

钨铍合金化学分析方法
第 1 部分：铍含量的测定
分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（送审稿）

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司
国合通用测试评价认证股份公司

2023 年 7 月

目 录

一、工作简况	1
(一) 任务来源	1
(二) 项目背景	1
(三) 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作	2
1. 本标准起草单位及其分工	2
2. 本标准起草人员及其工作职责	3
(四) 主要工作过程	3
1. 立项阶段	3
2. 起草阶段	4
3. 征求意见阶段	5
二、标准编制原则	6
(一) 符合性	6
(二) 适用性和先进性	7
三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析	7
(一) 测定范围的修订	7
(二) 测定方法的修订	7
(三) 方法一：分光光度法	8
1. 称样量的确定	8
2. 样品溶解方法的优化	9
3. 工作曲线的优化	10
4. 精密度试验	11
5. 方法的重复性和再现性	16
6. 正确度试验	19
(四) 方法二：电感耦合等离子体原子发射光谱法	19
1. 溶样方法选择	19
2. 分析谱线的选择	20
3. 内标元素的选择	21
4. 仪器工作条件的优化	21

5.测试酸度的考察	23
6.工作曲线的绘制	24
7.共存元素干扰的考察	25
8.试液分取体积的选择	26
9.精密度试验	27
10.方法的重复性和再现性	31
11.正确度试验	35
12.方法比对	35
四、标准中涉及的专利情况	36
五、标准预期达到的社会经济效益等情况	36
(一) 项目的必要性	36
(二) 项目的可行性	37
(三) 标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的社会效益和经济效益	37
六、采用国际标准和国外先进标准的情况	37
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	37
八、重大分歧意见的处理经过和依据	38
九、标准性质的建议说明	38
十、贯彻标准的要求和措施建议	38
十一、废止现行有关标准的建议	38
十二、其他应予说明的事项	38

钨铼合金化学分析方法
第 1 部分：铼含量的测定
分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2022 年 4 月 29 日工业和信息化部发布的《关于印发 2022 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]94 号）的要求，有色金属行业标准《钨铼合金化学分析方法 第 1 部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司和中铼新材料有限公司负责起草，项目计划编号为 2022-0232T-YS，项目周期为 18 个月，完成年限为 2023 年 10 月。

（二）项目背景

钨铼合金（W-Re Alloy）是一种以钨和铼为主要化学成分的二元合金，被广泛应用于航空航天、电子信息、半导体、原子能、冶金、石油化工等领域，是制造特种灯丝、热电偶、电触点、电极、宇航飞行器挡热板、火箭喷管外围部件、锥体部件等装备或零部件的关键原材料。钨具有较高的塑性-脆性转变温度，导致加工性能较差，严重影响了其下游应用。在钨中添加一定量的铼元素，可有效提高材料的塑性和强度，大幅降低塑性—脆性转变温度，抑制碳和氧的脆化作用，使钨合金的加工性、理化和热电特性得到极大改善（俗称“铼效应”）。因此，准确测定钨铼合金中铼元素的含量，对于研究材料的理化性能、改进制备工艺、把控产品质量、以及钨铼废料回收利用等都具有十分重要的意义。

目前现行的测定钨铼合金中铼含量的分析方法标准为 YS/T 502-2006《钨铼合金中铼的测定——丁二酮肟比色法》。该标准最早于 1982 年发布（GB 3313-82），后经修订调整为有色金属行业标准。该标准规定的铼元素的测定范围为 0.5%~5%，在一定时期内、一定程度上满足了低铼含量的钨铼合金的定量分析需求。然而，随着相关高新技术产业的快速发展，对钨铼合金品种的需求也不断扩大。GB/T 29822-2013《钨铼热电偶丝及分度表》包含了 WRe20、WRe25、WRe26 三个牌号的电偶负极丝，铼的名义质量分数分别为 20%、25% 和 26%；电子行业军用标准 SJ 20745-1999《高铼钨铼合金丝规范》规定了高铼的钨铼合金

丝中铼元素的含量为 20%±0.20%。由此可见，现行的 YS/T 502-2006 已无法满足行业应用的需求，亟需进行修订：扩大测定范围，增强标准的适用性；根据测定范围和行业内普遍使用情况，增加仪器分析方法，增强标准的先进性；根据标准编写的最新要求，完善标准格式和技术内容，增加方法精密度水平，提高标准的规范性和可操作性。

（三）主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

1. 本标准起草单位及其分工

本标准在申报立项时的起草单位为国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、中铼新材料有限公司。在立项批复后，为了保证本标准的普适性、准确性和可操作性，牵头单位在行业内广泛征集参编单位。最终本标准的起草单位有 11 家，分别为国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、中铼新材料有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司。

其中，国标（北京）检验认证有限公司和国合通用测试评价认证股份公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；中铼新材料有限公司和安泰天龙钨钼科技有限公司负责制备和提供满足试验要求的统一样品；深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司为一验单位，主要负责对试验方案中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见和建议；广东省科学院工业分析检测中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司为二验单位，主要负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

本标准主编单位**国合通用测试评价认证股份公司**于 2017 年 8 月 17 日成立，注册资金 5 亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。**国标（北京）检验认证有限公司**作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构之一。公司运营管理着国家有色金属及

电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

2. 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要起草人有：高燕、陈雄飞、谢艳艳、肖娜娜、申热玲、赵兰涛、刘聪、谢磊、唐清、黄环、刘柳枝、任树贵、洪雪姣、余小慧、何慧敏、孙志远、刘书静、李娅歆、邱秋雨、李姿梦、徐青、刘凯、韩聪美、周姣连、李瑞鑫。

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1-1 所示：

表 1-1 各起草人及其工作职责

序号	起草人员姓名	工作职责
1	高燕、陈雄飞、谢艳艳、肖娜娜、徐青	试验方案制定、试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等。
2	申热玲、何慧敏、赵兰涛、孙志远、刘凯、刘聪、刘书静、韩聪美、谢磊、李娅歆、周姣连	试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。
3	唐清、邱秋雨、黄环、李姿梦	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。
4	洪雪姣、余小慧、刘瑞鑫、刘柳枝、任树贵	试验样品成分设计、选材、制备。

（四）主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司和国合通用测试评价认证股份公司联合各参编单位，组织骨干技术人员成立项目编制组，制定研究技术路线和实施方案，并组织开展该项目的试验研究与验证工作。主要工作过程经历如下阶段：

1. 立项阶段

2020 年 11 月 3 日，国标（北京）检验认证有限公司和国合通用测试评价认证股份公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了 YS/T 502-2006《钨镥合金中铈的测定——丁二酮肟比色法》标准修订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2022 年 4 月 29 日，工业和信息化部发布了《关于印发 2022 年第一批行业标准制修订

和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]94号），正式下达该标准的修订任务，标准名称为《钨铼合金化学分析方法 第1部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》，项目计划编号为2022-0232T-YS，项目周期为18个月，完成年限为2023年10月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

2. 起草阶段

2.1 任务落实

2022年8月25日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在湖北省宜昌市组织召开了《钨铼合金化学分析方法》系列标准（共3个部分）的任务落实会。会上确定了由国标（北京）检验认证有限公司和国合通用测试评价认证股份公司牵头负责《钨铼合金化学分析方法 第1部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》的起草工作，由中铼新材料有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司9家单位协助起草；明确了所采用的分析方法及其测定范围；同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

2.2 样品收集及试验研究

2022年9月~2022年11月主编单位委托中铼新材料有限公司和安泰天龙钨钼科技有限公司根据市场上钨铼合金产品的生产和应用情况，开展试验样品的成分设计、选材和制备，共制备了WRe0.5、WRe2、WRe3、WRe5、WRe25和WRe26六种牌号的钨铼合金样品。充分考虑到试验样品的代表性，经筛选，最终选择WRe0.5、WRe2、WRe5、WRe25四种牌号为本标准统一的试验样品，相关信息见表1-2所示。

表 1-2 本标准试验样品的基本信息

序号	牌号	样品编号	形态	铼的含量水平	应用方法
1	WRe0.5	1#	粉末	~0.5%	两种方法
2	WRe2	2#	粉末	~2%	两种方法
3	WRe5	3#	丝状	~5%	两种方法
4	WRe25	4#	丝状	25%~26%	ICP-OES法

2022年12月~2023年2月主编单位开展大量的系统性试验研究。其中，对于原标准中的分光光度法，优化了样品溶解条件，补充了精密度试验和正确度试验；对于新增的电感耦合等离子体原子发射光谱法，开展了样品溶解方法研究、分析谱线选择、仪器工作条件优化、测试酸度和内标元素考察、共存元素干扰情况研究等试验，以及精密度试验和正确度试验，并与分光光度法进行了比对试验，考察两种方法之间是否存在系统误差。主编单

位对试验数据进行统计和分析，形成了方法研究报告及标准文本和编制说明的讨论稿。

2.3 标准讨论会

2023年2月21日~23日全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在广东省佛山市组织召开了《钨铼合金化学分析方法》系列标准的讨论会。来自有色金属经济技术研究院有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、宝钛集团有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、有研粉末新材料（合肥）有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、昆明冶金研究院有限公司、金堆城铝业股份有限公司等30家单位的50余名代表参会。会上主编单位对《钨铼合金化学分析方法 第1部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》的项目背景、研究进展、试验过程及结果等编制说明内容进行了阐述，与会专家对标准文本进行了细致认真地审阅和讨论。

2.4 试验验证

2023年3月~4月主编单位将标准文本和研究报告随同试验样品首先发送给编制组内的5家一验单位，组织开展方法的条件试验、精密度试验和正确度试验的验证工作；主编单位根据一验单位反馈的意见和建议，优化试验步骤，并在5月间将修改完善后的标准文本和研究报告随同试验样品发送给编制组内的2家二验单位，进一步开展方法精密度的试验验证工作。主编单位收集各家验证单位返回的验证报告，汇总全部的精密度试验数据进行统计和分析，采纳各家验证报告中提出的合理性的意见和建议，优化试验步骤，修改完善标准文本和编制说明，形成征求意见稿。

3. 征求意见阶段

编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《钨铼合金化学分析方法 第1部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准征求意见稿进行意见征询。

3.1 标准预审会

2023年5月29日~31日全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在云南省大理市组织召开了《钨铼合金化学分析方法》系列标准的预审会。来自有色金属经济技术研究院有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、有研粉末新材料（合肥）有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、新疆湘润新材料科技有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公

司等单位的 40 余名代表参会。会上对《钨铼合金化学分析方法 第 1 部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》的征求意见稿和编制说明内容进行了细致认真地讨论，并提出了修改意见和建议，主要有：

- (1) 方法一中建议溶液在冷却至室温后再加入氢氧化钠溶液以分解过剩的过氧化氢；
- (2) 方法一第 3 个样品水平的再现性限较大，建议部分验证单位开展复测；
- (3) 确认用于检验两种分析方法测定结果间一致性的统计方法的计算公式是否正确。

主编单位根据上述意见和建议，完善了氢氧化钠溶液的加入方式；要求两家验证单位对第 3 个水平的样品重新开展了精密度试验，并对试验结果进行了重新统计和分析；确认了所采用的统计学方法及其计算公式的准确性，进一步完善了标准征求意见稿和编制说明。

3.2 标准在线征求意见

2023 年 5 月~7 月编制组面向国内钨铼合金的主要生产厂家、用户、科研院所和第三方检测机构广泛征求意见。共向 22 家单位发送征求意见函，收到回函的单位数为 22 个，回函并有建议或意见的单位数为 6 个，主要意见和建议为：

- (1) “4.1 原理”中“铼(IV)”价态错误，应表述为低价铼；
- (2) “4.2.1”和“5.2.1”改为“水，GB/T 6682，三级”；
- (3) “4.5.2”和“5.5.2”中增加“取其平均值”；
- (4) “4.5.4.1”建议将“若有不溶物，则不断补加过氧化氢(4.2.2)直至试料完全溶解”移到“取下，冷却至室温”前面；
- (5) “5.2.5 氩气(体积分数不小于 99.99%)”应在正文中引用；
- (6) “6 试验报告”中增加“——使用的方法”。
- (7) 附录 A 表 A.1 和表 A.2 中“ ω_{Re} ”删除下标。

编制组将上述意见纳入到《标准征求意见稿意见征求汇总处理表》中，并在认真讨论后对标准征求意见稿进行了修改，于 2023 年 7 月中旬形成了《钨铼合金化学分析方法 第 1 部分：铼含量的测定 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》的送审稿。

二、标准编制原则

(一) 符合性

标准格式严格按照 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：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再

现性限的计算。

（二）适用性和先进性

本标准是对 YS/T 502-2006《钨铼合金中铼的测定——丁二酮肟比色法》的修订起草。在充分调研国内外钨铼合金相关产品标准及行业内钨铼合金分析检测实际需求的基础上，对原标准的测定范围、测定方法、试验操作的技术细节、精密度数据、文字描述进行修改或补充，进一步规范了钨铼合金中铼含量的分析方法，同时又体现了行业内对钨铼合金化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用性。主要修订内容如下：

（1）拓展铼的测定范围：根据国内外现行的钨铼合金产品标准，将铼的测定范围由“0.5%~5%”修订为“0.50%~28.00%”，覆盖了行业内现行生产和应用的全部钨铼合金产品，拓展了标准的适用面。

（2）新增分析测试方法：在保留原标准分光光度法的基础上，新增了在行业内广泛应用的先进仪器分析方法，即方法二“电感耦合等离子体原子发射光谱法”，满足了铼含量>5%的钨铼合金产品的准确、快速分析，提高了标准的适用性和先进性。

（3）补充精密度数据：对多家实验室的测定结果进行科学统计分析，计算出两种分析方法的重复性限和再现性限，提高了标准的可操作性。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）测定范围的修订

目前国内外现行的钨铼合金产品标准中，GB/T 4184-2021《钨铼合金丝》包含了 W-1Re、W-3Re、W-5Re 三种牌号，铼的含量范围分别规定为 1.00%±0.10%、3.00%±0.15%、5.00%±0.30%；GB/T 29822-2013《钨铼热电偶丝及分度表》包含了 WRe3、WRe5、WRe20、WRe25、WRe26 五种牌号，铼的含量范围分别规定为 3%、5%、20%、25%和 26%；电子行业军用标准 SJ 20745-1999《高铼钨铼合金丝规范》规定铼的含量为 20%±0.10%；美国 ASTM F73-1996(2017)《Standard Specification for Tungsten-Rhenium Alloy Wire for Electron Devices and Lamps》规定铼的含量范围为 2.5%~3.5%。根据上述产品标准的规定，结合相关行业内钨铼合金生产、贸易及检测的实际情况，最终确定将铼的测定范围由原标准 YS/T 502-2006 中的 0.5%~5%修订为 0.50%~28.00%（见表 3.1-1），这样既能完全覆盖所有的钨铼合金品种，同时又考虑到了今后可能研发出来的新型钨铼合金产品。

（二）测定方法的修订

铼元素的测定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和重量法。

重量法通常以四苯砷氯酸盐等有机分子为配体，与六价铼形成沉淀，该方法受干扰小、准确度高，特别适用于高铼含量的样品，如铼酸铵、高铼酸、铼酸钾中铼含量的测定。然而，四苯砷氯酸盐等有机配体价格昂贵、不易获得，若作为标准分析方法不易普及推广。分光光度法，包括丁二酮肟分光光度法和硫氰酸盐分光光度法，适用于低含量铼的测定，原标准 YS/T 502-2006 即采用丁二酮肟分光光度法测定钨铼合金中 0.5%~5% 的铼含量。然而，根据实际调研情况，目前钨铼合金中铼含量已达到 26% 左右，显然该含量水平不适合采用分光光度法进行分析。电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES 法）是一种快速、准确的分析方法，具有操作简便、灵敏度高、线性范围宽、可多元素同时测定等优点，可用于金属及合金中从微量到常量元素的定量分析。由主编单位牵头起草的 YS/T 1563.1-2022 《钨铼合金化学分析方法 第 1 部分：铼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，即采用 ICP-OES 法测定钨铼合金中质量分数 5.00%~50.00% 的铼含量，方法精密度和正确度均较好。因此，为了拓展原标准的适用性，在保留分光光度法的基础上，增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法，以满足钨铼合金中质量分数大于 5% 的铼含量的测定（见表 3.1-1）。

表 3.1-1 测定方法和测定范围的修订

修订阶段	测定方法	测定范围 %
修订前	分光光度法	0.5~5
修订后	分光光度法 电感耦合等离子体原子发射光谱法	0.50~5.00 0.50~28.00

（三）方法一：分光光度法

1. 称样量的确定

原标准中关于称样量（试料量）的描述为“称取处理好的试样 0.2500 g（含铼 3% 以上称 0.15 g 或 0.2 g）”。然而工作曲线最高点的铼含量（质量）为 500 μg，没有完全覆盖铼的部分测定范围，例如当铼含量为 3% 时，按称样量 0.2500 g 计算，最终测试溶液中铼的含量为 750 μg，超出了工作曲线的最高点。因此，为了提高标准的可操作性以及分析结果的准确性，主编单位对称样量及试液分取体积进行了修订，即统一称样量为 0.20 g，当铼的质量分数 > 2.00%~5.00% 时，分取试液体积修订为“5.00 mL”，见表 3.1-2 所示。

表 3.1-2 试料量及分取试液体积的修订

修订阶段	铼的质量分数 %	试料量 g	分取试液体积 mL
修订前	0.50~3.00	0.2500	10.00
	>3.00~5.00	0.15 或 0.2	10.00
修订后	0.50~2.00	0.20	10.00
	>2.00~5.00	0.20	5.00

7家验证单位认可上述“试料量”及相应“分取试液体积”的试验条件的修订。

2. 样品溶解方法的优化

2.1 溶样前的样品处理步骤

对于丝状样品，通常表面会有一层石墨层或氧化层，需要进行必要的表面处理，以便加速样品溶解。原标准中关于丝状样品的前处理方法和步骤有明确描述，即“把钨铼合金丝放入30%的碳酸钠溶液中，加热去除表面石墨层使其表面光亮，用定性滤纸擦净，以水洗净，用乙醇脱水”。修订后的标准仍然保留该前处理步骤。

2.2 溶样时加热温度的控制

原标准中关于样品溶解方法和步骤的描述为“加水和过氧化氢各10 mL，低温加热溶解，溶解完全后取下冷却”，同时在备注中提出“如10 mL过氧化氢不够，可补加至溶解完全为止”。编制组在试验过程中发现，对于粉末状样品，加入水和过氧化氢各10 mL后，溶解速率较快且溶解完全，然而对于丝状样品，即使在用碳酸钠溶液处理表面后，再加入过氧化氢，溶解速率依然较慢，因此需要控制加热温度。

称取0.20 g的WRe5丝状样品于100 mL烧杯中，加入10 mL过氧化氢，盖上表面皿，分别置于不同温度的电热板上加热，观察样品溶解情况，见表3.1-3所示。

表 3.1-3 不同加热温度对 WRe5 样品溶解的影响

序号	加热温度 °C	试验现象	备注
1	110	溶解缓慢、最终溶解完全	/
2	120	溶解相对较快、最终溶解完全	/
3	130	反应剧烈、溶解不完全	需不断补加过氧化氢
4	140	反应剧烈、溶解不完全	需不断补加过氧化氢
5	150	反应剧烈、溶解不完全	需不断补加过氧化氢

从上表结果可以看出，样品溶解速率随加热温度升高而加快，同时过氧化氢自分解速率也会加快，当加热温度达到130 °C及以上时，10 mL过氧化氢已无法将0.20 g WRe5丝状样品溶解完全，需要不断补加过氧化氢直至样品完全溶解。因此，本方法选择的加热温度为110 °C~120 °C。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与主编单位基本一致。

2.3 氢氧化钠溶液的加入方式

原标准中没有详细描述氢氧化钠的加入方式，然而在验证过程中部分验证单位反馈试

料溶液停止加热并取下稍冷后，立刻加入氢氧化钠溶液会反应剧烈，容易导致试料溶液溢出。为防止此现象的发生，主编单位优化了氢氧化钠溶液的加入方式，即溶液停止加热后，取下并冷却至室温，然后“缓慢”加入氢氧化钠溶液并轻轻摇匀。

2.4 过氧化氢分解的试验步骤及分解完全的终点判定

原标准中关于分解过剩过氧化氢的试验步骤的描述为“加入 10%氢氧化钠 5 mL，分解过剩的过氧化氢，待黄色消失后，低温加热微沸，取下冷却”。过氧化氢的分解产物一般为 H_2O 和 O_2 ，分解过程中溶液会出现大量的小气泡，因此，优化后的试验步骤采用小气泡消失作为判断过氧化氢是否分解完全的标志。

综上，修订后样品溶解步骤为“将试料置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 过氧化氢，盖上杯盖，置于 110 °C~120 °C 电热板上加热至完全溶解，取下，冷却至室温。若有不溶物，则不断补加过氧化氢直至试料完全溶解。缓慢加入 5 mL 氢氧化钠溶液，轻轻摇匀，继续加热至微沸且小气泡消失，取下，冷却至室温”。

3. 工作曲线的优化

原标准中关于工作曲线绘制的描述为“于 6 只 100 mL 容量瓶中，分别加入钨标准溶液 5 mL，铈标准溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL，以水分别稀释至 10 mL”，即系列标准溶液中铈的含量（质量）分别为 0 μg 、100 μg 、200 μg 、300 μg 、400 μg 和 500 μg 。为了能够让工作曲线覆盖标准的全部测定范围，针对修订后的称样量和分取试液体积，增加一个铈含量为 600 μg 的标准点，绘制的工作曲线见图 3.1-1 所示。

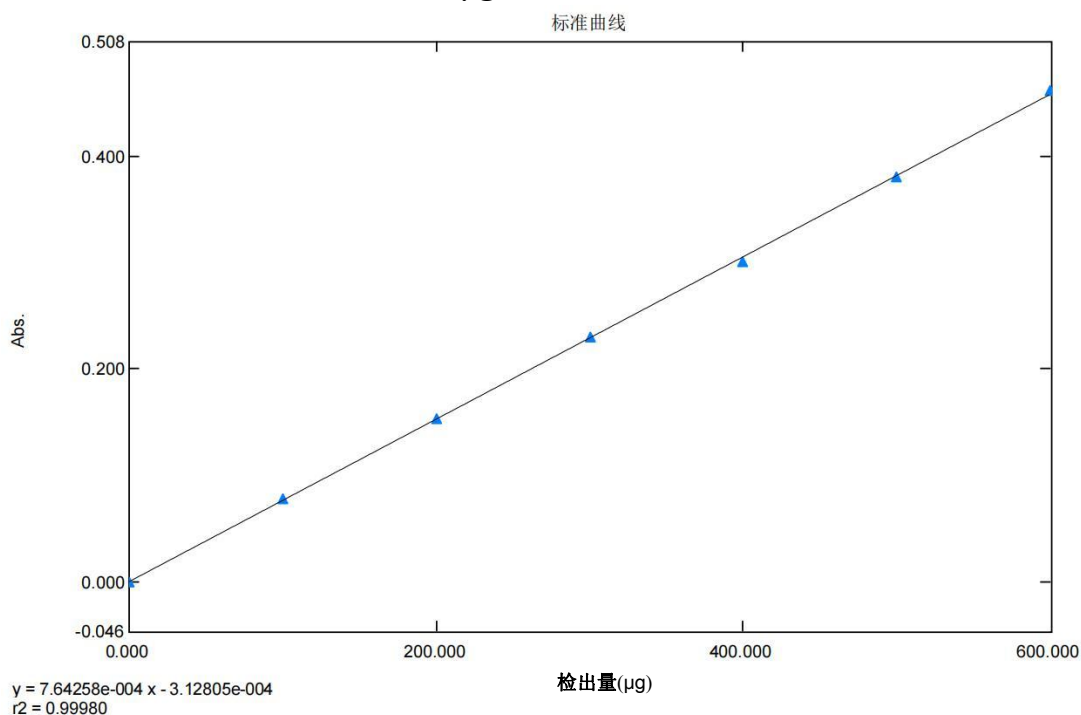


图 3.1-1 优化后的分光光度法的工作曲线

从图 3.1-1 可以看出，工作曲线的线性相关系数 $r > 0.999$ ，线性良好，满足检测要求。

为了进一步优化工作曲线的绘制、简便操作，编制组考察了钨基体对铈测定结果的影响。以 100 μg 和 600 μg 铈标准溶液为研究对象，分别加入 0 mg、10 mg、20 mg、30 mg 的钨标准溶液（5 mg/mL），按选定的试验步骤进行显色，考察不同含量的钨对铈吸光度的干扰情况，结果见表 3.1-4 所示。

表 3.1-4 钨基体对铈测定结果的影响

序号	铈含量 μg	加入钨量 mg	吸光度	测得铈量 μg	回收率 %
1	100	0	0.078	100.77	100.8
2	100	10	0.080	103.36	103.4
3	100	20	0.079	103.31	103.3
4	100	30	0.079	102.06	102.1
5	600	0	0.459	600.45	100.1
6	600	10	0.466	609.61	101.6
7	600	20	0.462	604.47	100.7
8	600	30	0.465	609.44	101.6

从上表结果可以看出，钨基体对铈的显色反应的干扰影响可以忽略，因此在配制系列标准溶液时可不必加入“钨标准溶液 5 mL”。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的工作曲线线性相关系数均大于 0.999（见表 3.1-5），且通过试验均发现钨基体对铈的吸光度的测定几乎没有影响，与主编单位的试验现象和结论一致。

表 3.1-5 各验证单位工作曲线的线性相关系数

单位简称	工作曲线线性相关系数
中金岭南	0.9999
国合青岛	0.99954
北矿检测	0.9998
郴州质检所	0.99994
铜陵有色	0.9994

4. 精密度试验

4.1 主编单位的精密度试验

按照选定的试验方法对 1#、2#、3#钨铈合金样品分别进行 9 次独立测定，测定结果见表 3.1-6 所示。

表 3.1-6 分光光度法的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果		
	%		
	1#	2#	3#
1	0.529	2.076	4.970
2	0.510	2.051	5.039
3	0.519	2.131	5.104
4	0.516	2.054	5.127
5	0.527	2.142	4.971
6	0.514	2.134	4.928
7	0.508	2.062	4.964
8	0.523	2.157	4.933
9	0.528	2.047	4.948
平均值/%	0.519	2.095	4.998
s/%	0.0079	0.046	0.074
RSD (n=9) /%	1.53	2.20	1.49
G_n	1.228	1.379	1.739
G_1	1.439	1.063	0.948
$\lambda (0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda (0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

从上表结果可以看出，3 个水平的钨铼合金样品测定结果的 RSD 为 1.49%~2.20%，方法精密度满足定量分析的要求。

采用格拉布斯 (Grubbs) 法对上述精密度数据进行离群值检验，按照下式计算该组数据中最大值和最小值的 Grubbs 统计量：

$$G_n = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s}$$

当统计量 G_n 或 G_1 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值时，则判定为正确值；当 G_n 或 G_1 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 G_n 或 G_1 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除或结合分析方法的精密度做进一步技术分析。

从上表 Grubbs 检验结果可以看出，3 个样品水平的测定结果中均无离群值。

4.2 各验证单位的精密度试验

7 家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 9 次，结果见表 3.1-7~表 3.1-13 所示。

表 3.1-7 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果		
	%		
	1#	2#	3#
1	0.510	2.044	5.026
2	0.512	2.059	5.040
3	0.514	2.065	5.058
4	0.516	2.073	5.062
5	0.518	2.084	5.065
6	0.520	2.088	5.072
7	0.521	2.093	5.079
8	0.521	2.104	5.090
9	0.523	2.110	5.108
平均值/%	0.517	2.080	5.067
s/%	0.0045	0.022	0.025
G_n	1.286	1.388	1.670
G_1	1.607	1.666	1.644
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-8 国合通用（青岛）测试评价有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果		
	%		
	1#	2#	3#
1	0.537	2.048	4.981
2	0.519	2.068	5.046
3	0.522	2.101	5.158
4	0.523	2.039	5.072
5	0.512	2.047	5.067
6	0.527	2.037	4.980
7	0.513	2.056	4.969
8	0.515	2.054	5.091
9	0.518	2.070	4.890
平均值/%	0.521	2.058	5.028
s/%	0.0079	0.020	0.080
G_n	2.087	2.183	1.615
G_1	1.107	1.050	1.720
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-9 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果		
	%		
	1#	2#	3#
1	0.510	2.053	5.117
2	0.524	2.162	5.160
3	0.513	2.133	5.127
4	0.509	2.148	5.146

样品编号 测定次数	试验结果 %		
	1#	2#	3#
5	0.517	2.047	5.112
6	0.524	2.165	4.998
7	0.505	2.068	5.202
8	0.521	2.145	5.169
9	0.519	2.151	5.096
平均值/%	0.516	2.119	5.125
s/%	0.0069	0.049	0.058
G_n	1.197	0.946	1.328
G_1	1.569	1.486	2.201
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-10 郴州市产商品质量监督检验所的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %		
	1#	2#	3#
1	0.450	1.988	4.973
2	0.477	1.982	4.896
3	0.470	2.024	5.035
4	0.464	2.032	5.017
5	0.478	2.000	4.985
6	0.459	1.994	4.892
7	0.462	1.963	4.967
8	0.491	1.983	4.878
9	0.470	1.979	5.011
平均值/%	0.469	1.994	4.962
s/%	0.012	0.022	0.059
G_n	1.822	1.733	1.247
G_1	1.574	1.405	1.419
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-11 铜陵有色金属集团股份有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %		
	1#	2#	3#
1	0.515	2.035	5.152
2	0.505	2.013	5.032
3	0.495	2.097	5.133
4	0.503	2.112	5.098
5	0.512	2.027	5.109
6	0.516	2.135	5.078
7	0.509	2.110	5.064
8	0.499	2.093	5.113
9	0.493	2.055	5.127

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %		
	1#	2#	3#
平均值/%	0.505	2.075	5.101
s/%	0.0085	0.044	0.037
G_n	1.277	1.374	1.373
G_1	1.449	1.430	1.837
$\lambda (0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda (0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-12 广东省科学院工业分析检测中心的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %		
	1#	2#	3#
1	0.525	2.050	5.026
2	0.518	2.102	5.014
3	0.530	2.058	4.986
4	0.510	2.128	5.026
5	0.520	2.087	5.062
6	0.514	2.139	4.978
7	0.519	2.072	5.021
8	0.515	2.106	5.042
9	0.526	2.092	5.030
平均值/%	0.520	2.093	5.021
s/%	0.0064	0.030	0.026
G_n	1.619	1.551	1.599
G_1	1.514	1.428	1.642
$\lambda (0.05,9)$	2.215	2.215	2.215
$\lambda (0.01,9)$	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.1-13 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %		
	1#	2#	3#
1	0.508	2.051	5.076
2	0.514	2.102	4.884
3	0.520	2.030	5.033
4	0.504	2.065	4.925
5	0.510	2.019	5.059
6	0.507	2.055	4.981
7	0.516	2.040	4.927
8	0.518	2.101	4.948
9	0.504	2.094	4.906
平均值/%	0.511	2.062	4.971
s/%	0.0060	0.031	0.070
G_n	1.464	1.295	1.502
G_1	0.711 ^a	1.384	1.245
$\lambda (0.05,9)$	0.1492 ^a	2.215	2.215

测定次数	样品编号	试验结果 %		
		1#	2#	3#
	$\lambda(0.01,9)$	0.0851 ^a	2.387	2.387
	判定结果	无离群值	无离群值	无离群值

a 在两个离群观测值情形下计算出的统计值及相应的临界值（参见 GB/T 6379.2-2004 的 7.3.4.2）。

各验证单位 3 个样品水平的精密度试验数据均无离群值。

5. 方法的重复性和再现性

5.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单次测定值，计算新数据组的总平均值 \bar{x} 和单次测量标准偏差 s ；采用格拉布斯 (*Grubbs*) 法对每个样品水平进行离群值检验，结果见表 3.1-14 所示。

表 3.1-14 组间格拉布斯 (*Grubbs*) 离群值检验结果

样品编号 单位编号	1# %	2# %	3# %
1	0.519	2.095	4.998
2	0.517	2.080	5.067
3	0.521	2.058	5.028
4	0.516	2.119	5.125
5	0.469*	1.994	4.962
6	0.505	2.075	5.101
7	0.520	2.093	5.021
8	0.511	2.062	4.971
总平均值 \bar{x}	0.510	2.072	5.034
标准偏差 s	0.017	0.037	0.059
G_n	0.632	1.271	1.536
G_1	2.362	2.102	1.219
$\lambda(0.05,8)$	2.126	2.126	2.126
$\lambda(0.01,8)$	2.274	2.274	2.274
判定结果	有离群值	无离群值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。

从上表结果可以看出，1#样品 5 号实验室的平均值为离群值，应剔除；其余 2 个样品水平均无离群值。

将 1#样品剔除离群值后的数据再次进行 *Grubbs* 检验，结果见表 3.1-15 所示。

表 3.1-15 1#样品第二次组间格拉布斯 (*Grubbs*) 离群值检验结果

样品编号 单位编号	1# %
1	0.519
2	0.517

单位编号 \ 样品编号	1# %
3	0.521
4	0.516
5	/
6	0.505
7	0.520
8	0.511
总平均值 \bar{x}	0.516
标准偏差 s	0.0056
G_n	0.913
G_1	1.863
$\lambda(0.05,7)$	2.020
$\lambda(0.01,7)$	2.139
判定结果	无离群值

从上表结果可知，1#样品中已无离群值。

5.2 等精度检验

采用科克伦 (Cochran) 法对每个样品水平剔除离群值后的测试数据进行等精度检验，结果见表 3.1-16 所示。将一个数据组中的最大方差与该数据组的方差和进行比较，按照下式计算统计量 C_{\max} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

根据所取显著性水平 α 、数据组数 m 和重复测定次数 n ，查得 Cochran 临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量 C_{\max} 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为正确值；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

3.1-16 科克伦 (Cochran) 等精度检验结果

样品编号 \ 单位编号	1#			2#			3#		
	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n
1	0.0079	0.000063	9	0.045	0.0021	9	0.074	0.0055	9
2	0.0045	0.000021	9	0.022	0.00047	9	0.025	0.00062	9
3	0.0079	0.000063	9	0.020	0.00040	9	0.080	0.0065	9
4	0.0069	0.000048	9	0.049	0.0024	9	0.058	0.0034	9
5	/	/	/	0.022	0.00049	9	0.059	0.0035	9
6	0.0085	0.000073	9	0.044	0.0019	9	0.037	0.0014	9
7	0.0064	0.000041	9	0.030	0.00090	9	0.026	0.00068	9
8	0.0060	0.000036	9	0.031	0.00097	9	0.070	0.0049	9
s_{\max}	0.0085			0.049			0.080		
s_{\max}^2	0.000073			0.0024			0.0065		

样品编号 单位编号	1#			2#			3#		
	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	0.00035			0.0097			0.027		
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.2116			0.2492			0.2455		
$C(\alpha, m, n)$	$C(0.05, 7, 9)=0.3348$ $C(0.01, 7, 9)=0.3911$			$C(0.05, 8, 9)=0.3043$ $C(0.01, 8, 9)=0.3522$			$C(0.05, 8, 9)=0.3043$ $C(0.01, 8, 9)=0.3522$		
判定结果	无离群值			无离群值			无离群值		

从上表结果可以看出，3个样品水平中各实验室的测试结果均等精度。

5.3 重复性限和再现性限的计算

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求对剔除离群值后的每个样品水平的测试数据进行统计，计算方法的重复性限和再现性限，结果见表 3.1-17 所示。

表 3.1-17 分光光度法的重复性限和再现性限计算结果

样品编号 单位编号	1#			2#			3#		
	平均值 %	s_i %	s_i^2 %	平均值 %	s_i %	s_i^2 %	平均值 %	s_i %	s_i^2 %
1	0.519	0.0079	0.000063	2.095	0.045	0.0021	4.998	0.074	0.0055
2	0.517	0.0045	0.000021	2.080	0.022	0.00047	5.067	0.025	0.00062
3	0.521	0.0079	0.000063	2.058	0.020	0.00040	5.028	0.080	0.0065
4	0.516	0.0069	0.000048	2.119	0.049	0.0024	5.125	0.058	0.0034
5	/	/	/	1.994	0.022	0.00049	4.962	0.059	0.0035
6	0.505	0.0085	0.000073	2.075	0.044	0.0019	5.101	0.037	0.0014
7	0.520	0.0064	0.000041	2.093	0.030	0.00090	5.021	0.026	0.00068
8	0.511	0.0060	0.000036	2.062	0.031	0.00097	4.971	0.070	0.0049
总平均值 $\bar{x} / \%$	0.516			2.072			5.034		
重复性方差 s_r^2	0.000049			0.0013			0.0033		
重复性标准 偏差 s_r	0.0070			0.035			0.058		
重复性限 r	0.020			0.10			0.17		
实验室间方 差 s_L^2	0.00003			0.0013			0.0032		
再现性方差 s_R^2	0.0001			0.0026			0.0065		
再现性标准 偏差 s_R	0.01			0.052			0.081		
再现性限 R	0.029			0.15			0.23		

本方法 3 个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性限和再现性限进行汇总，见表 3.1-18 所示。

表 3.1-18 各样品水平的平均值、重复性限 (r) 和再现性限 (R)

$w_{Re}/\%$	0.52	2.07	5.03
r	0.02	0.10	0.17
R	0.03	0.15	0.23

6. 正确度试验

采用加标回收试验考察本方法的正确度：向 1#、2#、3#钨铼合金样品中分别加入不同量的铼标准溶液（1 mg/mL），按照选定的试验方法进行测定，结果见表 3.1-19 所示。

表 3.1-19 加标回收试验结果

样品编号	样品中含铼量 μg	加入铼量 μg	测得铼量 μg	回收率 %
1#	1056	500	1566	102.0
	1069	1000	2088	101.9
	1070	2000	3082	100.6
2#	4230	2000	6213	99.15
	4282	4000	8349	101.7
	4320	8000	12184	98.30
3#	10114	5000	15140	100.5
	10208	10000	20109	99.01

从上表结果可以看出，加标回收率为 98.30%~102.0%，表明本方法的正确度较好。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司按照要求分别开展了方法的正确度试验（加标回收试验），加标回收率为 98.2%~103.0%，见表 3.1-20 所示，进一步验证了本方法测试结果的正确性。

表 3.1-20 各验证单位的加标回收率

单位简称	加标回收率 %		
	1#	2#	3#
中金岭南	100.2、101.3、100.8	100.6、99.5、99.7	98.7、99.8
国合青岛	102.6、101.8、103.0	102.8、103.0、102.8	100.7、100.6
北矿检测	98.2、101.5、102.2	102.4、100.9、102.3	100.3、101.9
郴州质检所	102.0、102.0、100.0	99.75、99.83、100.3	100.3、99.87
铜陵有色	102.8、99.5、101.7	101.5、100.6、99.2	98.6、101.0

（四）方法二：电感耦合等离子体原子发射光谱法

1. 溶样方法选择

分别称取 0.10 g 1#和 4#钨铼合金样品，考察不同的溶样方法对样品的溶解效果，结果见表 3.2-1 所示。

表 3.2-1 不同溶样方法对 1#和 4#样品的溶解情况

序号	加入量	试验现象/结果	
		1#	4#
1	5 mL 硝酸	溶解不完全	溶解不完全
2	5 mL 过氧化氢	溶解快速且能溶解完全	溶解缓慢、溶解不完全
3	10 mL 过氧化氢	溶解快速且能溶解完全	溶解缓慢、溶解不完全
4	5 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸	溶解快速且能溶解完全	溶解较快且能溶解完全

从上表结果可以看出，粉状样品在过氧化氢和硝酸+氢氟酸混酸中溶解速率较快，且均能溶解完全，而丝状样品在过氧化氢中溶解非常缓慢。因此，本方法采用硝酸+氢氟酸混酸溶解样品。

进一步考察不同氢氟酸使用量对 1#和 4#样品的溶解情况，结果见表 3.2-2 所示。

表 3.2-2 溶样试验及结果

序号	混酸加入量	试验现象/结果	
		1#	4#
1	5 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸	溶解快速且能溶解完全	溶解较快且能溶解完全
2	5 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸	溶解快速且能溶解完全	溶解快速且能溶解完全
3	5 mL 硝酸+5 mL 氢氟酸	溶解快速且能溶解完全	溶解快速且能溶解完全

综合考虑溶样速度、控制测试酸度等因素，本方法采用 5 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸混合酸溶解样品。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与主编单位基本一致。

2. 分析谱线的选择

分析谱线的选择通常以发射强度高、光谱干扰小为原则。根据所使用的 ICP-OES 谱线库推荐的镱元素分析谱线，分别考察 Re 221.426 nm、227.525 nm、202.366 nm、197.321 nm、189.836 nm、204.908 nm、211.224 nm 处的信背比、光谱干扰情况及工作曲线线性，**最终选择 221.426 nm 作为本方法镱元素的分析谱线。**

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，一致采用 221.426 nm 作为本方法镱元素的谱线。另外，充分考虑不同品牌或型号的仪器其性能上的差异，各实验室可根据各自仪器的实际情况，选择其他合适的分析谱线。

3. 内标元素的选择

以 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 镱标准溶液为研究对象，以 Rh、Bi、In 为内标元素，分别考察不同内标元素对镱元素测定信号稳定性的影响，即在单一内标元素（10 $\mu\text{g/mL}$ ）存在下，分别对 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 镱标准溶液连续 6 次，计算测定结果的相对标准偏差（RSD），见表 3.2-3 所示。

表 3.2-3 不同内标元素对镱标准溶液的工作曲线的影响

镱标准溶液浓度	测定结果 RSD ($n=6$) %			
	无内标	Bi	In	Rh
2.00 $\mu\text{g/mL}$	0.34	0.26	0.51	0.64
50.00 $\mu\text{g/mL}$	0.57	0.34	0.51	0.56

从上表结果可以看出，加入内标元素对测定结果稳定性的提升作用并不明显。因此，本方法选择不加入内标元素。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与主编单位一致。

4. 仪器工作条件的优化

以 0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、20.00 $\mu\text{g/mL}$ 、50.00 $\mu\text{g/mL}$ 镱标准溶液为研究对象，分别考察仪器发射功率、蠕动泵速率、雾化气流速、辅助气流速对镱元素发射强度的影响，最终确定仪器最佳的工作参数。

4.1 发射功率的考察

固定蠕动泵速率 45 rpm、雾化气流速 0.6 L/min、辅助气流速 0.5 L/min、冷却气流速 12.5 L/min，改变仪器发射功率，考察不同发射功率对镱发射强度的影响，见表 3.2-4 所示。

表 3.2-4 不同发射功率对镱发射强度的影响

镱标准溶液浓度 $\mu\text{g/mL}$	发射功率 kW							
	1.10		1.15		1.20		1.25	
	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD
2.00	2162	0.4%	2183	0.4%	2173	0.2%	2099	0.2%
20.00	21123	0.5%	22095	0.3%	21960	0.6%	21879	0.6%
50.00	52490	0.6%	54606	0.4%	52666	0.5%	52246	0.5%

注：RSD 为三次重复测量结果的相对标准偏差。

从上表结果可以看出，随着发射功率的增大，镱的发射强度先增大后减小，在 1.15 kW 时达到最大。因此，本方法选择仪器发射功率为 1.15 kW。

4.2 蠕动泵速率的考察

固定仪器发射功率 1.15 kW、雾化气流速 0.6 L/min、辅助气流速 0.5 L/min、冷却气流速 12.5 L/min，改变蠕动泵速率，考察不同泵速对铯发射强度的影响，见表 3.2-5 所示。

表 3.2-5 不同蠕动泵速率对铯发射强度的影响

铯标准溶液浓度 μg/mL	蠕动泵速率 rpm							
	40		45		50		55	
	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD
2.00	2161	0.3%	2183	0.4%	2127	0.2%	2116	0.6%
20.00	21067	0.5%	22095	0.3%	21743	0.5%	21457	0.7%
50.00	52113	0.6%	54606	0.4%	53664	0.3%	53566	0.3%

注：RSD 为三次重复测量结果的相对标准偏差。

从上表结果可以看出，随着蠕动泵速率的增大，铯的发射强度先增大后减小，在 45 rpm 时达到最大。因此，本方法选择仪器蠕动泵速率为 45 rpm。

4.3 雾化气流速的考察

固定仪器发射功率 1.15 kW、蠕动泵速率 45 rpm、辅助气流速 0.5 L/min、冷却气流速 12.5 L/min，改变雾化气流速，考察不同雾化气流速对铯发射强度的影响，见表 3.2-6 所示。

表 3.2-6 不同雾化气流速对铯发射强度的影响

铯标准溶液浓度 μg/mL	雾化气流速 L/min							
	0.5		0.6		0.7		0.8	
	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD
2.00	2172	0.6%	2183	0.4%	2147	0.4%	2088	0.4%
20.00	21301	0.3%	22095	0.3%	21764	0.4%	21355	0.5%
50.00	52744	0.3%	54606	0.4%	53395	0.2%	52985	0.2%

注：RSD 为三次重复测量结果的相对标准偏差。

从上表结果可以看出，随着雾化气流速的增大，铯的发射强度先增大后减小，在 0.6 L/min 时达到最大。因此，本方法选择仪器雾化气流速为 0.6 L/min。

4.4 辅助气流速的选择

固定仪器发射功率 1.15 kW、蠕动泵速率 45 rpm、雾化气流速 0.6 L/min、冷却气流速 12.5 L/min，改变辅助气流速，考察不同辅助气流速对铯发射强度的影响，见表 3.2-7 所示。

表 3.2-7 不同辅助气流速对铯发射强度的影响

铯标准溶液浓度 μg/mL	辅助气流速 L/min							
	0.4		0.5		0.6		0.7	
	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD
2.00	2142	0.5%	2183	0.4%	2133	0.8%	2111	0.8%
20.00	21077	0.3%	22095	0.3%	21544	0.1%	21529	0.1%
50.00	52300	0.2%	54606	0.4%	52323	0.9%	53265	0.9%

注：RSD 为三次重复测量结果的相对标准偏差。

从上表结果可以看出，随着辅助气流速的增大，铯的发射强度先增大后减小，在 0.5 L/min 时达到最大。因此，本方法选择仪器辅助气流速为 0.5 L/min。

4.5 冷却气流速的选择

固定仪器发射功率 1.15 kW、蠕动泵速率 45 rpm、雾化气流速 0.6 L/min、辅助气流速 0.5 L/min，改变冷却气流速，考察不同冷却气流速对铯发射强度的影响，结果见表 3.2-8 所示。

表 3.2-8 不同冷却气流速对铯发射强度的影响

铯标准溶液浓度 μg/mL	冷却气流速 L/min							
	11.0		11.5		12.5		13.0	
	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD	强度	RSD
2.00	2153	0.4%	2145	0.1%	2183	0.4%	2125	0.6%
20.00	21110	0.4%	21720	0.5%	22095	0.3%	21731	0.5%
50.00	53226	0.1%	52401	0.2%	54606	0.4%	53630	0.2%

注：RSD 为三次重复测量结果的相对标准偏差。

从上表结果可以看出，随着冷却气流速的增大，铯的发射强度先增大后减小，在 12.5 L/min 时达到最大。因此，本方法选择仪器冷却气流速为 12.5 L/min。

综合上述试验结果，最终确定了本方法的最佳仪器工作条件，见表 3.2-9 所示。

表 3.2-9 选定的仪器最佳工作条件

发射功率 kW	蠕动泵速率 rpm	雾化气流速 L/min	辅助气流速 L/min	冷却气流速 L/min
1.15	45	0.6	0.5	12.5

由于不同品牌或型号的仪器，其性能和状态具有一定差异。因此，所选择的仪器最佳工作条件也不尽相同。各验证单位在验证过程中，根据各自仪器的实际情况，分别考察并确定了各自仪器最佳的工作条件。

5. 测试酸度的考察

以 2.00 μg/mL 和 50.00 μg/mL 的铯标准溶液为研究对象，分别加入不同量的硝酸和氢氟酸，按选定的仪器工作条件进行测定，考察不同酸度对铯 221.462 nm 处发射强度的影响，结果见表 3.2-10 所示。

表 3.2-10 酸度对铯测试结果的影响

加入酸量（酸度）	铯标准溶液浓度 μg/mL			
	2.00 μg/mL	回收率 %	50.00 μg/mL	回收率 %
0	2.000	100.0	50.861	101.7
1 mL 硝酸（1%）	2.005	100.3	50.390	100.8
2 mL 硝酸（2%）	2.023	101.2	49.864	99.73
5 mL 硝酸（5%）	2.000	100.0	50.050	100.1

加入酸量（酸度）	铼标准溶液浓度 μg/mL			
	2.00 μg/mL	回收率 %	50.00 μg/mL	回收率 %
8 mL 硝酸（8%）	1.982	99.10	50.903	101.8
10 mL 硝酸（10%）	1.979	98.95	50.598	101.2
5 mL 硝酸+1 mL 氢氟酸（6%）	1.993	99.65	50.589	101.2
5 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸（7%）	1.996	99.80	50.031	100.1

从上表结果可以看出，当硝酸浓度从 0% 增加到 10% 时，溶液中铼的测定值变化在允许误差范围内，即使在硝酸+氢氟酸混合酸介质中，铼测定值的变化依然可以忽略，表明本方法铼的发射强度不受测试溶液的酸度的影响。因此，本方法选择 5% 硝酸作为测试溶液的介质及酸度。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与主编单位一致。

6. 工作曲线的绘制

移取 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 铼标准贮存溶液（1 mg/mL）于 8 个 100 mL 塑料容量瓶中，加入 5 mL 硝酸，用水稀释至刻度，混匀。在选定的仪器工作条件下于 221.426 nm 处测定系列标准溶液中铼的发射强度，以铼的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标绘制工作曲线，见图 3.2-1 所示。

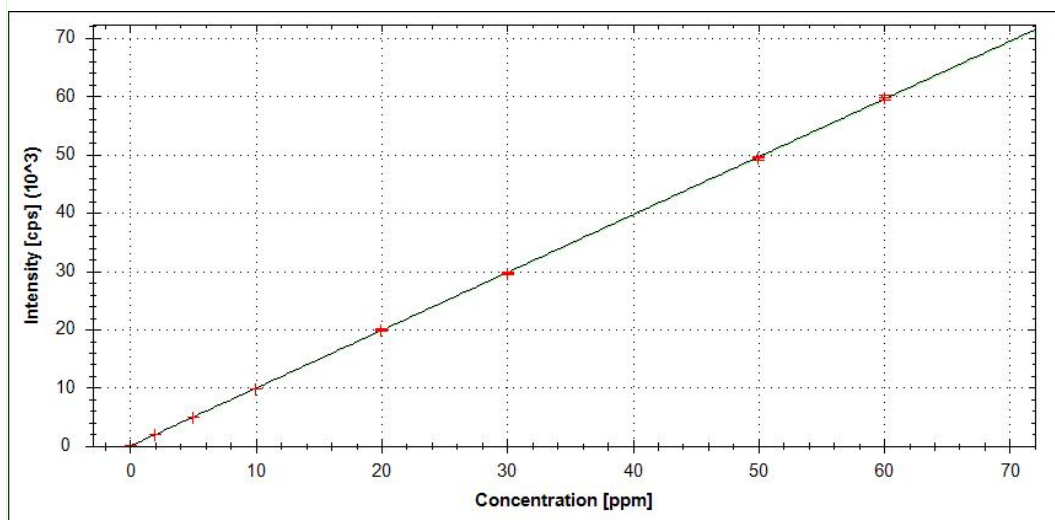


图 3.2-1 ICP-OES 法的工作曲线

所得工作曲线方程为 $y=991.6518x+0.874$ ，线性相关系数 >0.9995 ，满足检测要求。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的工作曲线线性相关系数均大于 0.9995（见

表 3.2-11)，表明该方法能够满足定量分析的要求。

表 3.2-11 各验证单位工作曲线的线性相关系数

单位简称	工作曲线线性相关系数
中金岭南	0.9999
国合青岛	0.99999
北矿检测	0.9999
郴州质检所	0.99999
铜陵有色	0.99997

7. 共存元素干扰的考察

根据钨铼合金相关产品标准的规定以及对实际样品的成分分析结果，钨铼合金中与铼共存的元素主要有基体钨以及微量/痕量的铁、钾、硒、钽、铈等杂质元素（见 3.2-12）。因此，需要考察上述共存元素对铼测定结果的影响。

表 3.2-12 钨铼合金样品中杂质元素的大致含量

元素	Se	K	Fe	Ta	Ir
含量/%	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

7.1 钨基体干扰试验

以 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 铼标准溶液为研究对象，分别加入不同量的钨标准溶液，在选定的仪器工作条件下测定铼的发射强度，结果见表 3.2-13 所示。

表 3.2-13 钨基体对铼测定结果的影响

铼标准溶液浓度 $\mu\text{g/mL}$	钨基体浓度 $\mu\text{g/mL}$									
	0	回收率 %	100	回收率 %	200	回收率 %	500	回收率 %	1000	回收率 %
2.00	2.00	100.0	2.01	100.5	2.02	101.0	2.03	101.5	2.02	101.0
50.00	49.72	99.4	50.47	100.9	50.59	101.2	50.83	101.7	51.0	102.0

从上表结果可以看出，钨基体对铼 221.426 nm 处的测定结果影响很小，可以忽略不计。

7.2 共存元素综合干扰试验

以 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 铼标准溶液为研究对象，同时加入钨、铁、钾、硒、钽、铈元素可能的最大量，在选定的仪器工作条件下测定铼的发射强度，结果见表 3.2-14 所示。

表 3.2-14 共存元素对铼测定结果的综合干扰情况

序号	共存元素及加入量 μg	铼标准溶液浓度 $\mu\text{g/mL}$			
		2.00		50.00	
		测得值	回收率 %	测得值	回收率 %
1	0	2.02	101.0	49.87	99.74
2	Se 100、K 100、Fe 100、Ta 100、Ir 100	2.05	102.5	50.62	101.2
3	W 100 mg, Se 100、K 100、Fe 100、Ta 100、Ir 100	2.03	101.5	51.14	102.3

从上表结果可以看出，加入钨基体及其它共存杂质元素可能的最大量时，铼的回收率

在 99.74%~102.5%之间, 表明共存元素对铼测定的影响在允许范围内, 可忽略不计。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用(青岛)测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证, 得到的试验现象和结论与主编单位基本一致。

8. 试液分取体积的选择

考察试液分取体积对测试结果的影响。分别称取 3#和 4#样品各 5 份, 按照选定的试验方法溶解, 用水稀释至刻度, 混匀。按表 3.2-15 分取试液进行测试, 结果见表 3.2-16 所示。

表 3.2-15 试液分取体积及定容体积

样品编号	分取体积 mL			定容体积 mL
	5.00	10.00	25.00	
3#	5.00	10.00	25.00	100
4#	5.00	10.00	20.00	100

表 3.2-16 不同分取体积对测试结果的影响

测试次数	3#不同分取体积的测试结果 %			4#不同分取体积的测试结果 %		
	5.00 mL	10.00 mL	25.00 mL	5.00 mL	10.00 mL	20.00 mL
1	4.996	5.076	5.098	25.615	25.954	26.104
2	5.004	5.081	5.057	25.948	26.208	26.171
3	4.990	5.081	4.966	26.222	26.370	26.230
4	5.021	5.057	5.097	25.915	26.212	26.336
5	5.018	5.025	5.041	26.108	26.174	26.073
平均值	5.006	5.064	5.052	25.962	26.184	26.183
标准偏差 <i>s</i>	0.013	0.024	0.054	0.230	0.149	0.105

以分取体积为 10.00 mL 时的测试结果为参考值, 采用 *t* 检验对不同分取体积下测试结果间的一致性进行检验和分析, 见表 3.2-17 所示。

表 3.2-17 不同分取体积下测试数据的平均值一致性检验 (*t* 检验) 结果

样品编号	平均值 %		测定次数 <i>n</i>		自由度 <i>f</i>	$t = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{\sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \cdot \frac{n_1+n_2}{n_1n_2}}}$	临界值 <i>t</i> (0.05, <i>f</i>)	判定结果
	\bar{x}_1	\bar{x}_2	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂				
1#	5.006	5.064	5	5	8	4.75	2.31	有显著差异
4#	25.962	26.184				1.81		无显著差异
样品编号	平均值 %		测定次数 <i>n</i>		自由度 <i>f</i>	$t = \frac{ \bar{x}_{1*} - \bar{x}_2 }{\sqrt{\frac{(n_{1*}-1)s_{1*}^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_{1*}+n_2-2} \cdot \frac{n_{1*}+n_2}{n_{1*}n_2}}}$	临界值 <i>t</i> (0.05, <i>f</i>)	判定结果
	\bar{x}_{1*}	\bar{x}_2	<i>n</i> _{1*}	<i>n</i> ₂				
1#	5.052	5.064	5	5	8	0.024	2.31	无显著差异
4#	26.183	26.184				0.012		无显著差异

注: a) 分取体积 5.00 mL 记为符号 1, 分取体积 20.00 mL 和 25.00 mL 记为符号 1*; 分取体积 10.00 mL 记为符号 2。
b) 自由度 $f=n_1+n_2-2$ 。

经统计，1#样品分取体积为 5.00 mL 时的测试结果与分取体积为 10.00 mL 时的测试结果在平均值一致性上有显著性差异，其余分取条件下均无显著性差异。这说明当分取体积较少时，原溶液稀释倍数增大，容易产生较大的系统误差。因此，选择 10.00 mL 作为最终的试液分取体积。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与主编单位基本一致。

9. 精密度试验

9.1 主编单位的精密度试验

按照选定的试验方法对 1#、2#、3#和 4#钨铼合金样品分别进行 9 次独立测定，测定结果见表 3.2-18 所示。

表 3.2-18 ICP-OES 法的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.520	2.009	5.007	26.30
2	0.519	2.008	4.961	26.17
3	0.522	2.048	4.912	26.07
4	0.512	2.038	4.952	26.57
5	0.497	2.055	5.109	26.28
6	0.501	1.989	5.090	26.51
7	0.493	1.978	5.121	26.73
8	0.503	2.007	5.167	26.44
9	0.501	1.998	5.182	26.24
平均值/%	0.508	2.014	5.056	26.37
s/%	0.011	0.027	0.100	0.210
RSD (n=9) /%	2.14	1.33	1.97	0.80
G_n	1.330	1.520	1.268	1.722
G_1	1.340	1.366	1.442	1.416
$\lambda (0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda (0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

从上表结果可以看出，4 个水平的钨铼合金样品测定结果的 RSD 为 0.80%~2.14%，方法精密度满足定量分析的要求。

采用格拉布斯（Grubbs）法对上述精密度数据进行异常值检验，按照下式计算该组数据中最大值和最小值的 Grubbs 统计量：

$$G_n = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s}$$

当统计量 G_n 或 G_1 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值时，则判定为非异常值；当 G_n 或 G_1 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 G_n 或 G_1 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除或结合分析方法的精密度做进一步技术分析。

从上表 *Grubbs* 检验结果可以看出，4 个样品水平的测定结果中均无异常值。

9.2 各验证单位的精密度试验

7 家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 9 次，结果见表 3.2-19~表 3.2-25 所示。

表 3.2-19 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.504	2.027*	5.035	26.22
2	0.504	2.027*	5.067	26.28
3	0.505	2.039	5.078	26.29
4	0.506	2.043	5.044	26.31
5	0.506	2.048	5.104	26.31
6	0.507	2.054	5.104	26.31
7	0.508	2.076	5.107	26.38
8	0.509	2.101	5.132	26.38
9	0.511	2.128	5.198	26.40
平均值/%	0.507	2.060	5.097	26.32
s/%	0.0023	0.035	0.049	0.058
G_n	1.848	1.949	2.053	1.393
G_1	0.779 ^a	0.938 ^a	1.246	1.741
$\lambda(0.05,9)$	0.1492 ^a	0.1492 ^a	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	0.0851 ^a	0.0851 ^a	2.387	2.387
判定结果	无离群值	有歧离值	无离群值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。
a 在两个离群观测值情形下计算出的统计值及相应的临界值（参见 GB/T 6379.2-2004 的 7.3.4.2）。

表 3.2-20 国合通用（青岛）测试评价有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.523	2.045	5.143	26.30
2	0.519	2.034	5.133	26.19

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
3	0.519	2.072	5.193	26.18
4	0.514	2.075	5.102	26.43
5	0.510	2.067	5.057	26.24
6	0.508	2.081	5.064	26.28
7	0.517	2.080	5.138	26.38
8	0.520	2.070	5.124	26.40
9	0.519	2.054	5.111	26.45
平均值/%	0.517	2.064	5.118	26.32
s/%	0.0050	0.016	0.042	0.102
G_n	1.308	1.027	1.794	1.303
G_1	1.736	1.850	1.474	1.335
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.2-21 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.519	2.047	5.091	26.33
2	0.513	2.034	5.008	26.24
3	0.519	2.046	5.131	26.21
4	0.522	2.013	4.946	26.01
5	0.496	1.974	4.982	26.62
6	0.508	2.010	4.952	26.45
7	0.501	1.981	5.180	26.35
8	0.491	2.045	5.001	26.71
9	0.526	2.001	5.169	26.05
平均值/%	0.511	2.017	5.051	26.33
s/%	0.012	0.028	0.093	0.236
G_n	1.256	1.079	1.393	1.608
G_1	1.590	1.527	1.136	1.354
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.2-22 郴州市产商品质量监督检验所的精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.521	2.059	4.927	26.01
2	0.523	2.004	4.904	25.70
3	0.525	2.028	4.929	26.10
4	0.520	2.007	5.127*	25.76

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
5	0.527	2.025	4.967	26.14
6	0.533*	2.022	4.952	26.10
7	0.523	2.010	4.958	25.97
8	0.523	2.047	4.985	25.92
9	0.522	2.032	5.021	26.22
平均值/%	0.524	2.026	4.974	25.99
s/%	0.0040	0.018	0.067	0.174
G_n	2.268	1.800	2.285	1.315
G_1	1.049	1.200	1.055	1.673
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	有歧离值	无离群值	有歧离值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。

表 3.2-23 铜陵有色金属集团股份有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.523	2.174	5.197	26.67
2	0.534	2.146	5.099	26.73
3	0.529	2.159	5.146	26.46
4	0.513	2.133	5.004	26.90
5	0.509	2.123	5.131	26.51
6	0.521	2.167	5.055	26.24
7	0.506	2.109	5.159	26.85
8	0.517	2.126	5.077	26.62
9	0.539	2.073	5.169	26.47
平均值/%	0.521	2.134	5.115	26.61
s/%	0.011	0.032	0.062	0.209
G_n	1.583	1.252	1.326	1.419
G_1	1.355	1.944	1.804	1.737
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3.2-24 广东省科学院工业分析检测中心的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.510	2.065	4.986	26.10
2	0.523	2.062	5.012	25.98
3	0.538	2.016	5.087	26.55
4	0.498	1.986	5.069	26.34
5	0.525	2.087	4.970	26.20

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
6	0.486	2.076	5.092*	26.10
7	0.514	2.142	5.061	26.08
8	0.532	1.982	5.028	26.19
9	0.503	2.024	5.092*	25.86
平均值/%	0.514	2.049	5.044	26.16
s/%	0.017	0.052	0.047	0.201
G_n	1.403	1.799	0.884 ^a	1.964
G_1	1.679	1.293	1.585	1.471
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	0.1492 ^a	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	0.0851 ^a	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	有歧离值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。
a 在两个离群观测值情形下计算出的统计值及相应的临界值（参见 GB/T 6379.2-2004 的 7.3.4.2）。

表 3.2-25 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	0.511	2.025	4.969	26.31
2	0.513	2.046	4.977	25.99
3	0.506	2.039	4.995	26.31
4	0.514	2.023	5.084	26.08
5	0.502	1.994	5.069	26.33
6	0.505	2.003	5.037	26.55
7	0.508	1.995	5.052	26.26
8	0.508	2.033	4.950	25.54
9	0.512	2.050	4.925	25.67
平均值/%	0.509	2.023	5.006	26.12
s/%	0.0041	0.021	0.056	0.332
G_n	1.298	1.260	1.383	1.311
G_1	1.684	1.364	1.452	1.737
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

从上表结果可以看出，各验证单位 4 个样品水平的精密度试验数据均无离群值。部分验证单位的个别样品水平中虽然有歧离值，但经判定非技术错误导致，因此暂不剔除，仍计入后续统计。

10. 方法的重复性和再现性

10.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单次测定值，计算新数据组的总平均值 \bar{x} 和单次测量标准偏差 s ；采用格拉布斯（*Grubbs*）

法对每个样品水平进行异常值检验，结果见表 3.2-26 所示。

表 3.2-26 组间格拉布斯 (Grubbs) 异常值检验结果

样品编号 单位编号	1# %	2# %	3# %	4# %
1	0.508	2.014	5.056	26.37
2	0.507	2.060	5.097	26.32
3	0.517	2.064	5.118	26.32
4	0.511	2.017	5.051	26.16
5	0.524	2.026	4.974	25.99
6	0.521	2.134*	5.115	26.61*
7	0.514	2.049	5.044	26.16
8	0.509	2.023	5.006	26.12
总平均值 \bar{x}	0.514	2.049	5.058	26.25
标准偏差 s	0.0065	0.040	0.051	0.191
G_n	1.601	2.158	1.186	1.856
G_1	1.087	0.856	1.630	1.380
$\lambda(0.05,8)$	2.126	2.126	2.126	2.126
$\lambda(0.01,8)$	2.274	2.274	2.274	2.274
判定结果	无离群值	有歧离值	无离群值	有离群值

*表示为歧离值或离群值。

从上表结果可知，2#样品中 5 号实验室的平均值为歧离值，仍计入后续统计。4#样品中 6 号实验室的平均值 (26.61%) 为该组最大值，其 Grubbs 统计量小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值；采用类似基体的分析方法标准 YS/T 1563.1-2022《钨铼合金化学分析方法 第 1 部分：铼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行进一步技术分析：该组数据的极差 $R=26.61\%-25.99\%=0.62\%$ ，大于 YS/T 1563.1-2022 规定的相应含量水平的再现性限 (约 0.42%)，因此该最大值应剔除。其余 2 个样品水平中均无离群值。

10.2 等精度检验

采用科克伦 (Cochran) 法对每个样品水平的测试数据进行等精度检验，结果见表 3.2-27 所示。将一个数据组中的最大方差与该数据组的方差和进行比较，按照下式计算统计量 C_{\max} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

根据所取显著性水平 α 、数据组数 m 和重复测定次数 n ，查得 Cochran 临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量 C_{\max} 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为非异常值；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

表 3.2-27 科克伦 (Cochran) 等精度检验结果

样品编号 单位编号	1#			2#			3#			4#		
	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n
1	0.011	0.00013	9	0.027	0.00072	9	0.10	0.010	9	0.210	0.045	9
2	0.0023	0.0000053	9	0.035	0.0013	9	0.049	0.0025	9	0.058	0.0034	9
3	0.0050	0.000025	9	0.016	0.00027	9	0.042	0.0018	9	0.102	0.011	9
4	0.012	0.00015	9	0.028	0.00079	9	0.093	0.0086	9	0.236	0.056	9
5	0.0040	0.000016	9	0.018	0.00034	9	0.067	0.0045	9	0.174	0.031	9
6	0.011	0.00013	9	0.032	0.0010	9	0.062	0.0039	9	/	/	/
7	0.017*	0.00029	9	0.052*	0.0027	9	0.047	0.0022	9	0.201	0.041	9
8	0.0041	0.000017	9	0.021	0.00046	9	0.056	0.0032	9	0.332*	0.111	9
S_{\max}	0.017			0.052			0.10			0.332		
S_{\max}^2	0.00029			0.0027			0.010			0.111		
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	0.00077			0.0076			0.037			0.299		
$C_{\max} = S_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.3799			0.3562			0.2725			0.3720		
$C(\alpha, m, n)$	C(0.05, 8, 9)=0.3043 C(0.01, 8, 9)=0.3522			C(0.05, 8, 9)=0.3043 C(0.01, 8, 9)=0.3522			C(0.05, 8, 9)=0.3043 C(0.01, 8, 9)=0.3522			C(0.05, 7, 9)=0.3384 C(0.01, 7, 9)=0.3911		
判定结果	有离群值			有离群值			无离群值			有歧离值		

*表示为歧离值或离群值。

从上表结果可知，1#和2#样品的7号实验室为离群值，应剔除；3#样品中无离群值；4#样品的8号实验室为歧离值，采用YS/T 1563.1-2022进行进一步技术分析：8号实验室的组内极差 $R=26.55\% - 25.54\% = 1.01\%$ ，大于YS/T 1563.1-2022规定的相应含量水平下的方法重复性限（0.32%），应剔除。

对1#、2#、4#样品剔除离群值后的数据进行第二次Cochran检验，见表3.2-28所示。

表 3.2-28 第二次科克伦 (Cochran) 等精度检验结果

样品编号 单位编号	1#			2#			4#		
	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n
1	0.011	0.00013	9	0.027	0.00072	9	0.210	0.045	9
2	0.0023	0.0000053	9	0.035	0.0013	9	0.058	0.0034	9
3	0.0050	0.000025	9	0.016	0.00027	9	0.102	0.011	9
4	0.012	0.00015	9	0.028	0.00079	9	0.236	0.056	9
5	0.0040	0.000016	9	0.018	0.00034	9	0.174	0.031	9
6	0.011	0.00013	9	0.032	0.0010	9	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/	0.201	0.041	9
8	0.0041	0.000017	9	0.021	0.00046	9	/	/	/
S_{\max}	0.012			0.035			0.236		
S_{\max}^2	0.00015			0.0013			0.056		
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	0.00048			0.0049			0.188		

样品编号 单位编号	1#			2#			4#		
	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n	s_i %	s_i^2 %	n
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.3169			0.2664			0.2988		
$C(\alpha, m, n)$	C(0.05, 7, 9)=0.3384 C(0.01, 7, 9)=0.3911			C(0.05, 7, 9)=0.3384 C(0.01, 7, 9)=0.3911			C(0.05, 6, 9)=0.3817 C(0.01, 6, 9)=0.4401		
判定结果	无离群值			无离群值			无离群值		

从上表结果可以看出，1#、2#和4#样品中无离群值。

10.3 重复性限和再现性限的计算

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求对剔除离群值后的每个样品水平的测试数据进行统计，计算方法的重复性限和再现性限，结果见表 3.2-29 所示。

表 3.2-29 ICP-OES 法的重复性限和再现性限计算结果

样品编号 单位编号	1#			2#			3#			4#		
	平均值 %	s_i %	s_i^2 %	平均值 %	s_i %	s_i^2 %	平均值 %	s_i %	s_i^2 %	平均值 %	s_i %	s_i^2 %
1	0.508	0.011	0.00013	2.014	0.027	0.00072	5.056	0.10	0.010	26.37	0.210	0.045
2	0.507	0.0023	0.0000053	2.060	0.035	0.0013	5.097	0.049	0.0025	26.32	0.058	0.0034
3	0.517	0.0050	0.000025	2.064	0.016	0.00027	5.118	0.042	0.0018	26.32	0.102	0.011
4	0.511	0.012	0.00015	2.017	0.028	0.00079	5.051	0.093	0.0086	26.16	0.236	0.056
5	0.524	0.0040	0.000016	2.026	0.018	0.00034	4.974	0.067	0.0045	25.99	0.174	0.031
6	0.521	0.011	0.00013	2.134	0.032	0.0010	5.115	0.062	0.0039	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/	5.044	0.047	0.0022	26.16	0.201	0.041
8	0.509	0.0041	0.000017	2.023	0.021	0.00046	5.006	0.056	0.0032	/	/	/
总平均值 \bar{x} /%	0.514			2.048			5.058			26.22		
重复性方差 s_r^2	0.000065			0.00069			0.0046			0.031		
重复性标准偏差 s_r	0.0081			0.027			0.068			0.177		
重复性限 r	0.023			0.077			0.193			0.501		
实验室间方差 s_L^2	0.000043			0.0019			0.0022			0.017		
再现性方差 s_R^2	0.00011			0.0026			0.0068			0.048		
再现性标准偏差 s_R	0.011			0.051			0.083			0.220		
再现性限 R	0.032			0.145			0.235			0.623		

本方法 4 个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性限和再现性限进行汇总，见表 3.2-30 所示。

表 3.2-30 各样品水平的平均值、重复性限 (r) 和再现性限 (R)

$w_{Re}/\%$	0.51	2.05	5.06	26.22
r	0.03	0.08	0.20	0.51
R	0.04	0.15	0.24	0.63

注：95%置信概率。

11. 正确度试验

采用加标回收试验考察本方法的正确度：向 1#、2#、3#和 4#钨铼合金样品中分别加入不同量的铼标准溶液（1 mg/mL 和 10 mg/mL），按照选定的试验方法进行测定，结果见表 3.2-31 所示。

表 3.2-31 加标回收试验结果

样品编号	样品中含铼量 mg	加入铼量 mg	测得铼量 mg	回收率 %
1#	0.508	0.50	1.012	100.8
		0.50	1.015	101.4
2#	2.014	2.00	4.070	102.8
		2.00	4.058	102.2
3#	5.056	5.00	9.986	98.6
		5.00	10.146	101.8
4#	26.37	20.00	45.95	97.9
		20.00	45.95	97.9

从上表结果中可以看出，加标回收率为 97.9%~102.8%，表明该方法正确度较好。

一验单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、北矿检测技术有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、铜陵有色金属集团股份有限公司按照要求分别开展了方法的正确度试验(加标回收试验)，加标回收率为 96.7%~104.9%，见表 3.2-32 所示，进一步验证了本方法具有较高的测试正确度。

表 3.2-32 各验证单位的加标回收率

单位简称	加标回收率 %			
	1#	2#	3#	4#
中金岭南	100.1、101.7	101.5、102.6	99.7、100.2	98.6、98.0
国合青岛	97.9、97.7	97.7、99.3	102.3、100.1	98.2、97.6
北矿检测	99.1、102.4	101.2、101.2	100.4、100.9	99.2、101.9
郴州质检所	97.2、98.0	100.2、99.75	101.1、104.9	99.8、99.58
铜陵有色	103.2、103.6	103.7、99.7	96.7、97.9	98.1、102.4

12. 方法比对

基于上述各实验室的试验数据，分别采用 F 检验法和 t 检验法对分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-OES）法之间的一致性进行考察，结果见表 3.2-33 和表 3.2-34 所示。

12.1 两种分析方法的精密度检验（ F 检验）

表 3.2-33 两种分析方法的精密度检验（ F 检验）结果

样品 编号	s^2 %		自由度 $f=n-1$		$F = \frac{s_{大}^2}{s_{小}^2}$	临界值 $F(0.05, f_{大}, f_{小})$	判定结果
	s_1^2	s_2^2	f_1	f_2			
1#	0.000049	0.000065	6	6	1.33	4.28	无显著差异

样品 编号	s^2 %		自由度 $f=n-1$		$F = \frac{s_{大}^2}{s_{小}^2}$	临界值 $F(0.05, f_{大}, f_{小})$	判定结果
	s_1^2	s_2^2	f_1	f_2			
2#	0.0013	0.00069	7	6	1.89	3.87	无显著差异
3#	0.0033	0.0046	7	7	1.40	3.73	无显著差异

注：分光光度法标记为序号 1，ICP-OES 法标记为序号 2。

12.2 两种分析方法的平均值一致性检验 (t 检验)

表 3.2-34 两种分析方法的平均值一致性检验 (t 检验) 结果

样品 编号	平均值 %		测定次数 n		自由度 f	$t = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{\sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \cdot \frac{n_1+n_2}{n_1n_2}}}$	临界值 $t(0.05, f)$	判定结果
	\bar{x}_1	\bar{x}_2	n_1	n_2				
1#	0.516	0.514	7	7	12	0.581	2.18	无显著差异
2#	2.072	2.048	8	7	13	1.149	2.16	无显著差异
3#	5.034	5.058	8	8	14	0.526	2.15	无显著差异

注：a) 分光光度法标记为序号 1，ICP-OES 法标记为序号 2。
b) 自由度 $f=n_1+n_2-2$ 。

从上述比对结果可以看出，对于 3 个样品水平，在 95%置信概率下，两种分析方法在测试精密度和测试结果平均值一致性方面均没有显著性差异。由于分光光度法是一种经典化学分析方法，具有较高的计量学水平，因此本标准对于测定范围重叠的部分采用分光光度法作为仲裁方法，而电感耦合等离子体原子发射光谱法作为一种普遍应用的先进仪器分析方法，可以满足行业内对钨铍合金的快速测定的需求。

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

(一) 项目的必要性

钨铍合金作为一种综合性能优异的钨基合金材料，广泛应用于航空航天、电子、冶金、石油化工等领域，是制造热电偶、电触点、电极、高温部件的关键原材料。铍作为添加元素可以大幅降低钨及钨合金的塑性-脆性转变温度，改善其加工性能和理化特性。因此，准确测定钨铍合金中铍的含量对于把控生产工艺、保证产品性能具有重要意义。目前现行的测定钨铍合金中铍含量的分析方法标准只有 YS/T 502-2006《钨铍合金中铍的测定——丁二酮肟比色法》，该标准实施年代久远，在测定范围、操作步骤、精密度数据等技术内容方面已无法满足当前相关行业的使用需求，在标准格式方面也不符合 GB/T 1.1-2020 的规定，因此，对该标准进行修订，同时围绕国内外现行的相关产品标准，如 GB/T 4184-2021《钨铍合金丝》、GB/T 29822-2013《钨铍热电偶丝及分度表》、SJ 20745-1999《高铍钨铍合金

丝规范》、ASTM F73-1996(2017)《电子器件及灯泡用钨铼合金丝的标准规范》等的技术内容，建立一套针对钨铼合金中关键化学成分的分析方法标准系列，以满足钨铼合金生产、应用和检测的应用需求具有迫切的必要性。

（二）项目的可行性

丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法在金属、合金及矿物中铼元素的含量测定方面已有一定的应用基础，具有较强的科学性和可行性。本项目主编单位国标（北京）检验认证有限公司和国合通用测试评价认证股份公司近些年已牵头起草了钨铼合金、钨铜合金、银钨合金等多种电触点材料的化学分析方法系列标准，具有较强的技术水平和丰富的实践经验，编制组内其他参编单位也均为有色金属行业内的骨干单位，可以为本标准项目的修订提供技术保障。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的社会效益和经济效益

本标准在充分调研当前国内外钨铼合金相关产品标准以及检测需求的基础上，对有色金属行业标准 YS/T 502-2006《钨铼合金中铼的测定——丁二酮肟比色法》进行了修订，拓展了测定范围，新增了先进的电感耦合等离子体原子发射光谱法，优化原标准中的部分技术内容，补充了方法的精密度水平，从而大大提高了本标准的适用性、先进性和可操作性。修订后的标准完全覆盖了目前行业内常规生产和应用的钨铼合金品种，为铼含量的测定提供了统一、可靠的技术规范，同时体现了行业发展的最新水平，为提高不同实验室间分析检测结果的可靠性和可比性，有效减少供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷提供了重要的技术支撑，也有助于进一步推动钨铼合金产业的高质量发展，增强钨铼合金及其下游产品在航空航天、半导体、电子电器、原子能、石油化工等相关重点产业领域中的创新应用，势必将产生巨大的社会效益和经济效益。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准修订过程中充分考虑到了国内外钨铼合金相关产品标准的技术内容，修订后铼元素的测定范围完全覆盖了目前所有的钨铼合金品种，能够与国内外现行的钨铼合金产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

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

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1. 在标准实施前应保证标准文本在钨铍合金相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。
2. 针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，以保证标准的贯彻实施。
3. 对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。
4. 建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、废止现行有关标准的建议

建议废止原标准 YS/T 502-2006《钨铍合金中铍的测定——丁二酮肟比色法》。

十二、其他应予说明的事项

无。