

钨铌合金化学分析方法
第 3 部分：钾含量的测定
火焰原子吸收光谱法

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	3
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及主要试验和验证情况分析	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.仪器工作条件的确定	8
3.测试酸度的考察	8
4.消电离剂加入量的考察	9
5.共存元素干扰情况的考察	9
6.工作曲线绘制及特征浓度计算	10
7.精密度试验	13
8.方法的重复性和再现性	19
9.正确度试验	24
四、标准中涉及的专利情况	25
五、标准预期达到的社会效益等情况	25

（一）项目的必要性	25
（二）项目的可行性	26
（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	26
六、采用国际标准和国外先进标准的情况	26
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	26
八、重大分歧意见的处理经过和依据	27
九、标准性质的建议说明	27
十、贯彻标准的要求和措施建议	27
十一、废止现行有关标准的建议	27
十二、其他应予说明的事项	27

钨铼合金化学分析方法

第 3 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法

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 3 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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 2022-0463T-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。

材料的理化性质与其化学成分之间有着紧密联系。在钨铼合金制备过程中通常会添加微量的钾元素（以钾的氧化物形式），在高温烧结时钨铼合金中的钾元素发生挥发，从而在材料内部形成气孔，气孔经加工后沿轴向拉长；退火后拉长的气孔形成弥散的平行于丝轴的气泡行，这种弥散的气泡俗称为钾泡。钾泡能够阻碍钨晶粒的横向长大，从而提高钨铼合金的高温抗下垂性能，改善再结晶后的室温塑性，有利于绕丝和运输贮存。钨铼合金相关产品对钾元素的含量有明确规定，其中 GB/T 4184-2021《钨铼合金丝》规定了钾的含量范围为 0.004%~0.009%。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钾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 12 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、有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色金属集团控股有限公司、铜陵有色金属集团股份有限公司、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；有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心为一验单位，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；大冶有色金属集团控股有限公司、铜陵有色金属集团股份有限公司、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：张闯、陈雄飞、高琳、张静、李晓娜、逯孟丽、陈诗韵、顾旭盛、唐清、李晓瑜、潘颖、廖云安、刘柳枝、任树贵、刘美、张芳、鲍中瑞、方迪、王奕昀、余昶、李展鹏、徐青。

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	张闯、陈雄飞、高琳、张静	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	李晓娜、鲍中瑞、逯孟丽、方迪、陈诗韵、王奕昀、顾旭盛、余昶、唐清、李展鹏	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	李晓瑜、潘颖、廖云安	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。
4	刘美、张芳、徐青、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、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 3 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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），正式下达该标准的制订任务，标准名称为《钨铼合金化学分析方法 第 3 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》，项目计划编号为 2022-0463T-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《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3部分:钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的起草工作,由中铼新材料有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司、有研粉末新材料(合肥)有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色金属集团控股有限公司、铜陵有色金属集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司等10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。经检验,所有牌号的样品中钾元素的含量大致在0.0003%左右。因此,充分考虑到试验样品的代表性,最终选择WRe5和WRe25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

牌号	形态	钾的含量水平
WRe5	丝状	~0.0003%
WRe25	丝状	~0.0003%

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,仪器工作条件优化,溶液酸度、消电离剂加入量、共存元素干扰、特征浓度等试验研究,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《钨铍合金化学分析方法 第3部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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《钨铍合金化学分析方法 第3部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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《钨铍合金化学分析方法》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《钨铍合金化学分析方法 第3部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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，主要为用于基体匹配的金属钨和金属铍中钾元素的限量建议应不大于0.0001%。主编单位根据上述意见和建议对标准征求意见稿和编制说明进行了修改完善，将用于基体匹配的金属钨和金属铍中钾元素的限量修改为0.0001%。

3.2 标准在线征求意见

2023年5月~7月编制组面向国内钨铍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4个，主要意见和建议为：

- (1) “4 原理”中将“以乙炔-空气火焰”移到“加入氯化铯作消电离剂”后面。
- (2) “5.1”改为“水，GB/T 6682，二级”。
- (3) “8.2”中增加“取其平均值”。
- (4) “8.5.1”中“钾元素标准溶液（5.8）”删掉“元素”二字。
- (5) 附录 A 表 A.1 中“ ω_K ”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 3 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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，建立了钨铼合金中钾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及主要试验和验证情况分析

（一）测定范围的确定

钾元素为钨及钨合金制备过程中一种常用的添加剂元素。现行产品标准 GB/T 4181-2017《钨丝》包含了 WK80、WK60、WK40、W1 四种牌号的钨丝，每种牌号中钾元素含量分别规定为 0.007%~0.009%、0.005%~0.007%、0.003%~0.005%和<0.003%；产品标准 GB/T 4184-2021《钨铼合金丝》包含了 W-1Re、W-3Re、W-5Re 三种牌号，其中钾元素的含量范围规定为 0.004%~0.009%。因此，为了能够满足相关行业对常见的钨铼合金产品中

钾含量的分析检测需求，根据上述产品标准的规定，结合目前钨铼合金生产和贸易的实际情况，以及相关分析方法标准的技术内容（如 GB/T 4324.18-2012《钨化学分析方法 第 18 部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法》），最终确定本标准测定钾元素的含量范围为 0.0005%~0.010%。

（二）测定方法的选择

目前金属及其合金中钾元素的分析方法主要有火焰原子吸收光谱法（AAS 法）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES 法）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS 法）、X 射线荧光光谱法（XRF 法）等。钾元素在 ICP-OES 和 ICP-MS 中灵敏度较低，且易受到钨、铼等共存元素的干扰；XRF 法需要与待测样品在化学成分和制备工艺上相同或相近的固体标准样品或内控样品，比较难获得，且由于铼与钨之间相互存在的基体效应，形成的校正曲线线性较差。而 AAS 法对于测定碱金属和碱土金属元素具有较高的灵敏度，且受到的基体效应和共存元素干扰相对较小。目前 AAS 法已作为一种标准分析方法应用于钨及其化合物中钾含量的测定，GB/T 4324.18-2012《钨化学分析方法 第 18 部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法》描述了采用 AAS 法测定钨粉、钨条、碳化钨、三氧化钨、蓝钨、紫钨、仲钨酸铵、偏钨酸铵等样品中质量分数为 0.0005%~0.080%的钾含量，具有较高的精密度和正确性。因此，本方法选择采用 AAS 法测定钨铼合金中的钾含量。

（三）试验和验证情况

1. 样品溶解方法的确定

以 WRe5 和 WRe25 样品为研究对象，分别称取 0.50 g 于一组 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入不同量及配比的硝酸和氢氟酸混合酸，观察样品溶解效果，结果见表 3-1 所示。

表 3-1 不同溶样方法对 WRe5 和 WRe25 样品的溶解效果

序号	加入酸及用量	试验现象/结果	
		WRe5	WRe25
1	5 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸	有不溶物及黄色固体析出	有不溶物及黄色固体析出
2	6 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸	有黄色固体析出	有黄色固体析出
3	6 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	溶液清澈，无析出	溶液清澈，无析出
4	7 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	溶液清澈，无析出	溶液清澈，无析出
5	8 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	溶液清澈，无析出	溶液清澈，无析出

从上表结果可以看出，当用 6 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸溶解时，样品能够完全溶解，然而由于氢氟酸加入量较少，溶液中的钨离子极易水解成黄色的三氧化钨；当氢氟酸加入量增加到 3 mL 时，能够有效抑制钨离子的水解。因此，为了能够保证不同牌号的钨铼合金能够溶解完全，且无三氧化钨析出，最终选择 7 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸溶解样品。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心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。

2. 仪器工作条件的确定

分别采用纯水和 2 $\mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液调节燃烧头垂直和水平方向的位置，使燃烧头处于最佳的测试位置。根据仪器说明书及推荐的工作参数，最终确定仪器的工作条件，见如表 3-2 所示。

表 3-2 选择的仪器工作条件

测定元素	波长 nm	灯电流 mA	狭缝宽度 nm	燃烧器高度 mm	空气流量 L/min	乙炔流量 L/min
K	766.5	5	0.7	5	10	2.5

由于不同品牌或型号的仪器（原子吸收分光光度计）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。

3. 测试酸度的考察

以 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.60 $\mu\text{g/mL}$ 的钾标准溶液为研究对象，分别加入不同体积的硝酸+氢氟酸混合酸溶液，按照选定的试验条件测试其吸光度，考察溶液酸度对吸光度的影响，结果见表 3-3 所示。

表 3-3 测试溶液酸度对钾吸光度的影响

序号	硝酸+氢氟酸体积	吸光度	
		0.025 $\mu\text{g/mL}$	0.60 $\mu\text{g/mL}$
1	0 mL	0.0165	0.333
2	2 mL 硝酸	0.0172	0.342
3	3 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸	0.0183	0.347
4	6 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸	0.0196	0.358
5	7 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	0.0194	0.362
6	9 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	0.0187	0.359
7	12 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸	0.0182	0.350

从上表结果可以看出，随着溶液酸度的不断增加，吸光度呈现先增加后降低的趋势，在 7 mL 硝酸+3 mL 氢氟酸的溶液环境下（酸度 10%）吸光度几乎达到最大值，这与待测元素在分析过程中受到的物理干扰有关。因此，本标准选择的溶液测试酸度为 10%，且为了保证分析结果的准确性，系列标准溶液的酸度应与待测试液保持接近或一致。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心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. 消电离剂加入量的考察

钾元素的电离能较低 ($<5 \text{ eV}$)，在乙炔-空气火焰中极易发生电离，使基态原子数目减少，从而导致测试的吸光度降低，需要加入合适的消电离剂抑制钾元素的电离，消除电离干扰。通常采用氯化铯作为消电离剂，以 $0.025 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.60 \mu\text{g/mL}$ 的钾标准溶液为研究对象，加入不同体积的氯化铯溶液 (25 g/L)，按照选定的试验条件测试其吸光度，测定结果如表 3-4 所示。

表 3-4 氯化铯溶液加入量对钾吸光度的影响

序号	氯化铯溶液加入量	吸光度	
		$0.025 \mu\text{g/mL}$	$0.60 \mu\text{g/mL}$
1	0 mL	0.0198	0.359
2	1 mL	0.0254	0.513
3	2 mL	0.0274	0.547
4	3 mL	0.0312	0.586
5	4 mL	0.0324	0.594
6	5 mL	0.0326	0.598
7	6 mL	0.0328	0.599

从上表结果可以看出，随着氯化铯溶液加入量的增加，钾的吸光度逐渐增加，表明氯化铯对钾电离干扰的抑制作用明显；当氯化铯加入量增加到 4 mL 及以上时，钾的吸光度逐渐趋于稳定。因此，为了保证电离干扰消除完全，本标准选择氯化铯溶液的加入量为 5 mL。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心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。

5. 共存元素干扰情况的考察

5.1 基体元素干扰情况的考察

钨铼合金中主要基体元素为钨 (W) 和铼 (Re)。根据相关产品标准的规定，合金中 W 的含量范围在 70%~100%之间，Re 的含量范围在 0.5%~30%之间。以 $0.025 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.60 \mu\text{g/mL}$ 的钾标准溶液为研究对象，分别加入不同量的 W 或 Re 元素，按照选定的试验条件测试其吸光度，考察基体元素对钾吸光度和测得值的，结果见表 3-5 所示。

表 3-5 基体元素对钾测试结果的干扰情况

共存元素	加入量 mg	$0.025 \mu\text{g/mL}$		$0.60 \mu\text{g/mL}$	
		吸光度	测得值 $\mu\text{g/mL}$	吸光度	测得值 $\mu\text{g/mL}$
W	0	0.0327	0.0251	0.596	0.596
	350	0.0271	0.0195	0.445	0.441
	500	0.0224	0.0149	0.382	0.377
Re	0	0.0327	0.0251	0.596	0.596
	50	0.0296	0.0220	0.562	0.559
	150	0.0260	0.0184	0.533	0.529

从上表结果可以看出，随着溶液中 W 或 Re 含量（质量）的增加，钾的吸光度和测得值逐渐减低，表明分析过程的基体效应明显。通常采用直接稀释法、基体匹配法、标准加入法等方法消除或校正基体效应。直接稀释法需要增大称样量，而标准加入法操作繁琐，不易推广，因此，本标准采用基体匹配法，即在准备空白试液和系列标准溶液时，应称取与待测样品基体相匹配的钨质量和铼质量。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心对该试验条件进行了验证，均发现 W 和 Re 产生明显的基体效应，影响钾的吸光度的准确测定，一致同意主编单位的选择，采用基体匹配法校正基体效应。

5.2 共存元素的综合干扰

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，合金中除了基体元素 W 和 Re 外，还可能共存着 Fe、Se、Ta、Ir 等微量或痕量元素，大致含量范围见表 3-6 所示。

表 3-6 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

以 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.60 $\mu\text{g/mL}$ 的钾标准溶液为研究对象，加入各共存元素在合金中可能的最大量，按照选定的试验条件测试其吸光度，考察共存元素的综合干扰情况，结果见表 3-7 所示。

表 3-7 共存元素对钾测试结果的综合干扰情况

共存元素及加入量 mg	0.025 $\mu\text{g/mL}$		0.60 $\mu\text{g/mL}$	
	吸光度	测得值 $\mu\text{g/mL}$	吸光度	测得值 $\mu\text{g/mL}$
0	0.0326	0.0251	0.598	0.597
Se 5、Fe 0.5、Ta 0.5、Ir 0.5	0.0324	0.0249	0.596	0.595
W 500、Re 5、Se 5、Fe 0.5、Ta 0.5、Ir 0.5	0.0216	0.0140	0.353	0.351
W 350、Re 150、Se 5、Fe 0.5、Ta 0.5、Ir 0.5	0.0214	0.0138	0.352	0.349

从上表结果可以看出，合金中的微量/痕量元素对钾的测试结果几乎没有影响，吸光度和测得值的降低主要来自 W 和 Re 的基体抑制效应。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心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. 工作曲线绘制及特征浓度计算

6.1 工作曲线的绘制

以 WRe5 和 WRe25 样品为研究对象。称取 7 份与样品含钨量和铼量相同的钨基体和铼基体于一组 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 7 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸，加热至完全溶解，取下，冷却至室温，分别移入 7 个塑料容量瓶中。移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL 钾元素标准溶液（5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）分别于这 7 个塑料容量瓶中，各加入 5 mL 氯化铯溶液（25 g/L），用水稀释至刻度，混匀（对应钾的质量浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。于原子吸收光谱仪 766.5 nm 处，采用空气-乙炔火焰，以水调零，测量系列标准溶液中钾的吸光度。以钾的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 3-1 和表 3-8 所示。

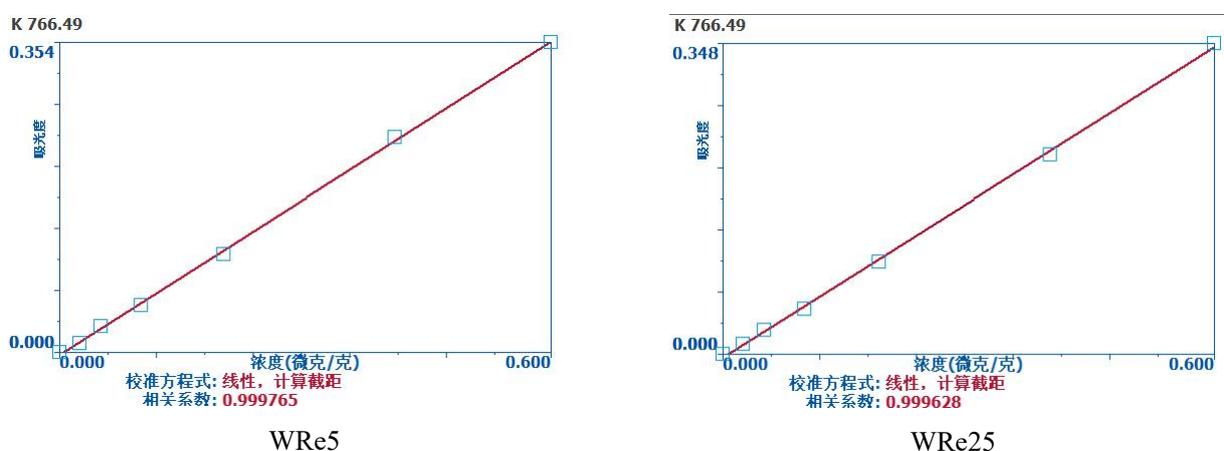


图 3-1 工作曲线图

表 3-8 钾系列标准溶液的工作曲线

WRe5	质量浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.025	0.050	0.10	0.20	0.40	0.60
	吸光度	0.0019	0.0212	0.0358	0.0653	0.1234	0.2381	0.3536
	曲线方程及 相关系数	$y=0.5810x+0.0058, r=0.9998$						
WRe25	质量浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.025	0.050	0.10	0.20	0.40	0.60
	吸光度	0.0024	0.0172	0.0308	0.0643	0.1164	0.2351	0.3481
	曲线方程及 相关系数	$y=0.5763x+0.0031, r=0.9996$						

从上述结果可以看出，工作曲线的线性相关系数均大于 0.999，线性相关性良好，能够满足分析检测要求。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心配制相同浓度的系列标准溶液，在各自选定的仪器工作条件下测定标准溶液

的吸光度，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数均大于 0.999（见表 3-9），与主编单位的试验结果一致。

表 3-9 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 r	
	WRe5	WR25
有研合肥	0.9992	0.9994
北矿检测	0.9996	0.9995
中金岭南	0.9993	0.9998
国合青岛	0.9998	0.9997
广州院	0.9995	0.9995

6.2 特征浓度的计算

特征浓度是指在一定试验条件下，能得到 1%吸收或 0.0044 吸光度（Abs）时的被测元素的浓度或质量。根据 WRe5 样品的基体组成绘制工作曲线，按照 $C_s = C \cdot 0.0044 / A$ ($\mu\text{g/mL}$) 计算得到钾的特征浓度为 0.0076 $\mu\text{g/mL}$ 。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心基于各自绘制的工作曲线，采用相同的计算公式分别得到钾的特征浓度，见表 3-10 所示。

表 3-10 各验证单位计算得到的该方法钾元素的特征浓度

单位简称	钾的特征浓度 $\mu\text{g/mL}$
有研合肥	0.0093
北矿检测	0.0076
中金岭南	0.01
广州院	0.0073

根据上述试验结果，充分考虑不同实验室的仪器在性能和状态上的差异，在满足测定下限的前提下，本方法规定钾的特征浓度应不大于 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.3 仪器精密度的考察

根据 WRe5 样品的基体分别配制系列标准溶液中最低浓度（非“零”浓度）溶液和最高浓度溶液，即浓度分别为 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.60 $\mu\text{g/mL}$ ，在选定的仪器工作条件下，分别测试 10 次吸光度，计算 10 次测试结果的平均值和标准偏差，见表 3-11 所示。

表 3-11 最低浓度和最高浓度标准溶液吸光度测量结果

标准溶液浓度 $\mu\text{g/mL}$	吸光度测试结果 ($n=10$)	平均值 \bar{A}	标准偏差 %
0.025	0.0214、0.0215、0.0216、0.0215、0.0213、0.0215、 0.0214、0.0214、0.0215、0.0213	0.0214	0.000097
0.60	0.3492、0.3530、0.3523、0.3517、0.3551、0.3489、 0.3512、0.3510、0.3531、0.3538	0.3519	0.0020

从上表测试和计算结果可以看出，用最高浓度的标准溶液（0.60 μg/mL）测量 10 次吸光度，其标准偏差为平均吸光度的 0.54%；用最低浓度的标准溶液（非“零”浓度标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差为最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.028%。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心在各自选定的仪器工作条件下，按照要求分别对最低浓度（非“零”浓度）溶液（0.025 μg/mL）和最高浓度溶液（0.60 μg/mL）标准溶液的吸光度进行测定，计算结果见表 3-12 所示。

表 3-12 各验证单位对仪器精密度的考察结果

单位简称	$s_{\max}/\bar{A}_{\max} (n=10)$ %	$s_{\min}/\bar{A}_{\max} (n=10)$ %
有研合肥	0.43	0.032
北矿检测	0.28	0.026
中金岭南	0.61	0.35
国合青岛	0.48	0.17
广州院	0.81	0.027

根据上述试验结果，充分考虑不同实验室的仪器在性能和状态上的差异，在满足本标准分析检测要求的基础上，参考火焰原子吸收光谱法测定相似或相近基体中钾含量的分析方法标准（如 GB/T 4324.18-2012、GB/T 4325.16-2013），最终规定：**最高浓度标准溶液 10 次吸光度测量结果的标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%；最低浓度的标准溶液（非“零”浓度标准溶液）10 次吸光度测量结果的标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。**

7. 精密度试验

7.1 主编单位的精密度试验

由于收集到的钨铼合金样品中钾含量很低（~0.0003%），本标准在实际产品的基础上通过加标方式合成人工样品来开展方法的精密度试验。样品合成方法如下：

（a）称取 0.500X gWRe5 样品，分别加入 1.00 mL 和 6.00 mL 钾标准溶液（1 μg/mL），分别命名为 WRe5-1 和 WRe5-2。

（b）称取 0.500X gWRe25 样品，分别加入 2.50 mL 和 5.00 mL 的钾标准溶液（10 μg/mL），分别命名为 WRe25-1 和 WRe25-2。

按照选定的试验步骤对每个样品独立测试 9 次，结果见表 3-13 所示。

表 3-13 精密度试验

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00051	0.00153	0.00523	0.0104
2	0.00054	0.00155	0.00525*	0.0101
3	0.00053	0.00148	0.00511	0.0100
4	0.00050	0.00149	0.00509	0.0099
5	0.00053	0.00149	0.00524	0.0100
6	0.00051	0.00157	0.00504	0.0106
7	0.00051	0.00156	0.00508	0.0107
8	0.00051	0.00156	0.00525*	0.0098
9	0.00053	0.00151	0.00523	0.0103
平均值/%	0.00052	0.00153	0.00517	0.0102
s/%	0.000014	0.000035	0.000087	0.00032
RSD (n=9) /%	2.70	2.29	1.69	3.14
G _n	1.547	1.238	0.957 ^a	1.581
G ₁	1.385	1.333	1.490	1.265
λ (0.05,9)	2.215	2.215	0.1492 ^a	2.215
λ (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）。

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1.69%~3.14%，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G₁小于显著性水平α=0.05下的临界值时，则判定为正确值；当G_n或G₁大于显著性水平α=0.05下的临界值，且小于显著性水平α=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G₁大于显著性水平α=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，WRe25-1样品水平中最大的两个测量值(0.00525%)判定为歧离值，仍计入后续统计中；其余3个样品水平均无离群值。

7.2 各验证单位的精密度试验

9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 3-14~表 3-22 所示。

表 3-14 有研粉末新材料（合肥）有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00051	0.00150	0.00512	0.0102
2	0.00050	0.00151	0.00522	0.0098
3	0.00049	0.00149	0.00529	0.0104
4	0.00051	0.00149	0.00521	0.0103
5	0.00050	0.00143	0.00519	0.0107
6	0.00051	0.00152	0.00518	0.0102
7	0.00049	0.00148	0.00520	0.0103
8	0.00048	0.00146	0.00521	0.0106
9	0.00051	0.00154	0.00522	0.0101
平均值/%	0.00050	0.00149	0.00520	0.0103
s/%	0.000011	0.000033	0.000044	0.00027
G_n	0.894	1.501	1.924	1.542
G_1	1.789	1.876	1.899	1.833
$\lambda(0.05,9)$	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 3-15 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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00052	0.00155	0.00522	0.0105
2	0.00053	0.00157	0.00526	0.0100
3	0.00053	0.00149	0.00512	0.0103
4	0.00051	0.00150	0.00509	0.0099
5	0.00053	0.00148	0.00525	0.0101
6	0.00051	0.00154	0.00508	0.0106
7	0.00052	0.00156	0.00506	0.0107
8	0.00051	0.00155	0.00527	0.0098
9	0.00054	0.00153	0.00525	0.0104
平均值/%	0.00052	0.00153	0.00518	0.0103
s/%	0.000011	0.000032	0.000088	0.00032
G_n	1.627	1.234	1.048	1.386
G_1	1.118	1.543	1.338	1.421
$\lambda(0.05,9)$	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 3-16 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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00052	0.00159	0.00511	0.0103
2	0.00052	0.00154	0.00516	0.0103
3	0.00047	0.00149	0.00511	0.0102
4	0.00047	0.00154	0.00506	0.0102
5	0.00052	0.00154	0.00516	0.0102
6	0.00052	0.00159	0.00511	0.0103
7	0.00047	0.00159	0.00526	0.0102
8	0.00047	0.00154	0.00528	0.0101
9	0.00052	0.00154	0.00526	0.0102
平均值/%	0.00050	0.00155	0.00517	0.0102
s/%	0.000026	0.000033	0.000080	0.00007
G_n	0.843	1.167	1.401	1.167
G_1	1.054	1.833	1.345	1.833
$\lambda(0.05,9)$	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 3-17 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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00072	0.00171	0.00529	0.0101
2	0.00069	0.00172	0.00533	0.0099
3	0.00067	0.00165	0.00525	0.0103
4	0.00073	0.00173	0.00534	0.0098
5	0.00075	0.00166	0.00516	0.0104
6	0.00069	0.00179	0.00509	0.0102
7	0.00078	0.00169	0.00511	0.0097
8	0.00071	0.00168	0.00521	0.0101
9	0.00074	0.00179	0.00501	0.0100
平均值/%	0.00072	0.00171	0.00520	0.0101
s/%	0.000034	0.000051	0.00012	0.00023
G_n	1.750	0.355 ^a	1.231	1.499
G_1	1.459	1.248	1.648	1.548
$\lambda(0.05,9)$	2.215	0.1492 ^a	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	0.0851 ^a	2.387	2.387
判定结果	无离群值	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）。

表 3-18 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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00052	0.00156	0.00524	0.0100
2	0.00050	0.00157	0.00537	0.0104
3	0.00054	0.00154	0.00528	0.0107
4	0.00050	0.00155	0.00519	0.0105
5	0.00051	0.00157	0.00529	0.0101
6	0.00051	0.00152	0.00513	0.0098
7	0.00052	0.00158	0.00527	0.0106
8	0.00053	0.00156	0.00536	0.0105
9	0.00054	0.00153	0.00510	0.0101
平均值/%	0.00052	0.00155	0.00525	0.0103
s/%	0.000015	0.000020	0.000094	0.00031
G_n	1.374	1.333	1.307	1.298
G_1	1.229	1.667	1.580	1.622
$\lambda(0.05,9)$	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 3-19 大冶有色金属有限责任公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00053	0.00154	0.00506	0.0106
2	0.00051	0.00153	0.00519	0.0098
3	0.00054	0.00152	0.00524	0.0099
4	0.00051	0.00157	0.00506	0.0104
5	0.00052	0.00156	0.00511	0.0105
6	0.00053	0.00148	0.00499	0.0103
7	0.00050	0.00155	0.00522	0.0107
8	0.00053	0.00149	0.00510	0.0102
9	0.00052	0.00155	0.00525	0.0101
平均值/%	0.00052	0.00153	0.00514	0.0103
s/%	0.000013	0.000031	0.000093	0.00031
G_n	1.488	1.229	1.236	1.374
G_1	1.663	1.699	1.572	1.555
$\lambda(0.05,9)$	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 3-20 铜陵有色金属集团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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00062	0.00122	0.00407	0.0100
2	0.00049	0.00104	0.00437	0.0100
3	0.00057	0.00138	0.00410	0.0099
4	0.00055	0.00105	0.00407	0.0097
5	0.00069	0.00101	0.00413	0.0098
6	0.00045	0.00091	0.00420	0.0095
7	0.00049	0.00120	0.00430	0.0097
8	0.00055	0.00107	0.00414	0.0098
9	0.00060	0.00102	0.00392	0.0096
平均值/%	0.00056	0.00110	0.00414	0.0098
s/%	0.000074	0.000142	0.00014	0.00017
G_n	1.794	1.977	1.694	0.615 ^a
G_1	1.435	1.342	1.686	1.619
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	0.1492 ^a
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	0.0851 ^a
判定结果	无离群值	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）。

表 3-21 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 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00052	0.00147	0.00521	0.0099
2	0.00052	0.00151	0.00501	0.0100
3	0.00054	0.00149	0.00529	0.0101
4	0.00050	0.00153	0.00509	0.0100
5	0.00052	0.00151	0.00515	0.0099
6	0.00052	0.00153	0.00515	0.0101
7	0.00054	0.00157	0.00513	0.0100
8	0.00054	0.00151	0.00515	0.0100
9	0.00050	0.00151	0.00505	0.0101
平均值/%	0.00052	0.00151	0.00514	0.0100
s/%	0.000016	0.000028	0.000083	0.00008
G_n	1.137	1.992	1.846	1.137
G_1	1.421	1.594	1.525	1.421
$\lambda(0.05,9)$	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 3-22 安泰天龙钨钼科技有限公司的精密度试验结果

样品编号 测定次数	试验结果 %			
	WRe5-1	WRe5-2	WRe25-1	WRe25-2
1	0.00331	0.00153	0.00634	0.01130
2	0.00331	0.00151	0.00645	0.01150
3	0.00334	0.00148	0.00646	0.01130
4	0.00336	0.00139	0.00650	0.01120
5	0.00321	0.00151	0.00640	0.01140
6	0.00316	0.00146	0.00635	0.01130
7	0.00319	0.00153	0.00661	0.01110
8	0.00321	0.00153	0.00661	0.01110
9	0.00320	0.00148	0.00611	0.01090
平均值/%	0.00325	0.00149	0.00643	0.0112
s/%	0.000075	0.000046	0.00016	0.00018
G_n	1.413	0.851	1.201	1.479
G_1	1.265	2.214	2.055	1.849
$\lambda(0.05,9)$	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

各验证单位 4 个样品水平的精密度试验数据均无离群值。

8. 方法的重复性和再现性

8.1 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 3-23 所示。

表 3-23 组间格拉布斯 (*Grubbs*) 离群值检验结果

样品编号 单位编号	WRe5-1 %	WRe5-2 %	WRe25-1 %	WRe25-2 %
1	0.00052	0.00153	0.00517	0.0102
2	0.00050	0.00149	0.00520	0.0103
3	0.00052	0.00153	0.00518	0.0103
4	0.00050	0.00155	0.00517	0.0102
5	0.00072	0.00171	0.00520	0.0101
6	0.00052	0.00155	0.00525	0.0103
7	0.00052	0.00153	0.00514	0.0103
8	0.00056	0.00110*	0.00414	0.0098
9	0.00052	0.00151	0.00514	0.0100
10	0.00325*	0.00149	0.00643*	0.0112*
总平均值 \bar{x}	0.00081	0.00150	0.00520	0.0103
标准偏差 s	0.00086	0.00015	0.00054	0.0004
G_n	2.838	1.374	2.264	2.553

样品编号 单位编号	WRe5-1 %	WRe5-2 %	WRe25-1 %	WRe25-2 %
G_1	0.364	2.599	1.958	1.281
$\lambda(0.05,10)$	2.290	2.290	2.290	2.290
$\lambda(0.01,10)$	2.482	2.482	2.482	2.482
判定结果	有离群值	有离群值	有离群值	有离群值
*表示为歧离值或离群值。				

从上表结果可知，样品水平 WRe5-1 和 WRe25-2 中的最大值、WRe5-2 中的最小值为离群值，应剔除。样品水平 WRe25-1 中的最大值（0.00643%），尽管其 *Grubbs* 统计值（2.264）小于 95% 置信概率下的临界值（2.290），但已经非常接近；采用类似基体的分析方法标准 GB/T 4324.18-2012 进行技术分析：该组数据的极差 $R=0.00643\%-0.00414\%=0.00229\%$ ，大于 GB/T 4324.18-2012 规定的相应含量水平的实验室间允许差（0.0015%），因此最大值应当剔除。

将剔除离群值后的各组数据再次进行 *Grubbs* 检验，结果见表 3-24 所示。

表 3-24 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	WRe5-1 %	WRe5-2 %	WRe25-1 %	WRe25-2 %
1	0.00052	0.00153	0.00517	0.0102
2	0.00050	0.00149	0.00520	0.0103
3	0.00052	0.00153	0.00518	0.0103
4	0.00050	0.00155	0.00517	0.0102
5	0.00072*	0.00171*	0.00520	0.0101
6	0.00052	0.00155	0.00525	0.0103
7	0.00052	0.00153	0.00514	0.0103
8	0.00056	/	0.00414*	0.0098
9	0.00052	0.00151	0.00514	0.0100
10	/	0.00149	/	/
总平均值 \bar{x}	0.00054	0.00154	0.00507	0.0102
标准偏差 s	0.00007	0.00007	0.00035	0.0002
G_n	2.581	2.513	0.529	0.770
G_1	0.613	1.028	2.654	2.117
$\lambda(0.05,9)$	2.215	2.215	2.215	2.215
$\lambda(0.01,9)$	2.387	2.387	2.387	2.387
判定结果	有离群值	有离群值	有离群值	无离群值
*表示为歧离值或离群值。				

从上表结果可知，样品水平 WRe5-1 和 WRe5-2 中的最大值、WRe25-1 中的最小值为离群值，应剔除。样品水平 WRe25-2 中已无离群值。

将剔除离群值后的各组数据进行第三次组间 *Grubbs* 检验，结果见表 3-25 所示。

表 3-25 第三次组间格拉布斯 (Grubbs) 离群值检验结果

样品编号 单位编号	WRe5-1 %	WRe5-2 %	WRe25-1 %
1	0.00052	0.00153	0.00517
2	0.00050	0.00149	0.00520
3	0.00052	0.00153	0.00518
4	0.00050	0.00155	0.00517
5	/	/	0.00520
6	0.00052	0.00155	0.00525
7	0.00052	0.00153	0.00514
8	0.00056*	/	/
9	0.00052	0.00151	0.00514
10	/	0.00149	/
总平均值 \bar{x}	0.00052	0.00152	0.00518
标准偏差 s	0.00002	0.00002	0.00004
G_n	2.160	1.158	1.908
G_1	1.080	1.368	0.701
$\lambda(0.05,8)$	2.126	2.126	2.126
$\lambda(0.01,8)$	2.274	2.274	2.274
判定结果	有歧离值	无离群值	无离群值

*表示为歧离值或离群值。

从上表结果可知，样品水平 WRe5-2 和 WRe25-1 中已无离群值，WRe5-1 中的最大值经检验为歧离值，仍计入后续统计。

8.2 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 3-26 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} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

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	WRe5-1			WRe5-2			WRe25-1			WRe25-2		
	s_i %	s_i^2 %	n									
1	0.000014	2.0E-10	9	0.000035	1.3E-09	9	0.000087	7.6E-09	9	0.00032	1.1E-07	9
2	0.000011	1.3E-10	9	0.000033	1.1E-09	9	0.000044	2.0E-09	9	0.00027	7.3E-08	9

样品编号 单位编号	WRe5-1			WRe5-2			WRe25-1			WRe25-2		
	s_i %	s_i^2 %	n									
3	0.000011	1.3E-10	9	0.000032	1.1E-09	9	0.000088	7.8E-09	9	0.00032	1.1E-07	9
4	0.000026	6.8E-10	9	0.000033	1.1E-09	9	0.000080	6.4E-09	9	0.00007	4.9E-09	9
5	/	/	/	/	/	/	0.00012	1.5E-08	9	0.00023	5.3E-08	9
6	0.000015	2.3E-10	9	0.000020	4.0E-10	9	0.000094	8.9E-09	9	0.00031	9.7E-08	9
7	0.000013	1.7E-10	9	0.000031	9.7E-10	9	0.000093	8.7E-09	9	0.00031	9.5E-08	9
8	0.000074*	5.5E-09	9	/	/	/	/	/	/	0.00017	2.9E-08	9
9	0.000016	2.6E-10	9	0.000028	7.9E-10	9	0.000083	6.9E-09	9	0.00008	6.4E-09	9
10	/	/	/	0.000046	2.2E-09	9	/	/	/	/	/	/
S_{\max}	0.000074			0.000046			0.00012			0.00032		
S^2_{\max}	5.5E-09			2.2E-09			1.5E-08			1.1E-07		
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	7.3E-09			9.0E-09			6.4E-08			5.8E-07		
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.7534			0.2455			0.2370			0.1902		
$C(\alpha, m, n)$	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, 9, 9)=0.2768 C(0.01, 9, 9)=0.3207		
判定结构	有离群值			无离群值			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，样品水平 WRe5-1 中 8 号实验室的测试结果不等精度，统计量大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值，因此判定为离群值而被剔除；其余三个水平中各实验室测试数据之间均为等精度。

对样品水平 WRe5-1 剔除离群值后的数据重新进行 *Cochran* 检验，结果见表 3-27 所示。

表 3-27 第二次科克伦 (*Cochran*) 等精度检验结果

样品编号 单位名称	WRe5-1		
	s_i %	s_i^2 %	n
1	0.000014	2.0E-10	9
2	0.000011	1.3E-10	9
3	0.000011	1.3E-10	9
4	0.000026*	6.8E-10	9
6	0.000015	2.3E-10	9
7	0.000013	1.7E-10	9
9	0.000016	2.6E-10	9
S_{\max}	0.000026		
S^2_{\max}	6.8E-10		
$\sum_{i=1}^m s_i^2$	1.8E-09		
$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$	0.3778		
$C(\alpha, m, n)$	C(0.05, 7, 9)=0.3384 C(0.01, 7, 9)=0.3911		
判定结果	有歧离值		

样品编号 单位名称	WRe5-1		
	s_i %	s_i^2 %	n
*表示为歧离值或离群值。			

从上表结果可以看出，样品水平 WRe5-1 中 4 号实验室的测试结果为不等精度，判定为歧离值，但仍计入后续统计。

9.3 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 3-28 所示。

表 3-28 方法的重复性限和再现性限计算结果

样品编号 单位编号	WRe5-1			WRe5-2			WRe25-1			WRe25-2		
	平均值 %	s_i %	s_i^2 %									
1	0.00052	0.000014	2.0E-10	0.00153	0.000035	1.3E-09	0.00517	0.000087	7.6E-09	0.0102	0.00032	1.1E-07
2	0.00050	0.000011	1.3E-10	0.00149	0.000033	1.1E-09	0.00520	0.000044	2.0E-09	0.0103	0.00027	7.3E-08
3	0.00052	0.000011	1.3E-10	0.00153	0.000032	1.1E-09	0.00518	0.000088	7.8E-09	0.0103	0.00032	1.1E-07
4	0.00050	0.000026	6.8E-10	0.00155	0.000033	1.1E-09	0.00517	0.000080	6.4E-09	0.0102	0.00007	4.9E-09
5	/	/	/	/	/	/	0.00520	0.00012	1.5E-08	0.0101	0.00023	5.3E-08
6	0.00052	0.000015	2.3E-10	0.00155	0.000020	4.0E-10	0.00525	0.000094	8.9E-09	0.0103	0.00031	9.7E-08
7	0.00052	0.000013	1.7E-10	0.00153	0.000031	9.7E-10	0.00514	0.000093	8.7E-09	0.0103	0.00031	9.5E-08
8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.0098	0.00017	2.9E-08
9	0.00052	0.000016	2.6E-10	0.00151	0.000028	7.9E-10	0.00514	0.000083	6.9E-09	0.0100	0.00008	6.4E-09
10	/	/	/	0.00149	0.000046	2.2E-09	/	/	/	/	/	/
总平均值 \bar{x} /%	0.00051			0.00152			0.00518			0.0102		
重复性方差 s_r^2	2.7E-10			1.2E-09			8.3E-09			6.40E-08		
重复性标准偏差 s_r	0.000017			0.000035			0.000092			0.00026		
重复性限 r	0.00005			0.00010			0.00027			0.00074		
实验室间方差 s_L^2	1E-10			4.5E-10			2E-09			3E-08		
再现性方差 s_R^2	4E-10			1.7E-09			2E-08			1E-07		
再现性标准偏差 s_R	0.00002			0.000042			0.00015			0.0004		
再现性限 R	0.00006			0.00012			0.00043			0.0012		

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 3-29 所示。

表 3-29 各样品水平的平均值、重复性限 (r) 和再现性限 (R)

w_k /%	0.0005	0.0015	0.0052	0.010
r	0.0001	0.0002	0.0003	0.001
R	0.0001	0.0002	0.0005	0.002
注：95%置信概率。				

9. 正确度试验

分别采用加标回收试验和方法比对试验考察本方法的正确度。

9.1 加标回收试验

向 WRe5、WRe25 钨铼合金样品中分别加入不同量的钾标准溶液（1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），按照选定的试验方法进行测定，结果见表 3-30 所示。

表 3-30 加标回收率

样品编号	样品中含钾量 μg	加入钾量 μg	测得钾量 μg	回收率 %
WRe5	1.63	2.00	3.58	97.50
	1.63	4.00	5.64	100.2
WRe25	1.49	2.00	3.57	104.0
	1.49	4.00	5.52	100.8

由上表结果可以看出，加标回收率为 97.50%~104.0%，表明本方法的正确度较好。

一验单位有研粉末新材料（合肥）有限公司、北矿检测技术有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心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 93.5%~106.5%，见表 3-31 所示。

表 3-31 各验证单位的加标回收率

单位简称	加标回收率 %	
	WRe5	WRe25
有研合肥	96.69、98.75	98.28、101.1
北矿检测	99.5、101.3	96.6、98.2
中金岭南	97.8、102.1	97.42、100.5
国合青岛	93.5、101.3	106.5、102.5
广州院	98.16、101.2	99.33、102.7

上述验证结果进一步表明本方法具有较高的正确度，能够满足定量分析的需求。

9.2 方法比对试验

按照“7.1（b）”的操作步骤合成 WRe25-1 和 WRe25-2 两个水平的样品，分别采用本方法和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法进行测定，采用平均值一致性检验（ t 检验）法对两种分析方法的测定结果进行统计和分析，见表 3-32 所示。当统计量 t 小于或等于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值时，则表明两种分析方法测试结果之间的一致性较好；当统计量 t 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值时，则表明两种分析方法测试结果之间具有显著性差异。

表 3-32 两种分析方法测试结果的平均值一致性检验（ t 检验）结果

分析方法	测定次数	测试结果 %	
		WRe25-1	WRe25-2
ICP-MS 法	1	0.00524	0.0102

分析方法	测定次数	测试结果 %	
		WRe25-1	WRe25-2
	2	0.00527	0.0101
	3	0.00513	0.0099
	4	0.00508	0.0102
	5	0.00522	0.0104
	6	0.00518	0.0106
	7	0.00503	0.0099
	8	0.00509	0.0105
	9	0.00517	0.0100
	平均值 \bar{x}_1 /%	0.00516	0.0102
	s_1 /%	0.000081	0.00026
	n_1	9	9
AAS 法	平均值 \bar{x}_2 /%	0.00517	0.0102
	s_2 /%	0.000087	0.00032
	n_2	9	9
$t = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}}$		0.252	0
临界值 $t(0.05, f)$		2.12	2.12
注：自由度 $f=n_1+n_2-2$ 。			

从上表结果可以看出，两个样品水平中 AAS 法与 ICP-MS 法测试结果的平均值之间一致性良好，无显著性差异，表明本标准的分析方法正确度良好。

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。钾元素作为钨及钨合金制备过程中常用的一种添加元素，可以有效提高材料的高温性能，改善再结晶后的室温塑性，有利于钨及钨合金丝的绕丝和运输储存。因此，准确测定钨铼合金中钾的含量对于研究材料的理化性能、改进制备工艺、把控产品质量具有十分重要的支撑作用。根据钨铼合金丝等产品标准，钨铼合金中钾含量一般在 0.004%~0.009%范围，然目前国内外还没有与上述产品标准相配套的分析测试标准。因此，制定钨铼合金中钾元素的分析检测方法标准具有很强的必要性。

（二）项目的可行性

火焰原子吸收光谱法是测定金属、合金及矿物中钾元素的一种常用的分析方法，具有灵敏度相对较高、操作简便等优点。国家标准 GB/T 4324.18-2012《即采用火焰原子吸收光谱法测定钨粉、钨条、碳化钨、三氧化钨、蓝钨、紫钨、仲钨酸铵、偏钨酸铵等样品中质量分数为 0.0005%~0.080%的钾含量，表明该方法具有较强的可行性。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，也牵头或参与起草了多项关于火焰原子吸收光谱法测定钾元素含量的分析方法标准，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

本标准是在充分调研当前国内外钨铼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，填补了国内在钨铼合金中钾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铼合金品种中钾元素的含量水平，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，为行业内开展钨铼合金中钾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。在标准起草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以及分析方法的测定下限，修订后钾元素的测定范围覆盖了目前各种牌号的钨铼合金中钾元素的含量水平，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

无。

十二、其他应予说明的事项

无。