

钨铼合金化学分析方法
第 2 部分：钨含量的测定
辛可宁重量法

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
(三) 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	6
三、标准主要内容的确定依据	6
(一) 测定范围的确定	6
(二) 测定方法的选择	7
(三) 试验和验证情况	7
1. 样品溶解方法的确定	7
2. 硼酸饱和溶液加入量的考察	8
3. 辛可宁溶液加入量的考察	9
4. 保温温度的考察	9
5. 沉淀放置时间的考察	10
6. 沉淀灼烧温度的考察	10
7. 坩埚材质的选择	11
8. 共存元素干扰试验	11
9. 溶液补正时溶液介质的干扰试验	12
10. 加标回收试验	13
11. 精密度试验	13

12.方法的重复性和再现性	18
四、标准中涉及的专利情况	21
五、标准预期达到的社会经济效益等情况	21
(一) 项目的必要性	21
(二) 项目的可行性	22
(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	22
六、采用国际标准和国外先进标准的情况	22
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	22
八、重大分歧意见的处理经过和依据	23
九、标准性质的建议说明	23
十、贯彻标准的要求和措施建议	23
十一、废止现行有关标准的建议	23
十二、其他应予说明的事项	23

钨铼合金化学分析方法

第 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法

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 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》制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有限公司和中铼新材料有限公司负责起草，项目计划编号为 2022-0462T-YS，项目周期为 24 个月，完成年限为 2024 年 4 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，具有高熔点、高硬度、高电阻率和低塑—脆转变温度等特性，以及具有较好的加工性能和焊接性能，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，因此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。目前国外钨铼合金的生产厂商主要有美国 Rhenium Alloys、American Elements、Stanford Advanced Materials、奥地利 PLANSEE 等；我国钨铼合金的生产厂商主要有安泰天龙钨钼科技有限公司、中铼新材料有限公司、西门子射线真空技术（无锡）有限公司等。

钨铼合金的理化性能与其化学成分之间有着紧密联系。通过调整钨、铼两种成分的比例，就可以制备成不同牌号的钨铼合金，而两者比例的不同，其材料的理化性能也具有很大差异，因此确定材料的化学组成尤为重要。产品标准 GB/T 29822-2013《钨铼热电偶丝及分度表》包含了 WRe3、WRe5、WRe20、WRe25、WRe26 五种牌号的钨铼合金丝，其中规定钨的名义含量分别为 97%、95%、80%、75%、74%；其他产品标准如 GB/T 4184-2021《钨铼合金丝》、SJ 20745-1999《高铼钨铼合金丝规范》、ASTM F73-1996 (2017)《Standard Specification for Tungsten-Rhenium Alloy Wire for Electron Devices and Lamps》等尽管将钨元素作为余量而规定，然而钨作为钨铼合金中的基体成分，准确测定其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支撑作用。然而，目前国内外与上述产品标准相配套的准确测定钨铼合金中钨元素含量的分析方法标准尚处于空白。

（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、国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司。

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；国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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、大冶有色设计研究院有限公司、湖北绿钨资源循环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：李甜、陈雄飞、张宇鑫、郭飞、廖桂平、方迪、吕长宽、张永进、陈兰、冯浩、刘柳枝、任树贵、张力久、吕东芹、林韶阳、马学文、邱丽、孙海峰、栗生辰。

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 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	李甜、张宇鑫、陈雄飞	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	郭飞、吕东芹、廖桂平、林韶阳、方迪、马学文、吕长宽、邱丽	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	张永进、陈兰、冯浩	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。
4	张力久、孙海峰、栗生辰、刘柳枝、任树贵	试验样品成分设计、选材、制备。

（三）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、国合通用测试评价认证股份公司联合中铼新材料有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《钨铼合金化学分析方法 第 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》标准制订的项目建议书、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 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》，项目计划编

号为 2022-0462T-YS，项目周期为 24 个月，完成年限为 2024 年 4 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 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》的起草工作，由中铼新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司 8 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 WRe3、WRe5、WRe25 三种牌号为本标准统一的试验样品。

2022 年 12 月~2023 年 2 月主编单位开展了大量的系统性试验研究，主要包括样品溶解方法研究，沉淀剂选择，硼酸饱和溶液加入量、辛可宁溶液加入量、沉化温度、放置时间、灼烧温度、共存元素干扰等试验研究，以及精密度试验和正确度试验。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、金堆城钼业股份有限公司等 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 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》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。会上决定增加湖北绿钨资源循环有限公司为二验单位。

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4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3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2部分：钨含量的测定 辛克宁重量法》标准征求意见稿进行意见征询。

3.1 标准预审会

2023年5月28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、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2部分：钨含量的测定 辛克宁重量法》的标准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，主要为进一步确认分析方法中是否需要补正的试验步骤、详细说明“灰化”过程的试验操作。

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21家单位发送征求意见函，收到回函的单位数为21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) “1 范围”中“测定范围”建议改为“测定范围（质量分数）”。
- (2) “5.1”改为“水，GB/T 6682，三级”。

(3) “8.2”中增加“取其平均值”。

(4) “8.4.3”建议采用双层慢速定量滤纸过滤。

(5) “8.4.3”中“混匀”后面建议增加“待测”。

(6) “9 试验数据处理”中三氧化钨换算为钨的换算系数 k 应为正体，或在公式中直接用 0.7930 表示。

(7) “9 试验数据处理”建议公式中“ m_2 ——坩埚的质量”改为“ m_2 ——盛灼烧后沉淀的空坩埚的质量”。

(8) 附录 A 表 A.1 中“ ω_w ”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 2 部分：钨含量的测定 辛克宁重量法》的送审稿。

二、标准编制原则

(一) 符合性

本标准严格按照 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和分析，以及重复性限和再现性限的计算。

(二) 适用性和先进性

本标准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，明确了待测元素的测定范围、测定方法、试验操作等技术内容，并开展了方法的精密度试验和正确度试验，建立了钨铼合金中钨含量测定的统一的技术规范，填补国内空白，完善了钨铼合金的标准体系，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，满足行业内的检测需求，具有先进性、可操作性和适用性。

三、标准主要内容的确定依据

(一) 测定范围的确定

钨元素是钨铼合金中的一种基体元素。现行产品标准 GB/T 29822-2013《钨铼热电偶丝及分度表》中包含了 WRe3、WRe5、WRe20、WRe25、WRe26 五种牌号的钨铼合金丝，其

中规定钨的名义含量分别为 97%、95%、80%、75%、74%；GB/T 4184-2021《钨铼合金丝》包含了 W-1Re、W-3Re、W-5Re 三种牌号，其中规定铼的含量分别为 1.00%±0.10%、3.00%±0.15%、5.0%±0.30%，规定钨为余量；SJ 20745-1999《高铼钨铼合金丝规范》规定铼的含量为 20%±0.20%，钨为余量；ASTM F73-1996 (2017)《Standard Specification for Tungsten-Rhenium Alloy Wire for Electron Devices and Lamps》规定铼的含量为 2.5%~3.5%，钨为余量。根据上述产品标准，结合相关行业内钨铼合金生产、贸易及检测的实际情况，最终确定将钨的测定范围为 50.00%~98.00%，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）测定方法的选择

根据相关标准和文献的调研，目前测定金属及合金中钨元素含量的重量分析方法主要有辛可宁重量法、硝酸铵重量法、8-羟基喹啉重量法和钨酸铵灼烧重量法。前期主编单位通过理论和试验研究对比了上述 4 种重量分析法在钨铼合金中钨含量测定的应用效果。结果表明，硝酸铵重量法流程较为简单，然而硝酸铵是一类危险品，管控严格、不易获得，且过滤后滤液中残留的钨含量较高（约 4%左右），故不采用；8-羟基喹啉重量法对酸度有一定要求，且试剂气味较大，属于致癌物，故不采用；钨酸铵灼烧重量法流程繁琐，且过滤时易穿滤，故不采用；GB/T 7731.1-2021《钨铁 钨含量的测定》采用 α -安息香肟强化钨的沉淀效果，主编单位通过试验对比了辛可宁和 α -安息香肟对钨的沉淀效果，见表 3-1 所示。

表 3-1 α -安息香肟对钨沉淀效果的影响

加入钨量 mg	α -安息香肟和辛可宁沉淀剂时测得钨量 mg	辛可宁沉淀剂时测得钨量 mg
200	200.14	200.11

从上表结果可以看出，单纯加入辛可宁已能够使样品溶液中的钨沉淀完全，因此，本标准选择辛可宁重量法。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

（三）试验和验证情况

1. 样品溶解方法的确定

YS/T 502-2006《钨铼合金中铼的测定-丁二酮肟比色法》中采用过氧化氢溶解样品。本方法分别考察氢氟酸+硝酸和过氧化氢两种溶样方法对钨铼合金的溶解效果。称取 0.20 g 钨

铍合金样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入不同量的氢氟酸+硝酸或过氧化氢，观察样品溶解情况，结果见表 3-2 所示。

表 3-2 样品溶解方法考察结果

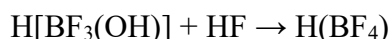
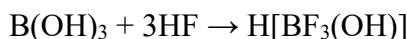
序号	样品状态	溶解条件	溶解效果
1	粉末	10 mL 过氧化氢低温溶解	约 15 min 可溶解完全
2	粉末	2 mL 氢氟酸+3 mL 硝酸	约 2 min 可溶解完全
3	丝材	10 mL 过氧化氢低温溶解	溶解时长>1 h, 未溶完放弃
4	丝材	1 mL 氢氟酸+3 mL 硝酸 200℃加热	约 15 min 可溶解完全
5	丝材	2 mL 氢氟酸+3 mL 硝酸 200℃加热	约 10 min 可溶解完全
6	丝材	3 mL 氢氟酸+3 mL 硝酸 200℃加热	约 10 min 可溶解完全

由上表结果可以看出，粉状样品溶解较快，但丝材样品用过氧化氢溶解时耗时过长。因此，本方法采用 2 mL~3mL 氢氟酸+3 mL 硝酸溶解样品。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

2. 硼酸饱和溶液加入量的考察

采用硼酸络合过剩的氢氟酸，硼酸与氢氟酸发生反应，可以生成三氟硼酸，后者可进一步形成四氟硼酸，反应过程如下：



硼酸水溶液的溶解度见表 3-3 所示。

表 3-3 硼酸的溶解度

温度 ℃	溶解度 g/100 g	温度 ℃	溶解度 g/100 g
0	2.77	40	8.90
10	3.65	50	11.39
20	4.87	60	14.89
25	5.74	80	23.54
30	6.77	100	38.00

市售的氢氟酸浓度为 40%，密度为 1.18 g/mL，样品溶解时氢氟酸最多加入了 3 mL。硼酸的质量分数为 61.83 g/mol，溶解度见表 3-3 所示。按照较低环境温度 10℃ 计算，则通过理论计算所需加入的硼酸饱和溶液的体积约 30 mL。

进一步考察最终沉淀中硼的夹杂量。移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入不同量的硼酸饱和溶液，按照选定的试验步骤操作。将最终沉淀用氢氟酸+硝酸溶解，并定容于 100 mL 塑料容量瓶中，采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定溶液中硼元素的含量，结果见表 3-4 所示。

表 3-4 饱和硼酸溶液加入量试验结果

序号	加入硼酸饱和溶液量 mL	加入钨量 mg	沉淀中钨量 mg	沉淀回收率 %	测得总钨量 mg	总回收率 %	沉淀中夹杂钨量 mg
1	10	200	197.30	98.65	199.18	99.59	<0.01
2	20	200	198.79	99.39	199.72	99.86	<0.01
3	30	200	199.45	99.72	200.11	100.1	<0.01
4	60	200	199.29	99.65	200.14	100.1	<0.01

从上表结果可知，当硼酸饱和溶液的用量为 10 mL~60 mL 时，最终沉淀中硼的夹杂量可以忽略不计。因此，为确保氟离子络合完全，且沉淀易清洗，本方法选择加入 30 mL 饱和硼酸溶液。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

3. 辛可宁溶液加入量的考察

移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组烧杯中，加入不同量的辛可宁溶液，按照选定的试验步骤操作，考察辛可宁溶液加入量对钨沉淀效果的影响，结果见表 3-5 所示。

表 3-5 辛可宁溶液加入量试验结果

序号	加入钨量 mg	加入辛可宁溶液的体积 mL	沉淀中钨量 mg	沉淀回收率 %	测得总钨量 mg	总回收率 %
1	200	0	196.58	98.29	198.46	99.23
2	200	1	197.52	98.76	198.82	99.41
3	200	2	198.71	99.35	199.45	99.72
4	200	4	199.37	99.69	199.88	99.94
5	200	5	199.43	99.72	200.11	100.1
6	200	8	199.23	99.61	200.02	100.0

从上表结果可知，不加辛可宁溶液时，沉淀较细，有极少量穿滤。当辛可宁溶液用量达到 4 mL 时，钨的回收率大于 99.9%。为确保样品中的钨可沉淀完全，本方法选择的辛可宁溶液加入量为 5 mL。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

4. 保温温度的考察

移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组烧杯中，按照选定的试验步骤操作，改变加入辛可宁溶液后的保持温度，考察钨的沉淀效果，结果见表 3-6 所示。

表 3-6 保温温度试验结果

保持温度/℃	40	60	80	100	120
加入钨量/mg	200	200	200	200	200
沉淀中钨量/mg	198.27	198.55	198.42	198.44	197.83
沉淀回收率/%	99.13	99.28	99.21	99.22	98.91
测得总钨量/mg	199.88	199.92	200.11	199.65	199.55
总回收率/%	99.94	99.96	100.1	99.82	99.78

由上表结果可知，加入辛可宁溶液后，保温温度为 40℃~80℃，钨的回收率大于 99.9%；保温温度大于 80℃，沉淀会随着温度升高而逐渐分解，因此，本方法选择的保温温度为 80℃。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

5. 沉淀放置时间的考察

移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组烧杯中，按照选定的试验步骤操作，改变沉淀放置时间，考察钨的沉淀效果，结果见表 3-7 所示。

表 3-7 沉淀放置时间试验结果

放置时长/h	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	放置过夜 ^a
加入钨量/mg	200	200	200	200	200	200
沉淀中钨量/mg	197.41	198.41	198.49	198.59	198.57	198.56
沉淀回收率/%	98.70	99.21	99.24	99.30	99.28	99.28
测得总钨量/mg	198.98	199.89	199.86	200.04	200.11	200.02
总回收率/%	99.49	99.94	99.93	100.0	100.1	100.0

a 表示常温条件下。

从上表结果可知，当沉淀在 80℃ 保温放置 1 h 时，钨的回收率已达 99.94%；常温条件下放置过夜时，钨的回收率可达 100.0%。参考相关标准 YS/T 1562.2-2022《钨铜合金化学分析方法 第 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》的试验条件，本方法选择加入辛可宁溶液后 80℃ 下保温放置 4 h 或常温放置过夜。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

6. 沉淀灼烧温度的考察

移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组烧杯中，按照选定的试验步骤操作，考察不同沉淀灼烧温度对测定结果的影响，见表 3-8 所示。

表 3-8 沉淀灼烧温度试验结果

灼烧温度/℃	600	700	750	800	850	900
加入钨量/mg	200	200	200	200	200	200
沉淀中钨量/mg	199.07	199.17	199.37	199.51	199.28	198.44
沉淀回收率/%	99.54	99.58	99.69	99.76	99.64	99.22
测得总钨量/mg	199.72	199.80	199.98	200.11	199.88	199.06
总回收率/%	99.86	99.90	99.99	100.1	99.94	99.53

由上表结果可知，随灼烧温度从 600℃ 增加到 800℃，钨的回收率逐渐增大，继续增加灼烧温度，钨的回收率开始降低。经查文献，当灼烧温度在 700℃ 以下时生成的三氧化钨有吸湿性；当灼烧温度高于 850℃ 时，三氧化钨易挥发损失。因此，本方法选择的灼烧温度为 750℃~800℃。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

7. 坩埚材质的选择

移取 20.00 mL 钨标准溶液（10 mg/mL）于一组烧杯中，按照选定的试验步骤操作，将沉淀连同滤纸放入铂坩埚或瓷坩埚中进行灼烧，考察不同坩埚材质对钨测定结果的影响，见表 3-9 所示。

表 3-9 坩埚材质的影响

加入钨量 mg	瓷坩埚		铂坩埚	
	测得钨量 mg	回收率 %	测得钨量 mg	回收率 %
200	199.93	99.97	200.11	100.1

从上表结果可以看出，坩埚材质对最终测定结果几乎没有影响。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

8. 共存元素干扰试验

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，钨铼合金中与钨共存的元素主要有铼以及微量/痕量的铁、钾、硒、钼、铈等杂质元素，需要考察上述共存元素对钨测定结果的影响。

8.1 铼元素的干扰试验

以 100 mg 和 200 mg 的钨为研究对象，分别加入不同量的铼标准溶液，按照选定的试验步骤操作，考察铼元素对钨测定结果的影响，见表 3-10 所示。

表 3-10 铼元素对钨测定结果的影响

加入钨量 mg	加入铼量 mg	测得钨量 mg	回收率 %
100	100	100.04	99.96
200	4	200.10	99.95

从上表结果可以看出，铼元素对钨的测定结果几乎没有影响，可忽略不计。

8.2 共存元素综合干扰试验

以 100 mg 和 200 mg 的钨为研究对象，同时加入铼、铁、钾、硒、钽、铈元素可能的最大量，按照选定的试验步骤操作，考察所有共存元素对钨测定结果的综合干扰情况，结果见表 3-11 所示。

表 3-11 共存元素对钨测定结果的综合干扰情况

序号	共存元素及加入量 μg	加入钨量 mg	测得钨量 mg	回收率 %
1	Se 100、K 100、Fe 100、Ta 100、Ir 100	200	200.08	100.0
2	Re 100 mg, Se 100、K 100、Fe 100、Ta 100、Ir 100	100	100.07	100.1

从上表结果可以看出，合金中所有共存元素对钨测定结果几乎没有影响，可忽略不计。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

9. 溶液补正时溶液介质的干扰试验

由于滤液中可能含有大量的硼酸、辛克宁等物质，需要考察上述溶质对电感耦合等离子体原子发射光谱法测定滤液中钨含量的干扰情况。

首先配制钨系列标准溶液：移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钨标准溶液（100 μg/mL）于一组 100 mL 塑料容量瓶中，补加 2 mL~3 mL 氢氟酸和 3 mL 硝酸，用水稀释至刻度，混匀。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上进行测定，绘制工作曲线。

分别移取 2.00 mL、10.00 mL 钨标准溶液（100 μg/mL）于一组 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 盐酸、6 mL 硼酸饱和溶液、1 mL 辛可宁溶液（100 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定钨的发射强度，根据工作曲线计算得到钨的质量浓度，结果见表 3-12 所示。

表 3-12 溶液介质对滤液中钨测定结果的影响

标准溶液中钨的质量浓度 μg/mL	测得钨的质量浓度 μg/mL
2.00	2.02
10.00	10.05

从上表结果可知，滤液中的其他溶质对钨光谱测定结果几乎没有影响。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院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起草单位一致。

10. 加标回收试验

称取 3#样品 0.2000 g 于一组 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入不同量的钨标准溶液，按照选定的试验步骤操作，计算钨的加标回收率，考察该方法的正确度，结果见表 3-13 所示。

表 3-13 加标回收试验结果

样品编号	样品含钨量 mg	加入钨量 mg	测得钨量 mg	回收率 %
3#	148.4	20	168.6	101.0
	148.4	50	198.2	99.60
	148.4	70	218.7	100.4

从上表结果可以看出，本方法的加标回收率为 99.60%~101.0%，表明方法的正确度较好，能够满足定量分析的需求。

一验单位国合通用（青岛）测试评价有限公司、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、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司按照要求分别开展了方法的加标回收试验，加标回收率为 98.58%~103.0%（见表 3-14），进一步验证了本方法的正确性。

表 3-14 各验证单位的加标回收试验结果

单位简称	加标回收率 %		
	加入钨量 20mg	加入钨量 50mg	加入钨量 70mg
国合青岛	99.10	100.9	101.6
北矿检测	99.4	99.8	100.6
桂林地矿	103.0	101.0	99.40
中金岭南	—	98.58	99.00

11. 精密度试验

11.1 主编单位的精密度试验

按照选定的试验方法对 4 种钨铼合金中的钨进行 11 次独立测定。4#样品为合成样品，准确称取 0.140x g（0.1400 g~0.1403 g，尽量称取 0.1400 g）3#样品，加入 60 mg 铼（采用金属铼或铼标准溶液均可，注意计算时质量以 0.200x g 计）。

测定结果见表 3-15。

表 3-15 精密度试验结果

测定次数 \ 样品编号	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	96.472	94.392	74.291	51.914
2	96.424	94.363	74.124	51.932
3	96.364	94.534	74.353	51.878
4	96.792	94.652	74.137	51.798
5	96.262	94.456	74.241	52.014
6	96.734	94.534	74.035	52.022
7	96.616	94.538	74.113	51.904
8	96.552	94.422	74.082	51.856
9	96.622	94.384	74.145	51.908
10	96.375	94.646	74.248	51.884
11	96.404	94.752	74.182	51.873
平均值/%	96.511	94.516	74.177	51.908
s/%	0.17	0.13	0.096	0.065
RSD (n=11) /%	0.17	0.14	0.13	0.13

从上表结果可知，4种钨铼合金样品精密度试验结果的 RSD 为 0.13%~0.17%，表明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

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。检验结果见表 3-16 所示。

表 3-16 精密度数据组内离群值检验结果

样品编号	可疑值 x_i %	平均值 \bar{x} %	s %	$G = \frac{ x_i - \bar{x} }{s}$	$\lambda (0.05,11)$	检验结果
1#	96.792	96.511	0.17	1.693	2.355	无离群值
2#	94.752	94.516	0.13	1.863		无离群值
3#	74.353	74.177	0.096	1.833		无离群值
4#	52.022	51.908	0.065	1.759		无离群值

从上表结果可以看出，在 95%置信概率下，4种钨铼合金样品的精密度试验结果中可疑值的 Grubbs 统计量均小于临界值 $\lambda (0.05,11)$ ，表明组内无离群值。

11.2 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11次，结果见表3-17~表3-23所示。

表 3-17 国合通用（青岛）测试评价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	96.692	94.415	73.986	51.988
2	96.250	94.501	74.085	52.042
3	96.664	94.294	74.201	51.879
4	96.434	94.605	74.286	51.924
5	96.578	94.345	74.119	51.968
6	96.155	94.675	74.218	51.913
7	96.432	94.609	74.209	51.860
8	96.267	94.538	74.264	52.026
9	96.553	94.311	74.309	51.890
10	96.567	94.281	74.275	51.800
11	96.680	94.346	74.159	51.853
平均值/%	96.479	94.447	74.192	51.922
s/%	0.19	0.15	0.098	0.077
G_n	1.138	1.589	1.195	1.573
G_1	1.734	1.160	2.102	1.601
$\lambda(0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda(0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3-18 北矿检测技术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	96.178	94.476	74.271	51.656
2	96.328	94.752	74.458	52.056
3	96.085	94.965	74.526	51.906
4	96.438	94.356	74.123	51.689
5	96.501	94.562	74.206	51.868
6	96.215	94.596	74.443	51.712
7	96.579	94.658	74.365	51.965
8	96.602	94.701	74.398	51.698
9	96.498	94.603	74.215	51.736
10	96.754	94.576	74.018	51.846
11	96.576	94.825	74.019	51.832
平均值/%	96.432	94.643	74.277	51.815
s/%	0.21	0.17	0.18	0.13
G_n	1.558	1.935	1.415	1.879
G_1	1.680	1.722	1.466	1.239
$\lambda(0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
$\lambda (0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3-19 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	96.250	94.511	74.196	51.997
2	96.740	94.607	74.038	51.862
3	96.681	94.577	74.022	51.858
4	96.482	94.332	74.209	51.798
5	96.456	94.459	74.256	52.028
6	96.551	94.526	74.311	51.802
7	96.612	94.382	74.156	51.984
8	96.732	94.681	74.265	51.886
9	96.238	94.353	74.238	51.938
10	96.531	94.577	74.089	51.874
11	96.559	94.771	74.106	51.863
平均值/%	96.530	94.525	74.171	51.899
s/%	0.17	0.14	0.097	0.0773
G_n	1.238	1.790	1.445	1.668
G_1	1.724	1.405	1.547	1.308
$\lambda (0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda (0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3-20 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

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
1	96.718	94.886	72.407	/
2	97.089	94.611	72.466	/
3	96.675	94.876	72.507	/
4	96.584	94.706	72.399	/
5	96.915	94.807	72.435	/
6	96.756	94.626	72.371	/
7	96.815	94.727	72.584	/
8	96.746	94.686	72.383	/
9	96.796	94.527	72.602	/
10	96.775	94.699	72.518	/
11	96.708	94.646	72.483	/
平均值/%	96.780	94.709	72.469	/
s/%	0.14	0.12	0.079	/
G_n	2.335	1.595	1.696	/

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
G_1	1.478	1.637	1.241	/
$\lambda (0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	/
$\lambda (0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	/
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	/

表 3-21 大冶有色设计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	96.282	94.637	74.250	51.914
2	96.310	94.498	74.225	51.932
3	96.459	94.881	74.113	51.878
4	96.482	94.525	74.137	51.798
5	96.364	94.550	73.979	51.889
6	96.188	94.633	73.832	51.775
7	96.365	94.678	74.092	51.645
8	96.487	94.527	73.893	51.568
9	96.334	94.788	73.885	51.531
10	96.564	94.682	73.789	51.689
11	96.466	94.701	73.892	51.615
平均值/%	96.391	94.645	74.008	51.749
$s/\%$	0.11	0.12	0.17	0.15
G_n	1.566	1.984	1.496	1.258
G_1	1.838	1.242	1.353	1.492
$\lambda (0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda (0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3-22 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	96.667	94.422	74.256	51.838
2	96.481	94.348	74.189	51.984
3	96.540	94.517	74.373	51.826
4	96.661	94.322	74.102	51.877
5	96.822	94.769	74.094	51.947
6	96.425	94.460	74.136	51.801
7	96.556	94.478	74.013	51.867
8	96.587	94.624	74.128	51.956
9	96.681	94.667	74.066	51.914
10	96.528	94.357	74.217	51.840
11	96.551	94.546	74.212	51.931
平均值/%	96.591	94.501	74.162	51.889

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	1#	2#	3#	4#
$s/\%$	0.11	0.15	0.1	0.061
G_n	2.100	1.889	2.095	1.567
G_1	1.506	1.261	1.486	1.457
$\lambda(0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda(0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

表 3-23 湖北绿钨资源循环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	97.240	95.035	74.483	52.274
2	97.049	94.912	74.264	52.149
3	96.936	94.751	74.345	52.175
4	96.975	94.886	74.199	52.184
5	97.051	94.635	74.217	52.022
6	96.892	94.801	74.341	52.162
7	96.795	94.954	74.402	52.231
8	97.118	94.850	74.362	52.176
9	97.011	94.744	74.428	52.101
10	96.722	94.907	74.401	52.132
11	96.817	94.873	74.284	52.044
平均值/%	96.964	94.850	74.339	52.150
$s/\%$	0.16	0.12	0.090	0.075
G_n	1.812	1.666	1.611	1.674
G_1	1.591	1.932	1.561	1.728
$\lambda(0.05,11)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda(0.01,11)$	2.564	2.564	2.564	2.564
判定结果	无离群值	无离群值	无离群值	无离群值

各验证单位 4 个样品水平的精密度试验数据均无离群值。

12. 方法的重复性和再现性

12.1 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 3-24 所示。

表 3-24 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# %	4# %
1	96.511	94.516	74.177	51.908
2	96.479	94.447	74.192	51.922
3	96.432	94.643	74.277	51.815
4	96.530	94.525	74.171	51.899
5	96.780	94.709	72.469 *	/
6	96.391	94.645	74.008	51.749
7	96.591	94.501	74.162	51.889
8	96.964	94.850	74.339	52.150
总平均值 \bar{x}	96.585	94.604	73.974	51.904
标准偏差 s	0.194	0.133	0.616	0.125
G_n	1.960	1.845	0.592	1.970
G_1	1.001	1.182	2.445	1.251
$\lambda (0.05,8)$	2.126	2.126	2.126	2.020 ^a
$\lambda (0.01,8)$	2.274	2.274	2.274	2.139 ^a
判定结果	无离群值	无离群值	有离群值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。
a 分别为显著性水平 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$ 下测定次数 $n=7$ 时的临界值。

从上表结果可知，3#样品中5号实验室的平均值为离群值，剔除后采用格拉布斯 (Grubbs) 法对3号样品再次进行离群值检验，结果见表3-25所示。

表 3-25 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	3# %
1	74.177
2	74.192
3	74.277
4	74.171
5	/
6	74.008
7	74.162
8	74.339
总平均值 \bar{x}	74.189
标准偏差 s	0.104
G_n	1.445
G_1	1.757
$\lambda (0.05,7)$	2.020
$\lambda (0.01,7)$	2.139
判定结果	无离群值

从上表结果可知，3#样品中剔除5号实验室数据后已无离群值。

12.2 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 3-26 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 3-26 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	0.166	0.0276	11	0.127	0.0161	11	0.0958	0.00919	11	0.0651	0.00424	11
2	0.187	0.0350	11	0.143	0.0205	11	0.0980	0.00959	11	0.0762	0.00581	11
3	0.207	0.0427	11	0.167	0.0277	11	0.176	0.0311	11	0.128	0.0165	11
4	0.169	0.0287	11	0.137	0.0189	11	0.0966	0.00933	11	0.0773	0.00597	11
5	0.132	0.0175	11	0.111	0.0123	11	/	/	/	/	/	/
6	0.110	0.0122	11	0.119	0.0141	11	0.162	0.0262	11	0.146*	0.0213	11
7	0.110	0.0121	11	0.142	0.0201	11	0.101	0.0101	11	0.0605	0.00366	11
8	0.152	0.0232	11	0.111	0.0124	11	0.0895	0.00802	11	0.0741	0.00549	11
s_{\max}	0.207			0.167			0.176			0.146		
s_{\max}^2	0.0427			0.0277			0.0311			0.0213		
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	0.20			0.142			0.104			0.0629		
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.2145			0.1951			0.3004			0.3381		
$C(\alpha, m, n)$	$C(0.05, 8, 11)=0.2829$ $C(0.01, 8, 11)=0.3248$			$C(0.05, 8, 11)=0.2829$ $C(0.01, 8, 11)=0.3248$			$C(0.05, 7, 11)=0.3154$ $C(0.01, 7, 11)=0.3616$			$C(0.05, 7, 11)=0.3154$ $C(0.01, 7, 11)=0.3616$		
判定结果	无离群值			无离群值			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, 4#样品的 6 号实验室为歧离值, 仍计入后续统计。

12.3 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 3-27 所示。

表 3-27 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	96.511	0.166	0.0276	94.516	0.127	0.0161	74.177	0.0958	0.0092	51.908	0.0651	0.00424
2	96.479	0.187	0.0350	94.447	0.143	0.0205	74.192	0.0980	0.0096	51.922	0.0762	0.00581

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 %
3	96.432	0.207	0.0427	94.643	0.167	0.0277	74.277	0.1763	0.0311	51.815	0.1283	0.01646
4	96.530	0.169	0.0287	94.525	0.137	0.0189	74.171	0.0966	0.0093	51.899	0.0773	0.00597
5	96.780	0.132	0.0175	94.709	0.111	0.0123	/	/	/	/	/	/
6	96.391	0.110	0.0122	94.645	0.119	0.0141	74.008	0.1619	0.0262	51.749	0.1458	0.02127
7	96.591	0.110	0.0121	94.501	0.142	0.0201	74.162	0.1005	0.0101	51.889	0.0605	0.00366
8	96.964	0.152	0.0232	94.850	0.111	0.0124	74.339	0.0895	0.0080	52.150	0.0741	0.00549
总平均值 \bar{x} / %	96.585			94.604			74.189			51.904		
重复性方差 s_r^2	0.025			0.018			0.015			0.009		
重复性标准 偏差 s_r	0.158			0.133			0.122			0.095		
重复性限 r	0.45			0.38			0.34			0.27		
实验室间方 差 s_L^2	0.035			0.016			0.009			0.015		
再现性方差 s_R^2	0.060			0.034			0.024			0.024		
再现性标准 偏差 s_R	0.24			0.18			0.15			0.15		
再复性限 R	0.69			0.52			0.44			0.43		

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 3-28 所示。

表 3-28 各样品水平的平均值、重复性限 (r) 和再现性限 (R)

$w_w/\%$	51.90	74.19	94.60	96.58
r	0.27	0.34	0.38	0.45
R	0.43	0.44	0.52	0.69

注：95%置信概率。

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

钨铼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。钨是钨铼二元合金中的基体成分，相关产品标准均对钨铼合金中钨的名义含量作出了规定，由此可见，准确测定钨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支撑作用。然而目前国内外与上述产品标准相配套的准确

测定钨铍合金中钨元素含量的分析方法标准尚处于空白，因此具有十分迫切的必要性。

（二）项目的可行性

辛克宁重量法是测定高含量钨的经典分析方法，目前已作为标准方法应用到相关金属及其合金和化合物的成分分析当中。因此，本标准采用辛可宁重量法测定钨铍合金中质量分数为 70%~98%的钨含量，具有一定的科学性和可行性。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铍合金、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，其中牵头起草的 YS/T 1562.2-2022《钨铜合金化学分析方法 第 2 部分：钨含量的测定 辛可宁重量法》即采用辛可宁重量法测定钨铜合金中质量分数为 40.00%~96.00%的钨含量。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

本标准是在充分调研当前国内外钨铍合金相关产品标准以及成分分析需求的基础上，通过大量试验研究和验证而建立的，填补了国内在钨铍合金中钨含量定量分析方面的标准空白。本标准的测定范围覆盖了目前行业内常规生产和应用的钨铍合金品种中钨元素的含量水平，规定了统一的测定方法和分析步骤，并且给出了该标准方法的精密度水平，具有较高的适用性、先进性和可操作性，为行业内开展钨铍合金中钨含量的测定提供了一个统一、可靠的标尺，对于提高不同实验室间分析检测结果的可靠性和可比性，消除供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷起到了重要的支撑作用，也有助于进一步推动钨铍合金产业的高质量发展，增强钨铍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。在标准起草过程中充分考虑到了国内外钨铍合金相关产品标准的技术内容，修订后钨元素的测定范围完全覆盖了目前各种牌号的钨铍合金中钨元素的含量水平，能够与国内外现行的钨铍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

无。

十二、其他应予说明的事项

无。