510 | 0.258 | 0.741 | 1.324 | 2.958 | 4.109 |
| 0.0501 | 0.262 | 0.715 | 1.355 | 2.929 | 4.126 |
| 0.0519 | 0.248 | 0.706 | 1.335 | 2.948 | 4.158 |
| 0.0531 | 0.251 | 0.748 | 1.320 | 2.906 | 4.118 |
| 0.0488 | 0.270 | 0.737 | 1.343 | 2.917 | 4.139 |
| 0.0507 | 0.245 | 0.729 | 1.351 | 2.896 | 4.167 |
| 0.0549 | 0.259 | 0.732 | 1.336 | 2.954 | 4.174 |
| **平均值** | **0.0515** | **0.256** | **0.730** | **1.338** | **2.930** | **4.142** |
| **标准偏差** | **0.00202** | **0.00870** | **0.01475** | **0.01298** | **0.02432** | **0.02527** |
| 8中国检验认证黄埔分公司 | 0.0569 | 0.304 | 0.732 | 1.388 | 2.876 | 4.009 |
| 0.0506 | 0.303 | 0.732 | 1.361 | 2.853 | 4.004 |
| 0.0504 | 0.296 | 0.681 | 1.354 | 2.839 | 4.027 |
| 0.0551 | 0.274 | 0.673 | 1.392 | 2.800 | 4.050 |
| 0.0540 | 0.277 | 0.688 | 1.372 | 2.779 | 4.113 |
| 0.0554 | 0.278 | 0.690 | 1.369 | 2.817 | 4.108 |
| 0.0558 | 0.272 | 0.705 | 1.383 | 2.785 | 4.061 |
| **平均值** | **0.0540** | **0.286** | **0.0700** | **1.374** | **2.821** | **4.053** |
| **标准偏差** | **0.0026** | **0.014** | **0.024** | **0.014** | **0.036** | **0.044** |
| 9铜陵有色 | 0.0534 | 0.251 | 0.734 | 1.326 | 2.920 | 4.075 |
| 0.0509 | 0.240 | 0.708 | 1.348 | 2.899 | 4.105 |
| 0.0549 | 0.258 | 0.715 | 1.309 | 2.923 | 4.099 |
| 0.0513 | 0.233 | 0.711 | 1.321 | 2.915 | 4.085 |
| 0.0542 | 0.237 | 0.731 | 1.325 | 2.917 | 4.073 |
| 0.0526 | 0.243 | 0.726 | 1.331 | 2.897 | 4.103 |
| 0.0511 | 0.249 | 0.719 | 1.307 | 2.908 | 4.087 |
| **平均值** | **0.0526** | **0.244** | **0.721** | **1.324** | **2.911** | **4.090** |
| **标准偏差** | **0.00160** | **0.00871** | **0.01002** | **0.01390** | **0.01019** | **0.01309** |
| 10桂林矿产地质研究院 | 0.0510 | 0.237 | 0.762 | 1.396 | 2.916 | 4.152 |
| 0.0522 | 0.257 | 0.749 | 1.411 | 2.911 | 4.140 |
| 0.0515 | 0.237 | 0.742 | 1.383 | 2.901 | 4.124 |
| 0.0490 | 0.252 | 0.740 | 1.382 | 2.967 | 4.176 |
| 0.0489 | 0.254 | 0.728 | 1.417 | 2.909 | 4.166 |
| 0.0522 | 0.235 | 0.759 | 1.405 | 2.929 | 4.131 |
| 0.0515 | 0.239 | 0.739 | 1.391 | 2.944 | 4.165 |
| **平均值** | **0.0508** | **0.244** | **0.746** | **1.398** | **2.926** | **4.150** |
| **标准偏差** | **0.0014** | **0.010** | **0.012** | **0.014** | **0.023** | **0.020** |
| 11云南华联锌 铟有限公司 | 0.0504 | 0.247 | 0.746 | 1.306 | 2.938 | 4.085 |
| 0.0521 | 0.250 | 0.693 | 1.399 | 2.909 | 4.063 |
| 0.0527 | 0.261 | 0.719 | 1.354 | 2.915 | 4.117 |
| 0.0495 | 0.245 | 0.712 | 1.336 | 2.896 | 4.120 |
| 0.0510 | 0.253 | 0.730 | 1.325 | 2.940 | 4.213 |
| 0.0534 | 0.257 | 0.729 | 1.354 | 2.931 | 4.182 |
| 0.0507 | 0.248 | 0.731 | 1.346 | 2.917 | 4.168 |
| **平均值** | **0.0514** | **0.252** | **0.723** | **1.346** | **2.921** | **4.135** |
| **标准偏差** | **0.00128** | **0.00539** | **0.01569** | **0.02692** | **0.01490** | **0.05003** |
| 12金川集团 | **0.0481** | **0.234** | **0.701** | **1.324** | **2.892** | **4.090** |
| **0.0500** | **0.251** | **0.715** | **1.344** | **2.890** | **4.103** |
| **0.0496** | **0.248** | **0.704** | **1.340** | **2.891** | **4.086** |
| **0.0502** | **0.256** | **0.719** | **1.307** | **2.904** | **4.096** |
| **0.0527** | **0.243** | **0.703** | **1.324** | **2.916** | **4.147** |
| **0.0485** | **0.243** | **0.716** | **1.309** | **2.945** | **4.126** |
| **0.0527** | **0.235** | **0.714** | **1.304** | **2.897** | **4.099** |
| **平均值** | **0.0503** | **0.244** | **0.710** | **1.322** | **2.905** | **4.107** |
| **标准偏差** | **0.00184** | **0.00808** | **0.00731** | **0.01600** | **0.02004** | **0.02177** |
| 13长沙矿冶 | **0.0482** | **0.267** | **0.777** | **1.355** | **2.998** | **4.038** |
| **0.0519** | **0.284** | **0.742** | **1.311** | **2.886** | **4.12** |
| **0.0522** | **0.275** | **0.732** | **1.368** | **2.917** | **4.088** |
| **0.0548** | **0.269** | **0.724** | **1.336** | **2.953** | **4.119** |
| **0.0496** | **0.253** | **0.751** | **1.364** | **2.974** | **4.122** |
| **0.0509** | **0.251** | **0.761** | **1.346** | **2.891** | **4.049** |
| **0.0537** | **0.253** | **0.723** | **1.382** | **2.977** | **4.087** |
| **平均值** | **0.0516** | **0.265** | **0.744** | **1.352** | **2.942** | **4.089** |
| **标准偏差** | **0.0023** | **0.013** | **0.020** | **0.023** | **0.044** | **0.035** |
| 14酒泉钢铁 | **0.0473** | **0.254** | **0.704** | **1.284** | **2.926** | **4.224** |
| **0.0459** | **0.256** | **0.713** | **1.322** | **2.942** | **4.205** |
| **0.0492** | **0.262** | **0.729** | **1.256** | **2.978** | **4.239** |
| **0.0447** | **0.236** | **0.712** | **1.297** | **2.937** | **4.196** |
| **0.0452** | **0.247** | **0.722** | **1.314** | **2.962** | **4.135** |
| **0.0486** | **0.242** | **0.705** | **1.286** | **2.916** | **4.216** |
| **0.0461** | **0.241** | **0.734** | **1.303** | **2.944** | **4.211** |
| **平均值** | **0.0467** | **0.248** | **0.717** | **1.29** | **2.94** | **4.20** |
| **标准偏差** | **0.00170** | **0.00935** | **0.0116** | **0.0218** | **0.0209** | **0.0332** |
| 15紫金铜业 | **0.0528** | **0.248** | **0.728** | **1.325** | **2.935** | **4.089** |
| **0.0539** | **0.236** | **0.701** | **1.305** | **2.897** | **4.093** |
| **0.0547** | **0.254** | **0.712** | **1.358** | **2.922** | **4.082** |
| **0.0518** | **0.241** | **0.729** | **1.326** | **2.914** | **4.101** |
| **0.0531** | **0.239** | **0.741** | **1.362** | **2.875** | **4.075** |
| **0.0528** | **0.242** | **0.732** | **1.317** | **2.935** | **4.066** |
| **0.0533** | **0.237** | **0.728** | **1.324** | **2.942** | **4.078** |
| **平均值** | **0.0532** | **0.242** | **0.724** | **1.331** | **2.917** | **4.083** |
| **标准偏差** | **0.000917** | **0.00645** | **0.0134** | **0.0211** | **0.0241** | **0.0118** |
| 16呼伦贝尔  驰宏矿业 | **0.0451** | **0.258** | **0.729** | **1.289** | **2.878** | **4.194** |
| **0.0455** | **0.256** | **0.732** | **1.291** | **2.882** | **4.164** |
| **0.0437** | **0.247** | **0.724** | **1.268** | **2.716** | **4.137** |
| **0.0405** | **0.252** | **0.712** | **1.298** | **2.920** | **4.158** |
| **0.0420** | **0.261** | **0.728** | **1.308** | **2.918** | **4.160** |
| **0.0424** | **0.266** | **0.722** | **1.316** | **2.932** | **4.129** |
| **0.0432** | **0.255** | **0.735** | **1.308** | **2.923** | **4.164** |
| **平均值** | **0.0432** | **0.256** | **0.726** | **1.297** | **2.88** | **4.158** |
| **标准偏差** | **0.00176** | **0.00613** | **0.00759** | **0.0160** | **0.0758** | **0.0210** |
| 17中金岭南  有限公司 | **0.0498** | **0.250** | **0.730** | **1.332** | **2.909** | **4.150** |
| **0.0512** | **0.253** | **0.716** | **1.347** | **2.918** | **4.128** |
| **0.0508** | **0.248** | **0.723** | **1.339** | **2.925** | **4.191** |
| **0.0520** | **0.236** | **0.719** | **1.342** | **2.942** | **4.150** |
| **0.0531** | **0.252** | **0.707** | **1.352** | **2.913** | **4.137** |
| **0.0516** | **0.241** | **0.738** | **1.326** | **2.952** | **4.178** |
| **0.0510** | **0.245** | **0.729** | **1.330** | **2.960** | **4.169** |
| **平均值** | **0.0514** | **0.246** | **0.723** | **1.334** | **2.931** | **4.158** |
| **标准偏差** | **0.00103** | **0.00619** | **0.01025** | **0.01457** | **0.02006** | **0.02265** |
| 18湖南有色  金属研究院 | **0.0492** | **0.258** | **0.753** | **1.386** | **2.973** | **4.012** |
| **0.0537** | **0.259** | **0.731** | **1.385** | **2.898** | **3.915** |
| **0.0542** | **0.254** | **0.735** | **1.421** | **2.929** | **3.987** |
| **0.0521** | **0.244** | **0.742** | **1.420** | **2.911** | **4.003** |
| **0.0518** | **0.249** | **0.747** | **1.389** | **2.914** | **3.891** |
| **0.0544** | **0.259** | **0.755** | **1.391** | **2.953** | **3.991** |
| **0.0518** | **0.259** | **0.732** | **1.447** | **2.900** | **3.886** |
| **平均值** | **0.0524** | **0.254** | **0.742** | **1.406** | **2.925** | **3.955** |
| **标准偏差** | **0.00169** | **0.00597** | **0.00987** | **0.02400** | **0.02821** | **0.05527** |

**2.2单元平均值的计算**

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | | 水平j | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| **Si** | **1** | **0.0513** | **0.244** | **0.722** | **1.327** | **2.939** | **4.159** |
| **2** | **0.051** | **0.25** | **0.73** | **1.34** | **2.92** | **4.14** |
| **3** | **0.0549** | **0.247** | **0.709** | **1.322** | **2.899** | **4.173** |
| **4** | **0.0515** | **0.267** | **0.725** | **1.301** | **2.795** | **4.009** |
| **5** | **0.0518** | **0.249** | **0.717** | **1.315** | **2.929** | **4.145** |
| **6** | **0.0502** | **0.246** | **0.727** | **1.343** | **2.967** | **4.18** |
| **7** | **0.0515** | **0.256** | **0.73** | **1.338** | **2.93** | **4.142** |
| **8** | **0.054** | **0.286** | **0.7** | **1.374** | **2.821** | **4.053** |
| **9** | **0.0526** | **0.244** | **0.721** | **1.324** | **2.911** | **4.09** |
| **10** | **0.0508** | **0.244** | **0.746** | **1.398** | **2.926** | **4.15** |
| **11** | **0.0514** | **0.252** | **0.723** | **1.346** | **2.921** | **4.135** |
| **12** | **0.0503** | **0.244** | **0.71** | **1.322** | **2.905** | **4.107** |
| **13** | **0.0516** | **0.265** | **0.744** | **1.352** | **2.942** | **4.089** |
| **14** | **0.0467** | **0.248** | **0.717** | **1.29** | **2.94** | **4.2** |
| **15** | **0.0532** | **0.242** | **0.724** | **1.331** | **2.917** | **4.083** |
| **16** | **0.0432** | **0.256** | **0.726** | **1.297** | **2.88** | **4.158** |
| **17** | **0.0514** | **0.246** | **0.723** | **1.334** | **2.931** | **4.158** |
| **18** | **0.0524** | **0.254** | **0.742** | **1.406** | **2.925** | **3.955** |

**2.3单元离散度的计算**

表3单元标准差

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | | 水平j | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Si | 1 | **0.00149** | **0.00925** | **0.01213** | **0.01977** | **0.02234** | **0.02579** |
| 2 | **0.00195** | **0.01155** | **0.02059** | **0.02372** | **0.033** | **0.03436** |
| 3 | **0.00114** | **0.00296** | **0.00503** | **0.00449** | **0.01102** | **0.03171** |
| 4 | **0.00229** | **0.00633** | **0.0153** | **0.01301** | **0.0654** | **0.06174** |
| 5 | **0.00142** | **0.00939** | **0.01226** | **0.01105** | **0.02343** | **0.02404** |
| 6 | **0.00116** | **0.00711** | **0.0128** | **0.02014** | **0.01632** | **0.0117** |
| 7 | **0.00202** | **0.0087** | **0.01475** | **0.01298** | **0.02432** | **0.02527** |
| 8 | **0.0026** | **0.014** | **0.024** | **0.014** | **0.036** | **0.044** |
| 9 | **0.0016** | **0.00871** | **0.01002** | **0.0139** | **0.01019** | **0.01309** |
| 10 | **0.0014** | **0.01** | **0.012** | **0.014** | **0.023** | **0.02** |
| 11 | **0.00128** | **0.00539** | **0.01569** | **0.02692** | **0.0149** | **0.05003** |
| 12 | **0.00184** | **0.00808** | **0.00731** | **0.016** | **0.02004** | **0.02177** |
| 13 | **0.0023** | **0.013** | **0.02** | **0.023** | **0.044** | **0.035** |
| 14 | **0.0017** | **0.00935** | **0.0116** | **0.0218** | **0.0209** | **0.0332** |
| 15 | **0.000917** | **0.00645** | **0.0134** | **0.0211** | **0.0241** | **0.0118** |
| 16 | **0.00176** | **0.00613** | **0.00759** | **0.016** | **0.0758** | **0.021** |
| 17 | **0.00103** | **0.00619** | **0.01025** | **0.01457** | **0.02006** | **0.02265** |
| 18 | **0.00169** | **0.00597** | **0.00987** | **0.02400** | **0.02821** | **0.05527** |

**2.4**一致性和离群值的检查

2.4.1柯克伦检验 2.4.2格拉布斯检验

**2.5Sr、SR、R与r的计算**

表5 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | | 水平j | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Si | sr2 | 0.0002 | 0.0057 | 0.0149 | 0.0204 | 0.0597 | 0.0810 |
| sL2 | 0.000002 | 0.000175 | 0.000105 | 0.000683 | 0.002363 | 0.002485 |
| sR2 | 0.000005 | 0.000257 | 0.000324 | 0.000983 | 0.003240 | 0.003676 |
| 总平均值 | 0.0518 | 0.2524 | 0.7217 | 1.3375 | 2.9053 | 4.1236 |
| r | 0.00494 | 0.02525 | 0.04144 | 0.04853 | 0.08295 | 0.09664 |
| R | 0.00606 | 0.04486 | 0.05043 | 0.08779 | 0.15938 | 0.16977 |