

钨的发射光谱分析方法

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函（2022）312 号文件要求，行业标准《钨的发射光谱分析方法》的修订工作由崇义章源钨业股份有限公司负责牵头，项目编号 2022-1726T-YS，项目完成年限为 2024 年 6 月。

1.2 项目情况

钨是一种特殊的金属，由于其氧化物三氧化钨只溶于碱、氢氟酸-硝酸体系，因此测量其中的微量元素，比较理想的方法是采用氢氟酸-硝酸溶解后，使用 ICP-MS 或者直接使用 GD-MS 测定，ICP-MS 由于检出限高，不能满足产品中低于 5ppm 的检测，而且多数元素还存在严重的光谱干扰和基体干扰。采用 ICP-MS 法测定时，必须使用氟酸-硝酸溶解试样，时间周期长，而且钨基体的污染大，成本高，国内较少钨生产企业采用该方法测定。GD-MS 由于高昂的价格企业一般负担不起，而且一般都是用于分析高纯（5N）或超高纯（6N）钨材料中的杂质元素时使用。

YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》自发布以来，已经为行业服务十余年。但随着科学技术的发展和检测方法的创新，该标准使用的检测设备和检测方法的不适应性越来越明显。首先是检测步骤多，过程繁琐，测样效率低下；其次是现标准采用的平面光栅摄谱仪中的平面光栅会产生罗兰鬼线以及多级衍射线间的重叠而出现谱线干扰，从而导致检测结果精确度不高；此外，人工读谱译谱的过程中光会对人的眼睛造成伤害。基于以上原因，近些年来平面光栅摄谱仪因不能适应时代的需求而逐渐被直流电弧直读光谱仪所取代。

钨的发射光谱分析方法经过多年的发展，国内在 2000 年以前就实现了计算机数据采集和数据分析，国外则更早，株洲硬质合金集团分测中心制取的成套三氧化钨发射光谱行业标准样品就是用计算机数据采集和数据分析定值的，有着较高的准确度。近几年，随着光谱技术的拓展，国内外先后出现了以 CCD 为检测器的电弧直读光谱仪，国外仪器厂家有美国利曼公司，国内有杭州聚光和北京瑞

利（原北二光），目前株洲硬质合金集团下属的中国有色金属工业硬质合金质检站，北京有色金属研究总院都购买了美国利曼的电弧直读光谱仪，崇义章源钨业股份有限公司技术中心（国家级技术中心）和南昌硬质合金有限公司检测中心购买了杭州聚光的电弧直读光谱仪，此外赣州的钨与稀土国家质量监督检验中心、厦门钨业的钨材料工程研究技术研究中心、厦门金鹭特种合金有限公司检测中心、潮州翔鹭钨业的广东省钨材料工程技术中心等国内知名钨企业都计划购买电弧直读光谱仪，相信不用几年，电弧直读光谱仪就将在钨行业普及。

采用直流电弧发射光谱测定钨中杂质元素的含量，技术上比较成熟，由于制样简单、成本低、分析周期短、光谱干扰少被国内钨企业广泛采用，当引入计算机数据采集和处理系统后，分析准确度、精度都大大提高，检出限由原来的 5ppm 降低到 1ppm，使得传统的直流电弧发射光谱法获得了新生，由原先的半定量分析升级为定量分析。

崇义章源钨业股份有限公司技术中心安装电弧直读光谱仪后，对钨的发射光谱进行了深入的研究，包括检出限的分析，重复性分析，杂质干扰测定等方面，尤其是杂质干扰方面，已经进行了掺碳化钒（<1%）、碳化铬（<1%）碳化钨粉，YG类混合料（钴小于10%），YT类混合料（钛小于15%）的光谱干扰研究，获得了理想的解决方案。本公司对于传统的钨发射光谱方法进行优化，提高分析准确性和适用性，同时利用电弧直读光谱分析方法，将检出限、定量限降低了十倍，工作曲线的拟合系数从原先的0.99提高到0.9995以上，使得定量分析的精确度大大提高。

经交流，YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》的第一起草单位自贡硬质合金有限责任公司目前已不使用平面光栅摄谱仪进行钨的杂质元素含量分析，与此同时，该公司也未购置直读光谱仪且短期内也无购置计划，崇义章源钨业股份有限公司作为YS/T 559-2009标准的第二起草单位，特申请修订此标准，在保持原平面光栅摄谱仪的内容不变的基础上加入直读光谱仪的内容，使之更加适应当前钨行业日益严苛的质量控制需求。本标准的制定既是方法技术的进步，也是我国作为一个钨资源大国的迫切需要，彰显了我国国产检测设备以及检测技术方面的进步。

本次修订主要涉及以下方面：

- a) 增加了5.21光谱缓冲剂配备表（见表2）及注；

- b) 增加了5.22蔗糖溶液；
- c) 更改了5.23石墨电极；
- d) 增加了6.1直流电弧-直读光谱仪；
- e) 增加了6.2数据自动采集和计算系统与侧位光度计联用；
- f) 更改了7.4实验步骤；
- g) 增加了7.6直流电弧-直读光谱仪测定；
- h) 增加了7.6.1测定条件；
- i) 增加了7.6.2激发、数据采集与计算。

1.3 承担单位情况

1.3.1 崇义章源钨业股份有限公司

崇义章源钨业股份有限公司（以下简称“公司”），位于“世界钨都”——江西省赣州市的崇义县，始创于2000年。公司主要从事钨精矿、仲钨酸铵、氧化钨、钨粉、碳化钨粉、热喷涂粉、硬质合金制品的生产及销售。目前公司拥有6座采矿权矿山、6个探矿权矿区、4个钨冶炼及精深加工厂，4家全资子公司，1家控股子公司及2家参股公司，建立了从钨上游采矿、选矿，中游冶炼至下游精深加工的完整一体化生产体系，是国内钨行业产业链完整的厂商之一，于2010年在深交所上市（股票简称：章源钨业，股票代码：002378）。目前公司具备年产仲钨酸铵10000吨、钨粉15000吨、碳化钨粉10600吨、热喷涂粉300吨、硬质合金1500吨的生产能力。

公司系中国钨业协会主席单位，中国钨业协会硬质合金分会副会长单位。于2008年经江西省科、财、税等部门联合认定为“高新技术企业”，2011年经科技部、国资委和全国总工会联合认定为“第三批国家创新型企业”，2012年经工信部和财政部认定为“国家技术创新示范企业”。2013年公司技术中心被认定为“国家认定企业技术中心”。2015年公司获批人力资源和社会保障部“博士后科研工作站”设站单位。中国工程院、中国地质科学院、中南大学、江西理工大学分别在公司设立了院士工作站、博士后工作站、博士后研究基地、研究生教育创新基地。公司先后通过了ISO9001:2015质量管理体系、ISO14001:2015环境管理体系、ISO9001:2015党建质量管理体系、ISO45001:2018职业健康安全管理体系、GB/T29490-2013知识产权管理体系、GB/T23331-2012/ISO50001:2011能源管理体系、GB/T23001-2017信息化和工业化融合管理体系的认证。

公司开发专利专有技术130余项，授权专利56项，其中发明专利28项，主

持和参与制定国家标准、行业标准 22 项，拥有 15 项省级认定的新产品、新技术、新工艺，承担国家、省级及其他重点重大科技项目 30 余项，荣获“国家科技进步二等奖”、“江西省科技进步一等奖”等共 11 项省部级以上科技奖。近年来，公司通过加大科研投入，强化科研平台建设，优化科技创新团队等措施，在钨的采、选、冶、加全产业链上均取得长足进步，其中钨的采矿、选矿、冶炼及粉末冶金工艺技术和产品质量居国内领先水平，部分达到国际领先水平，硬质合金生产技术和产品质量居国内先进。

公司始终致力于由资源优势向产业优势转化，不断延伸中下游精深加工产业链，产品范围覆盖全产业链，是商务部批准的“钨品国营贸易出口资格企业”。“章源”商标是中国驰名商标，“章源”牌钨粉、碳化钨粉系列产品是江西省名牌产品。

1.4 参编单位及主要起草人工作情况

整个标准起草过程中各参编单位给予了大力支持帮助。由崇义章源钨业股份有限公司与湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、自贡硬质合金有限责任公司、株洲硬质合金集团、西安汉唐分析检测有限公司、赣州虹飞钨钼材料有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心(江西省钨与稀土研究院)等单位一起提供标准样品的数据验证。

标准主要起草人及分工见下表。

表 1 标准主要起草人及分工

序号	起草人	分工
1		负责全过程的标准编制、协调工作
2		负责标准审核、协调工作
3		负责调研、验证、标准起草
4		协助收集文件中产品情况调研，客户使用情况等资料收集
5		协助文件方案中技术资料讨论，数据收集

1.5 主要工作过程

1.5.1 预研阶段

2020 年 8 月-2021 年 10 月，由崇义章源钨业股份有限公司标准小组对 YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》标准进行了考察研究，发现该标准方法中很多操作已经不合时宜，亟需进行标准的修订和更新。进一步的了解了国内检测及

市场应用情况，并开展现场实验验证，与企业技术人员、客户讨论了标准的技术要求。根据上述情况，整理并编制形成了 YS/T 559-20xx《钨的发射光谱分析方法》的标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料。

1.5.2 立项阶段

1) 2021 年 11 月，崇义章源钨业股份有限公司确定向全国有色金属标准化委员会提交 YS/T 559-20xx《钨的发射光谱分析方法》的标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会论证结论为同意标准修订申报。

2) 2022 年 11 月，工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函〔2022〕312 号文件要求，YS/T 559-20xx《钨的发射光谱分析方法》修订工作由崇义章源钨业股份有限公司负责牵头，项目编号 2022-1726T-YS，项目完成年限为 2024 年。

1.5.3 起草阶段

1) 2022 年 11 月，崇义章源钨业股份有限公司接到 YS/T 559-20xx《钨的发射光谱分析方法》标准的修订任务后，立即组织相关技术人员成立了标准编制组，进行了相关资料的查询与收集工作，制订了工作计划和进度安排。

2) 2022 年 12 月~2023 年 3 月，编制组对需要修订的部分和参与修订机构进行沟通交流，并对产品的可相关性能进行了初步的试验工作，对数据进行了对比分析。

3) 2023 年 4 月，对相关资料进行了分析和总结，并对产品分类和化学成分等相关问题进行核实，经修改，形成了本标准的征求意见稿和编制说明。

1.5.4 征求意见阶段

本标准在会议前以召开专题会议、发送标准邮件、标委会网站上公开挂网等多种形式和办法进行了广泛的征求意见。

二、标准的修订原则、主要内容与论据

1.1 符合性：本着与时俱进、切合实际、合理利用资源、促进科技进步、促进产业升级与产品结构调整、满足市场需要和供需双方公平受益、获取最大社会效益的基本原则。文件严格按照 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》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了

编写。

1.2 合理性：反映当前国内各相关企业的生产检测技术水平，宜于应用，经济上合理。

1.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。通过本标准的制定，促进国内外生产企业和相关行业的技术进步以及钨资源的检测起到积极作用。

1.4 主要试验验证情况

该方法的条件验证试验由崇义章源钨业股份有限公司和湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司共同完成，采用三氧化钨发射光谱标准样品 YSS001-1996 进行验证，验证结果如下。

1.4.1 样品选择

试验中所用的标准样品由株洲硬质合金集团制取的成套三氧化钨发射光谱标准样品 YSS001-1996，其各成份含量见表 1。

表 1 标准样品

质量分数/%

元素/点序	1	2	3	4	5
Al	0.00043	0.0011	0.0027	0.0068	0.0166
As	0.00076	0.0018	0.0046	0.0114	0.0281
Bi	0.000071	0.00018	0.00042	0.00099	0.0025
Ca	0.00047	0.0011	0.0027	0.0069	0.0171
Cd	0.000064	0.00018	0.00046	0.0012	0.0028
Co	0.00043	0.0010	0.0027	0.0070	0.0170
Cr	0.00042	0.0010	0.0026	0.0063	0.0163
Cu	0.000089	0.00022	0.00054	0.0014	0.0035
Fe	0.00043	0.0010	0.0025	0.0065	0.0160
Mg	0.00029	0.00066	0.0017	0.0040	0.0102
Mn	0.00045	0.0011	0.0028	0.0070	0.0174
Mo	0.0018	0.0045	0.0114	0.0280	0.0686
Ni	0.00025	0.00061	0.0016	0.0039	0.0099

Pb	0.000098	0.00026	0.00062	0.0014	0.0041
Sb	0.00047	0.0012	0.0031	0.0073	0.0179
Si	0.00042	0.0012	0.0030	0.0060	0.0148
Sn	0.000079	0.00016	0.00037	0.00094	0.0022
Ti	0.00044	0.0010	0.0026	0.0067	0.0169
V	0.00038	0.00093	0.0025	0.0066	0.0166

实验验证样品选择以下具有代表性样品，样品由崇义章源钨业股份有限公司提供，分别是：

- 1、高纯度杂质含量低的三氧化钨样品： WO_3 ；
- 2、个别杂质元素较高的碳化钨粉样品：WC（粉末粒度为 $30\mu m$ ）。

以上两个样品经过充分混匀并通过多次检验确保其具有代表性，其各成份含量见表 2。

表 2 实验样品

质量分数/%

元素/样品	WO_3	WC
Al	<0.0004	<0.0005
As	<0.0008	<0.0008
Bi	<0.0001	<0.0001
Ca	<0.0005	<0.0006
Cd	<0.0001	<0.0001
Co	<0.0004	5
Cr	<0.0004	31
Cu	<0.0001	<0.0001
Fe	<0.0005	31
Mg	<0.0003	<0.0003
Mn	<0.0005	<0.0005
Mo	<0.0018	<0.0018
Ni	<0.0003	10

Pb	<0.0001	<0.0001
Sb	<0.0005	<0.0006
Si	<0.0005	<0.0006
Sn	<0.0001	<0.0001
Ti	<0.0004	<0.0005
V	<0.0004	<0.0005

1.4.2 测定范围的确定

因直读光谱仪生产的厂家不同,进口和国产仪器本身的灵敏度和精确度也不同,所使用的标准物质也有所不同,故不对测定范围进行修改,参照原发射光谱标准的测定范围,见表3。

表3 测定范围

元素	测定范围/%	元素	测定范围/%
铁	0.0003~0.020	砷	0.00005~0.020
硅	0.0004~0.020	铅	0.00005~0.0024
铝	0.0002~0.010	铋	0.00005~0.0024
锰	0.0002~0.010	锡	0.00005~0.0024
镁	0.00015~0.010	铈	0.00025~0.010
镍	0.00015~0.010	铜	0.00003~0.0070
钛	0.00025~0.015	铬	0.00025~0.015
钒	0.00025~0.015	钙	0.0004~0.015
钴	0.00025~0.015	钼	0.0010~0.050
镉	0.00005~0.0030		

1.4.3 缓冲剂的选择

光谱缓冲剂是在发射光谱分析中,同时加入到试样中以降低干扰的添加物。光栅摄谱法所使用的旧缓冲剂为石墨碳粉、氟化钠、碳酸钠、氧化锌、氧化镓、氧化锆,直读光谱仪所选用的新缓冲剂为石墨碳粉95%、碳酸锂5%,其中加入石墨碳粉可以使易挥发的三氧化钨(沸点1750°C, D 850°C显著升华)转化为极难挥发的碳化钨(沸点6000°C),抑制基体元素的蒸发、减少基体干扰,碳

酸锂可以稳定弧焰，促进杂质元素的蒸发。实验选择标准样品 2#、3#以及两个实验样品，按照实验步骤分析，结果见表 4。

表 4 缓冲剂选择实验

质量分数/%

缓冲剂 元素/点序	旧缓冲剂				新缓冲剂			
	2#	3#	WO ₃	WC	2#	3#	WO ₃	WC
Al	0.0010	0.0027	<0.0004	<0.0005	0.0011	0.0027	<0.0004	<0.0005
As	0.0018	0.0045	<0.0008	<0.0008	0.0018	0.0046	<0.0008	<0.0008
Bi	0.00018	0.00045	<0.0001	<0.0001	0.00018	0.00044	<0.0001	<0.0001
Ca	0.0011	0.0027	<0.0005	<0.0006	0.0011	0.0027	<0.0005	<0.0006
Cd	0.00020	0.00049	<0.0001	<0.0001	0.00019	0.00047	<0.0001	<0.0001
Co	0.0010	0.0027	<0.0004	5	0.0010	0.0027	<0.0004	5
Cr	0.0010	0.0026	<0.0004	31	0.0010	0.0026	<0.0004	30
Cu	0.00028	0.00056	<0.0001	<0.0001	0.00026	0.00054	<0.0001	<0.0001
Fe	0.0010	0.0025	<0.0005	32	0.0010	0.0025	<0.0005	31
Mg	0.00070	0.0017	<0.0003	<0.0003	0.00071	0.0017	<0.0003	<0.0003
Mn	0.0011	0.0028	<0.0005	<0.0005	0.0011	0.0028	<0.0005	<0.0005
Mo	0.0046	0.0115	<0.0018	<0.0018	0.0045	0.0114	<0.0018	<0.0018
Ni	0.00065	0.0016	<0.0003	10	0.00066	0.0016	<0.0003	10
Pb	0.00029	0.00064	<0.0001	<0.0001	0.00027	0.00063	<0.0001	<0.0001
Sb	0.0013	0.0031	<0.0005	<0.0006	0.0012	0.0031	<0.0005	<0.0006
Si	0.0012	0.0031	<0.0005	<0.0006	0.0012	0.0030	<0.0005	<0.0006
Sn	0.00018	0.00035	<0.0001	<0.0001	0.00019	0.00037	<0.0001	<0.0001
Ti	0.0010	0.0026	<0.0004	<0.0005	0.0010	0.0026	<0.0004	<0.0005
V	0.00099	0.0025	<0.0004	<0.0005	0.00096	0.0025	<0.0004	<0.0005

由表 4 可见，使用两种缓冲剂均能满足检测要求，且新缓冲剂简单易配制，故可选用石墨碳粉 95%+碳酸锂 5%为缓冲剂。

1.4.4 试样蒸发稳定性的提高

样品的起弧和激发过程中，经常发生试样从电极中飞溅出来，影响分析结果

的准确性。在电极装满试样后，滴加蔗糖溶液并烘干，使粉末样品黏结起来，减少了起弧的飞溅，在样品中形成一个孔穴，激发时样品不与弧焰直接接触，而通过电极的热传导作用使试样升温，样品激发时形成熔珠不会冒出电极端，减少了电弧的游离，提高了分析结果的准确性。分别对两个实验样品进行滴加蔗糖溶液实验，分别连续测定 11 次，结果见表 5。

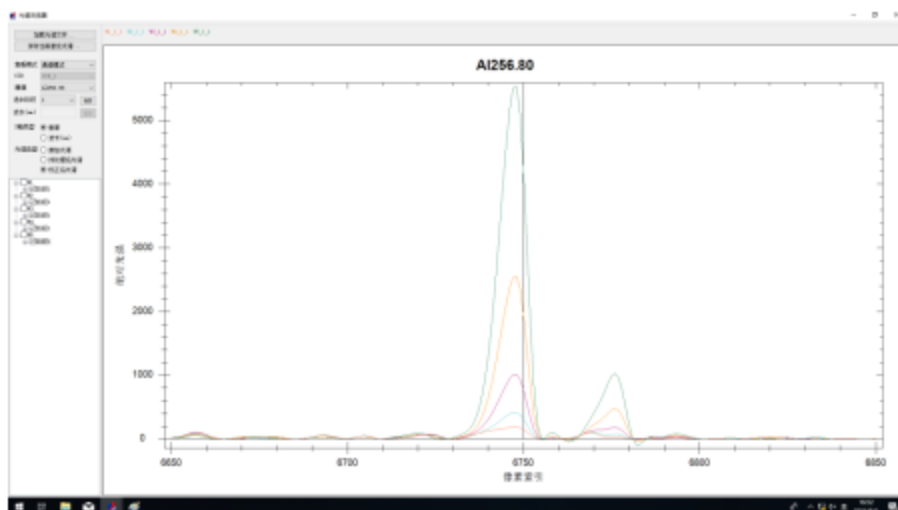
表 5 试样稳定性实验

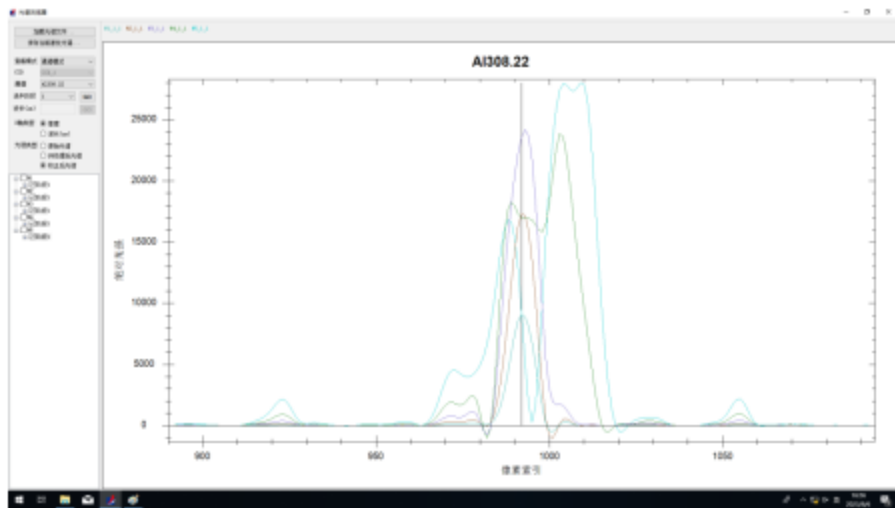
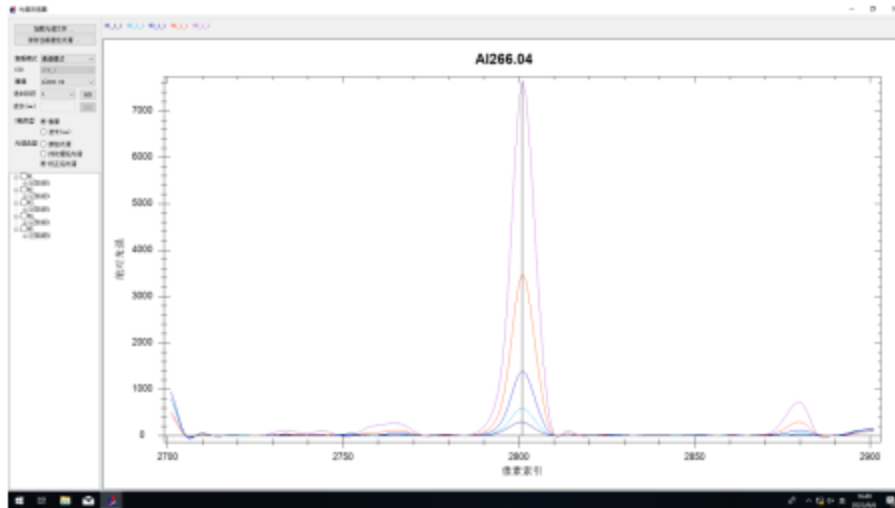
样品	实验情况	分析结果
WO ₃	按照实验步骤制样后未滴加蔗糖溶液	有 1 份样品飞溅，结果无效
	按照实验步骤制样后滴加一滴蔗糖溶液	无样品飞溅，结果满意
WC	按照实验步骤制样后未滴加蔗糖溶液	有 3 份样品飞溅，结果无效
	按照实验步骤制样后滴加一滴蔗糖溶液	无样品飞溅，结果满意

由表 5 可见，滴入蔗糖溶液后可以减少样品飞溅的情况发生，特别是对于粉末粒度大的样品，必要时需加入一滴蔗糖溶液。

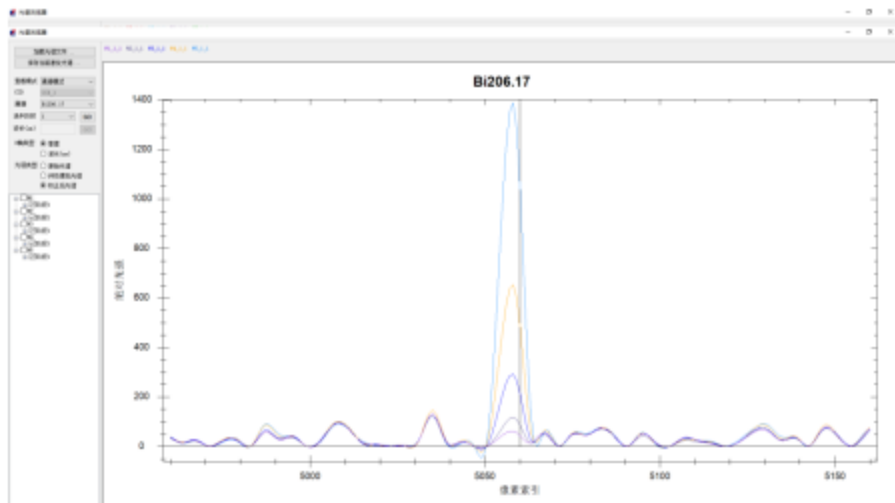
1.4.5 分析线的选择

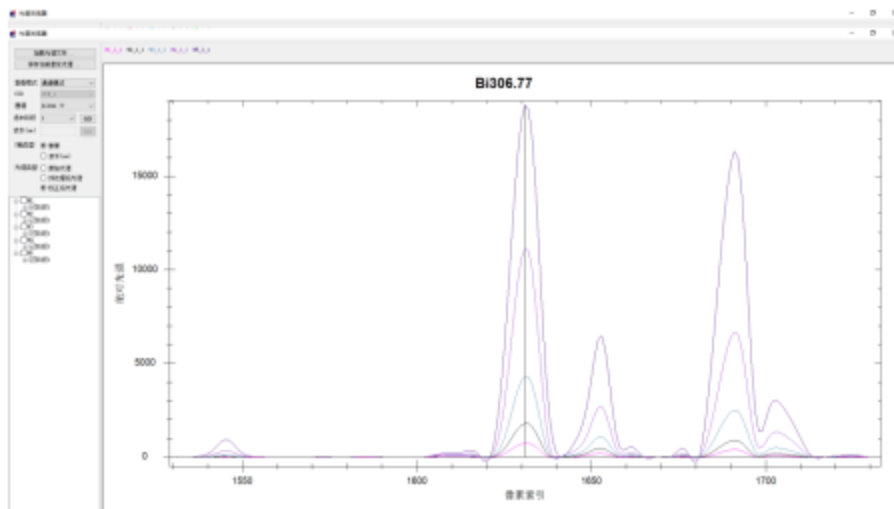
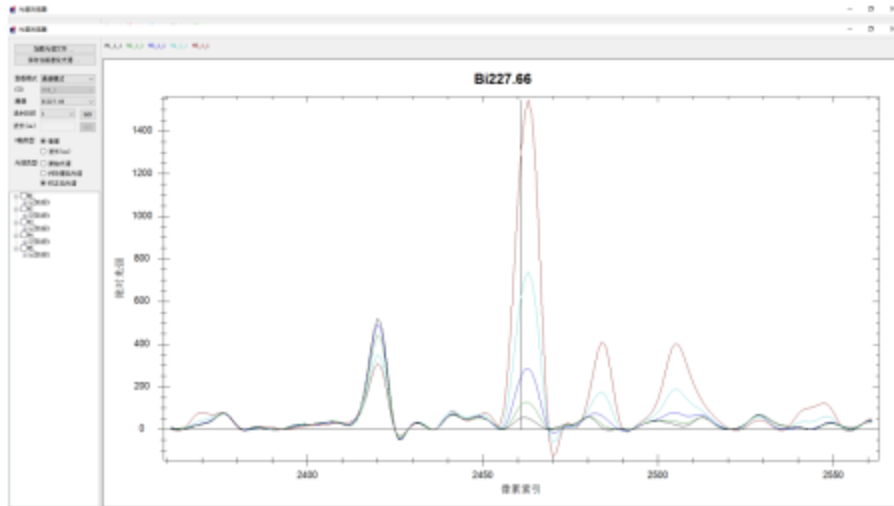
由于钨基体的谱线非常丰富，故在选择直读光谱仪的谱线分析线时，应选择自吸小、展宽较小、其他元素干扰小等特点的谱线，如今直读光谱仪都有自带内标、自动扣背景的功能，所以在选择分析线的时候更加方便明朗，可根据标准样品光谱图形判定所选谱线是否合适，主要通过分析光谱的强度，峰形以及干扰情况来判定，现通过五个标准样品的各元素光谱图形判定见如下系列图。



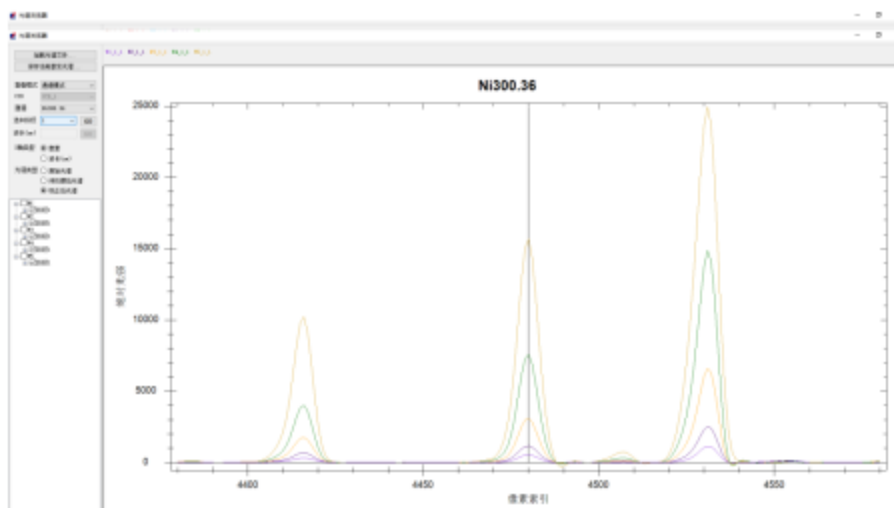


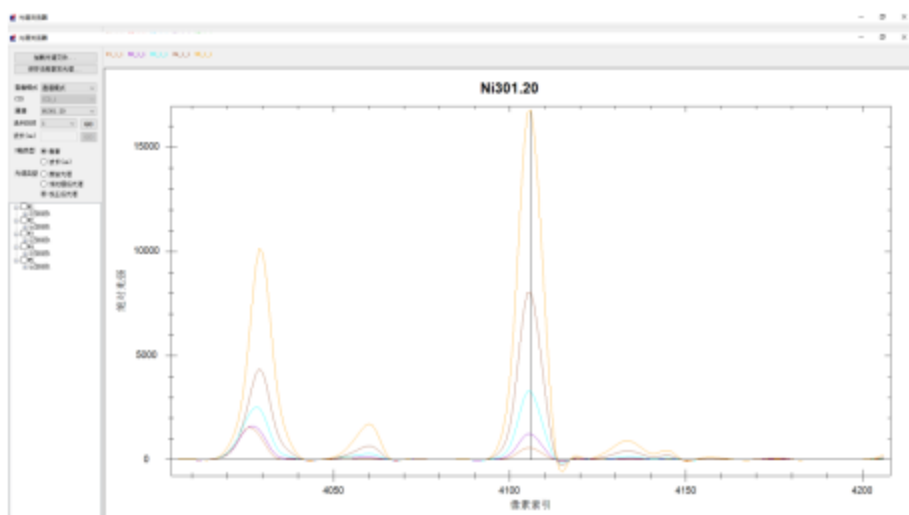
以上三图为 A1 的三条谱线，对比发现，在 266.04nm 时强度明显，干扰少，故选择 A1 元素的分析线为 266.04nm。



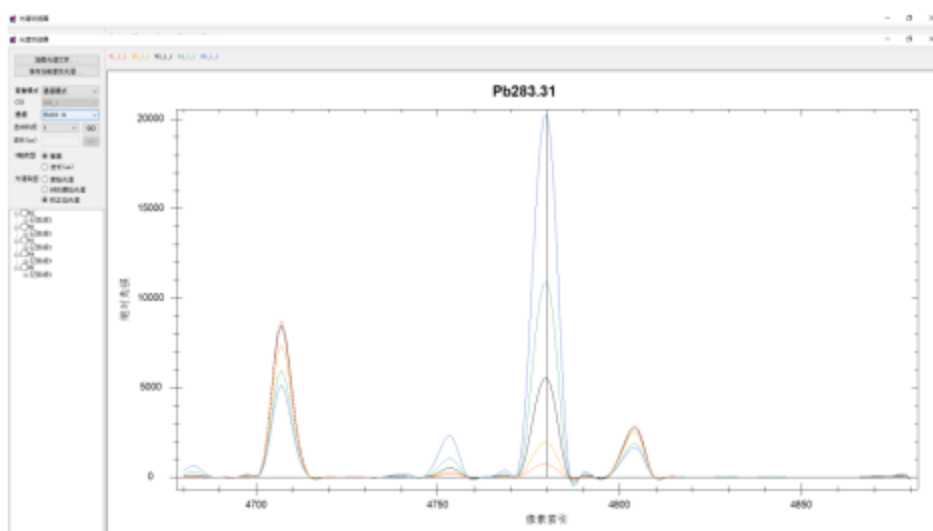
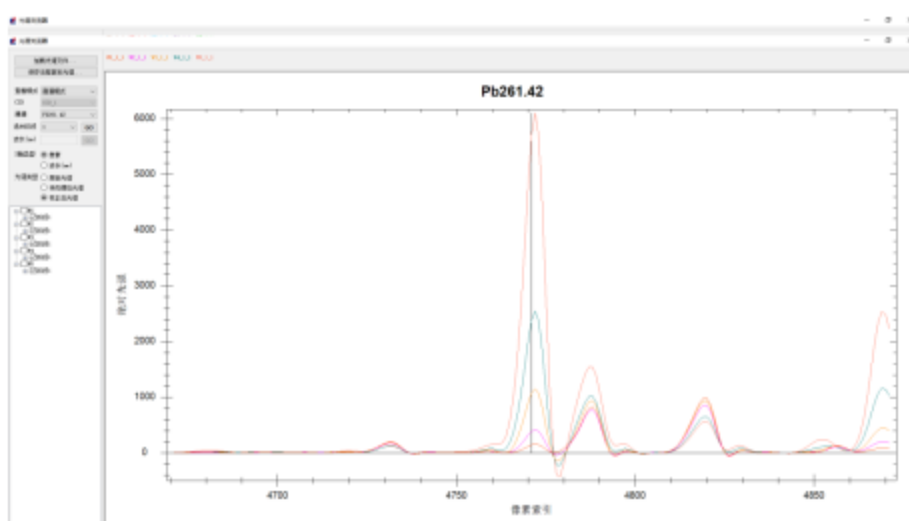


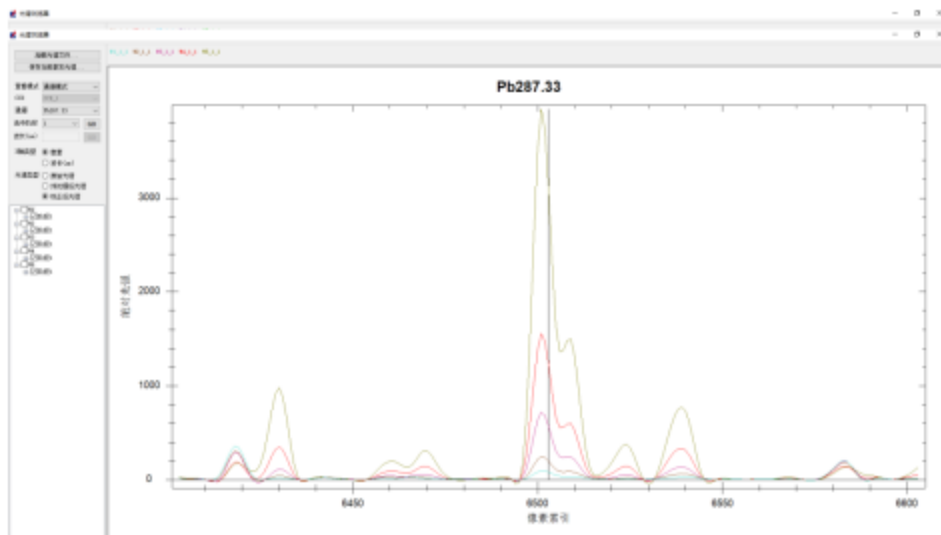
以上三图为 Bi 元素的三条谱线, 对比可得在 306.77nm 时强度明显, 干扰少, 故选择 Bi 元素的分析线为 306.77nm。



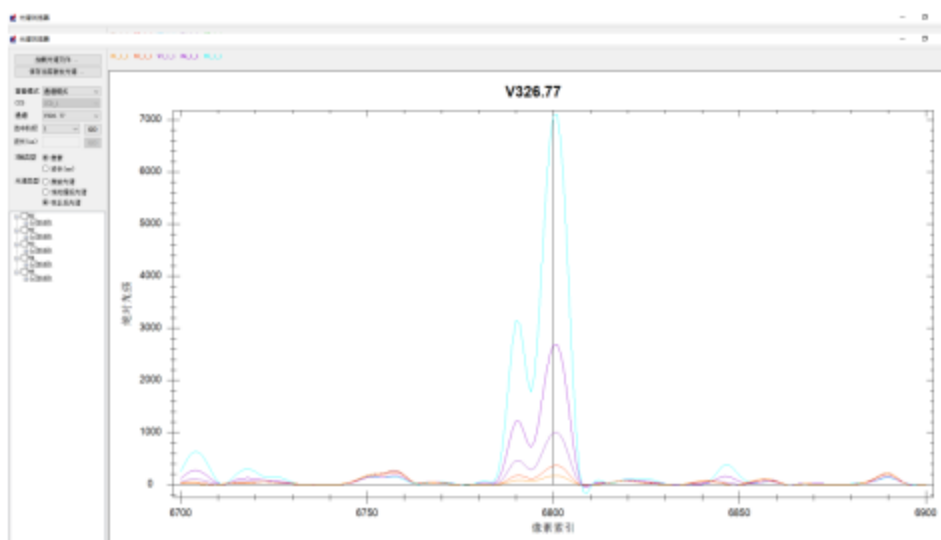
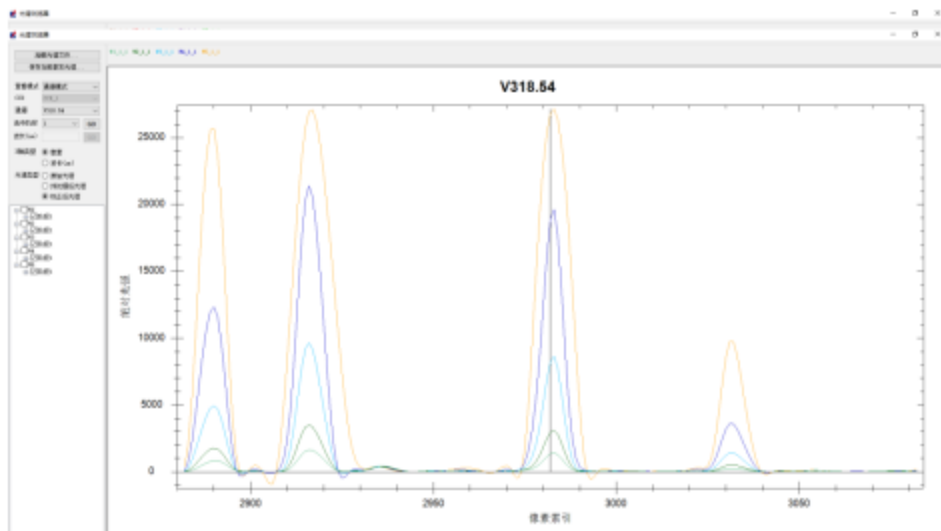


以上两图为 Ni 元素比较相近的两条谱线图，两条谱线强度都可以，但仔细对比发现，300.36nm 时的干扰比 301.20nm 的略小，故选择 Ni 元素的分析线为 300.36nm。





以上三图为 Pb 元素的三条谱线,对比可得在 283.31nm 时强度明显,干扰少,故选择 Pb 元素的分析线为 283.31nm。



以上两图为 V 元素的三条谱线,对比可得在 318.54nm 时强度明显,干扰少,

故选择 V 元素的分析线为 318.54nm。

通过以上方法分别对其他元素进行多方面综合判定, 对各元素推荐波长如下表 6。

表 6 分析线

元素	分析线/nm	测定范围/%
Al	266.04	0.0002~0.010
As	234.98	0.0005~0.020
Bi	306.69	0.00005~0.0020
Ca	300.686	0.0004~0.020
Cd	228.80	0.00005~0.0003
	326.10	0.0003~0.0030
Co	339.54	0.00025~0.015
Cr	284.33	0.00025~0.015
Cu	327.40	0.00003~0.0005
	296.12	0.0005~0.0070
Fe	259.94	0.0003~0.020
Mg	278.30	0.00015~0.010
Mn	293.31	0.0002~0.010
Mo	313.26	0.0010~0.050
Ni	300.25	0.00015~0.010
Pb	283.31	0.00005~0.0020
Sb	259.81	0.00025~0.010
Si	251.43	0.0004~0.020
Sn	317.51	0.00005~0.0020
Ti	324.20	0.00025~0.015
V	318.54	0.00025~0.015

1.4.6 精密度的测定

按分析步骤对标准样品的五个点和两个实验样品分别测定 11 次, 统计其平均值和 RSD, 结果见下列表。

表 7 标准样品一号点精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Al	0.00043、0.00043、0.00038、0.00042、0.00042、0.00041、 0.00043、0.00039、0.00040、0.00041、0.00041	0.00041	3.60
As	0.00078、0.00076、0.00072、0.00080、0.00077、0.00079、 0.00077、0.00079、0.00078、0.00075、0.00078	0.00077	2.75
Bi	0.000066、0.000072、0.000068、0.000070、0.000067、0.000071、 0.000073、0.000069、0.000075、0.000075、0.000075	0.000071	4.41
Ca	0.00042、0.00045、0.00044、0.00045、0.00040、0.00043、 0.00045、0.00046、0.00042、0.00047、0.00046	0.00044	4.58
Cd	0.000055、0.00005、0.000056、0.000053、0.000055、0.000058、 0.000054、0.000057、0.000058、0.000052、0.000052	0.000055	4.58
Co	0.00038、0.00037、0.00037、0.00038、0.00040、0.00039、 0.00037、0.00038、0.00040、0.00041、0.00039	0.00039	3.39
Cr	0.00046、0.00048、0.00046、0.00045、0.00049、0.00047、 0.00043、0.00045、0.00046、0.00048、0.0005	0.00047	4.12
Cu	0.000096、0.00010、0.000089、0.00011、0.000096、0.000098、 0.000095、0.00010、0.000099、0.000095、0.000099	0.000098	4.97
Fe	0.00038、0.00035、0.00036、0.00036、0.00036、0.00037、 0.00038、0.00035、0.00038、0.00037、0.00039	0.00037	3.44
Mg	0.00021、0.00023、0.00025、0.00023、0.00024、0.00025、 0.00023、0.00024、0.00023、0.00023、0.00024	0.00023	4.59
Mn	0.00046、0.00047、0.00049、0.00048、0.00048、0.00046、 0.00045、0.00044、0.00048、0.00046、0.00047	0.00047	3.04
Mo	0.00182、0.00178、0.0018、0.00179、0.0018、0.00185、0.00172、 0.00188、0.00173、0.00175、0.00174	0.0018	2.69
Ni	0.00023、0.00024、0.00023、0.00023、0.00025、0.00021、 0.00024、0.00023、0.00024、0.00022、0.00023	0.00023	4.44
Pb	0.000086、0.000089、0.000088、0.000089、0.000093、0.000090、 0.000086、0.000088、0.000092、0.000090、0.000089	0.000089	2.32
Sb	0.00052、0.00053、0.00049、0.00049、0.00046、0.00048、 0.00052、0.00051、0.00053、0.00049、0.00048	0.00050	4.43
Si	0.00049、0.00046、0.00048、0.00049、0.00049、0.00043、 0.00044、0.00045、0.00046、0.00046、0.00047	0.00047	4.23
Sn	0.000068、0.000069、0.000066、0.000070、0.000068、0.000066、 0.000068、0.000069、0.000068、0.000069、0.000068	0.000068	1.71
Ti	0.00040、0.00039、0.00043、0.00041、0.00042、0.00042、 0.00042、0.00041、0.00043、0.00042、0.00040	0.00041	2.96
V	0.00035、0.00036、0.00037、0.00036、0.00035、0.00036、 0.00036、0.00036、0.00037、0.00038、0.00038	0.00036	2.69

表 8 标准样品二号点精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
----	---------	---------	---------

Al	0.00102, 0.00105, 0.00106, 0.00112, 0.00110, 0.00113, 0.00109, 0.00100, 0.00108, 0.00111, 0.00108	0.00108	3.62
As	0.00186, 0.00185, 0.00184, 0.00185, 0.00181, 0.00177, 0.00176, 0.00177, 0.00175, 0.00173, 0.00175	0.00179	2.56
Bi	0.000176, 0.000172, 0.000176, 0.000177, 0.000182, 0.000183, 0.000179, 0.000176, 0.000186, 0.000185, 0.000186	0.00018	2.55
Ca	0.00112, 0.00105, 0.00106, 0.00112, 0.00110, 0.00113, 0.00109, 0.00100, 0.00108, 0.00111, 0.00108	0.00109	3.34
Cd	0.000175, 0.000172, 0.000176, 0.000177, 0.000180, 0.000183, 0.000179, 0.000176, 0.000186, 0.000181, 0.000186	0.00018	2.41
Co	0.00108, 0.00108, 0.00108, 0.00106, 0.00105, 0.00106, 0.00107, 0.00103, 0.00102, 0.00105, 0.00103	0.00106	1.95
Cr	0.00100, 0.00098, 0.00092, 0.00095, 0.00096, 0.00093, 0.00094, 0.00099, 0.00095, 0.00098, 0.00095	0.00096	2.53
Cu	0.000253, 0.000262, 0.000256, 0.000264, 0.000258, 0.000264, 0.000253, 0.000265, 0.000256, 0.000261, 0.000259	0.00026	1.60
Fe	0.00098, 0.00098, 0.00092, 0.00095, 0.00096, 0.00093, 0.00094, 0.00099, 0.00095, 0.00096, 0.00095	0.00096	2.16
Mg	0.00072, 0.00076, 0.00075, 0.00073, 0.00072, 0.00074, 0.00069, 0.00075, 0.00073, 0.00078, 0.00070	0.00073	3.40
Mn	0.0012, 0.00116, 0.00119, 0.00113, 0.00116, 0.00118, 0.00119, 0.00114, 0.00121, 0.00118, 0.00117	0.00117	2.00
Mo	0.00462, 0.00459, 0.00463, 0.00452, 0.00462, 0.00457, 0.00463, 0.00451, 0.00452, 0.00465, 0.00459	0.00460	1.04
Ni	0.000692, 0.000654, 0.000682, 0.000635, 0.000652, 0.000658, 0.000685, 0.000675, 0.000672, 0.000654, 0.000655	0.00066	2.49
Pb	0.000282, 0.000265, 0.000292, 0.000286, 0.000289, 0.000276, 0.000284, 0.000281, 0.000273, 0.000269, 0.000276	0.00028	2.86
Sb	0.00132, 0.00126, 0.00128, 0.00129, 0.00123, 0.00131, 0.00124, 0.00131, 0.00126, 0.00127, 0.00120	0.00127	2.79
Si	0.00116, 0.00119, 0.00112, 0.00114, 0.00116, 0.00121, 0.00113, 0.00117, 0.00111, 0.00112, 0.00115	0.00115	2.58
Sn	0.000154, 0.000166, 0.000165, 0.000155, 0.000163, 0.000166, 0.000156, 0.000156, 0.000172, 0.000169, 0.000168	0.00016	3.73
Ti	0.00096, 0.00098, 0.00092, 0.00096, 0.00094, 0.00101, 0.00102, 0.00095, 0.00096, 0.00094, 0.00092	0.00096	3.23
V	0.00102, 0.00100, 0.00098, 0.00092, 0.00097, 0.00103, 0.00099, 0.00105, 0.00104, 0.00099, 0.00098	0.00100	3.53

表9 标准样品三号点精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Al	0.00265, 0.00266, 0.00275, 0.00266, 0.00263, 0.00272,	0.00268	1.64

	0.00266、0.00277、0.00265、0.00266、0.00271		
As	0.00452、0.00446、0.00453、0.00455、0.00443、0.00444、0.00448、0.00442、0.00452、0.00451、0.00455	0.00449	1.02
Bi	0.000433、0.00044、0.000436、0.000438、0.000441、0.000432、0.000436、0.000431、0.000433、0.000435、0.000432	0.00044	0.74
Ca	0.00276、0.00277、0.00278、0.00277、0.00269、0.00279、0.00275、0.00277、0.00276、0.00273、0.00279	0.00276	1.00
Cd	0.000482、0.000469、0.000472、0.000468、0.000477、0.000488、0.000465、0.000492、0.000483、0.000487、0.000488	0.00048	1.88
Co	0.00276、0.00276、0.00278、0.00277、0.00269、0.00269、0.00275、0.00277、0.00276、0.00273、0.00275	0.00275	1.07
Cr	0.00255、0.00256、0.00249、0.00245、0.00256、0.00253、0.00255、0.00258、0.00249、0.00256、0.00251	0.00253	1.51
Cu	0.000523、0.000525、0.000532、0.000528、0.000516、0.000528、0.000508、0.000526、0.00054、0.000536、0.000518	0.00053	1.66
Fe	0.00238、0.00242、0.00242、0.00235、0.00246、0.00236、0.00241、0.00246、0.00238、0.00245、0.00246	0.00241	1.63
Mg	0.00178、0.00182、0.00181、0.00176、0.00179、0.00177、0.00183、0.00185、0.00179、0.00176、0.00177	0.00179	1.60
Mn	0.00282、0.0028、0.00279、0.00278、0.00277、0.00285、0.00283、0.00284、0.00282、0.00281、0.00276	0.00281	0.99
Mo	0.0113、0.0116、0.0115、0.0116、0.0116、0.0115、0.0113、0.0114、0.0115、0.0112、0.0116	0.01150	1.19
Ni	0.00162、0.00163、0.00162、0.00159、0.00158、0.00161、0.00157、0.00155、0.00163、0.00156、0.00158	0.00159	1.72
Pb	0.00063、0.00064、0.00062、0.00065、0.00062、0.00063、0.00064、0.00064、0.00062、0.00065、0.00065	0.00064	1.82
Sb	0.00321、0.00312、0.00316、0.00318、0.00321、0.00321、0.00322、0.00319、0.00317、0.00315、0.00311	0.00318	1.13
Si	0.00311、0.00312、0.00314、0.00305、0.00312、0.00302、0.00309、0.00301、0.00305、0.00304、0.0031	0.00308	1.39
Sn	0.00036、0.00036、0.00035、0.00036、0.00035、0.00035、0.00034、0.00036、0.00035、0.00035、0.00036	0.00035	1.82
Ti	0.00256、0.00258、0.00257、0.00253、0.00261、0.00254、0.00265、0.00263、0.00259、0.00255、0.00256	0.00258	1.40
V	0.00244、0.00245、0.00245、0.00252、0.00249、0.00248、0.00248、0.00247、0.00246、0.00253、0.00255	0.00248	1.38

表 10 标准样品四号点精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Al	0.00677、0.00673、0.00666、0.00673、0.00672、0.00674、0.00679、0.00673、0.00679、0.00674、0.00689	0.00675	0.82

As	0.0112、0.0113、0.0112、0.0115、0.0114、0.0113、0.0111、0.0112、0.0113、0.0113、0.0114	0.01129	0.96
Bi	0.00096、0.00093、0.00092、0.00093、0.00095、0.00092、0.00091、0.00092、0.00092、0.00095、0.00094	0.00093	1.64
Ca	0.00699、0.00695、0.00702、0.00705、0.00712、0.00706、0.00701、0.00698、0.00692、0.00705、0.00712	0.00702	0.87
Cd	0.00121、0.00126、0.00125、0.00121、0.00124、0.00122、0.00124、0.00124、0.00125、0.00126、0.00121	0.00124	1.52
Co	0.00693、0.00695、0.00702、0.00703、0.00699、0.00692、0.00711、0.00706、0.00705、0.00697、0.00711	0.00701	0.91
Cr	0.00618、0.00621、0.00628、0.00623、0.00617、0.00625、0.00629、0.00625、0.00625、0.00631、0.00628	0.00625	0.68
Cu	0.00138、0.00136、0.00136、0.00135、0.00136、0.00142、0.00137、0.00141、0.00136、0.00138、0.00139	0.00138	1.56
Fe	0.00633、0.00642、0.00638、0.00639、0.00645、0.00642、0.00644、0.00632、0.00647、0.00649、0.00651	0.00642	0.91
Mg	0.00392、0.00395、0.00389、0.00395、0.00397、0.00402、0.00395、0.00398、0.00392、0.00391、0.00401	0.00395	0.99
Mn	0.00695、0.00695、0.00706、0.00703、0.00699、0.00698、0.00711、0.00706、0.00705、0.00697、0.00711	0.00702	0.80
Mo	0.0278、0.0282、0.0281、0.0284、0.0282、0.0283、0.0276、0.0276、0.0281、0.0284、0.0283	0.0281	1.00
Ni	0.00382、0.00379、0.00381、0.00386、0.00386、0.00385、0.00388、0.00391、0.00387、0.00382、0.00381	0.00384	0.90
Pb	0.00142、0.00141、0.00136、0.00138、0.00135、0.00136、0.00138、0.00138、0.00139、0.00132、0.00135	0.00137	1.99
Sb	0.00706、0.00715、0.00724、0.00716、0.00718、0.00713、0.00725、0.00719、0.00708、0.00712、0.00714	0.00715	0.79
Si	0.00613、0.00615、0.00621、0.00614、0.00616、0.00623、0.00622、0.00618、0.00609、0.00617、0.00606	0.00616	0.82
Sn	0.000896、0.000895、0.000909、0.000894、0.000899、0.000916、0.000911、0.000896、0.000907、0.000912、0.000905	0.00090	0.83
Ti	0.00661、0.00659、0.00658、0.00655、0.00669、0.00672、0.00654、0.00651、0.00667、0.00663、0.00664	0.00661	0.95
V	0.00664、0.00655、0.00662、0.00652、0.00671、0.00669、0.00668、0.00663、0.00665、0.00658、0.00651	0.00662	0.98

表 11 标准样品五号点精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Al	0.0168、0.0167、0.0168、0.0169、0.0168、0.0167、0.0169、0.0166、0.0164、0.0168、0.0169	0.01675	0.86
As	0.0273、0.0275、0.0276、0.0275、0.0271、0.0279、0.0275、0.0278、0.0272、0.0278、0.0274	0.02751	0.88

Bi	0.00242, 0.00246, 0.00244, 0.00248, 0.00247, 0.00245, 0.00246, 0.00245, 0.00249, 0.00241, 0.00244	0.00245	0.93
Ca	0.0175, 0.0176, 0.0175, 0.0171, 0.0175, 0.0176, 0.0173, 0.0172, 0.0175, 0.0176, 0.0176	0.01745	0.96
Cd	0.00274, 0.00272, 0.00273, 0.00271, 0.00269, 0.00268, 0.00266, 0.00273, 0.00272, 0.00268, 0.00274	0.00271	0.96
Co	0.0174, 0.0176, 0.0176, 0.0178, 0.0175, 0.0172, 0.0175, 0.0176, 0.0173, 0.0177, 0.0174	0.01751	0.96
Cr	0.0156, 0.0154, 0.0153, 0.0158, 0.0155, 0.0154, 0.0154, 0.0154, 0.0154, 0.0156, 0.0157	0.01550	0.95
Cu	0.00361, 0.00351, 0.00358, 0.00358, 0.00362, 0.00361, 0.00362, 0.00361, 0.00356, 0.00357, 0.00354	0.00358	0.95
Fe	0.0162, 0.0163, 0.0165, 0.0161, 0.0165, 0.0165, 0.0163, 0.0162, 0.0161, 0.0164, 0.0162	0.01630	0.91
Mg	0.0098, 0.0099, 0.0099, 0.0098, 0.0097, 0.0098, 0.0099, 0.0100, 0.0099, 0.0098, 0.0097	0.00984	0.90
Mn	0.0178, 0.0176, 0.0177, 0.0177, 0.0175, 0.0178, 0.0176, 0.0178, 0.0175, 0.0178, 0.0176	0.01767	0.64
Mo	0.0695, 0.0694, 0.0695, 0.0689, 0.0693, 0.0697, 0.0699, 0.0695, 0.0695, 0.0698, 0.0694	0.0695	0.37
Ni	0.0096, 0.0095, 0.0096, 0.0096, 0.0095, 0.0094, 0.0096, 0.0097, 0.0095, 0.0096, 0.0095	0.00955	0.82
Pb	0.00425, 0.00432, 0.00426, 0.00432, 0.00426, 0.0042, 0.00427, 0.00431, 0.00435, 0.00428, 0.00433	0.00429	0.80
Sb	0.0166, 0.0168, 0.0166, 0.0165, 0.0165, 0.0164, 0.0167, 0.0165, 0.0169, 0.0168, 0.0166	0.01663	0.89
Si	0.0145, 0.0145, 0.0143, 0.0146, 0.0144, 0.0147, 0.0145, 0.0143, 0.0145, 0.0146, 0.0142	0.01446	0.99
Sn	0.00211, 0.00212, 0.00213, 0.00209, 0.00211, 0.00214, 0.00213, 0.00214, 0.00213, 0.00211, 0.00208	0.00212	0.88
Ti	0.0162, 0.0161, 0.0161, 0.0162, 0.0163, 0.0165, 0.0165, 0.0164, 0.0163, 0.0165, 0.0163	0.01631	0.88
V	0.0162, 0.0165, 0.0163, 0.0162, 0.0162, 0.0162, 0.0163, 0.0164, 0.0162, 0.0161, 0.0166	0.01629	0.89

表 12 WO₃样品精密度

元素	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Al	<0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004, <0.0004	<0.0004	--
As	<0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008, <0.0008	<0.0008	--
Bi	<0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001, <0.0001	<0.0001	--

Cd	<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001	<0.0001	--
Co	0.00052、0.00050、0.00051、0.00048、0.00049、0.00053、0.00050、0.00049、0.00052、0.00051、0.00048	0.00050	3.34
Cr	0.00303、0.00288、0.00329、0.00312、0.00309、0.00307、0.00298、0.00300、0.00305、0.00290、0.00317	0.0031	3.85
Cu	<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001	<0.0001	--
Fe	0.00333、0.00311、0.00329、0.00324、0.00310、0.00307、0.00318、0.00300、0.00305、0.00296、0.00317	0.0031	3.75
Mg	<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003、<0.0003	<0.0003	--
Mn	<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005	<0.0005	--
Mo	<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018、<0.0018	<0.0018	--
Ni	0.00103、0.00100、0.00099、0.00104、0.00095、0.00101、0.00103、0.00096、0.00105、0.00097、0.00107	0.0010	3.85
Pb	<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001	<0.0001	--
Sb	<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006	<0.0005	--
Si	<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006、<0.0006	<0.0005	--
Sn	<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001、<0.0001	<0.0001	--
Ti	<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005	<0.0004	--
V	<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005、<0.0005	<0.0004	--

由以上 7 个表中数据可见，标准样品和实验样品的相对标准偏差均<5%，精密度高，能满足检测要求。

三、标准水平分析

本标准是根据我国实际情况，在大量实验基础上进行修改的。填补了国内钨及钨的化合物检测行业的一项空白，其技术指标符合用户要求，先进合理。本标准在编制过程中进了大量的数据收集和测试工作，同时兼顾了国内大部分钨及钨化合物生产厂家的现状。

四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和其他相关标准没有冲突。

五、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

六、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性行业标准。

七、贯彻标准的要求和措施建议

本标准属于硬质合金检测的基础标准，覆盖了硬质合金检测的一般要求，建议相关单位组织专项标准宣贯会进行系统的学习与贯彻实施。

八、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

九、预期效果

本文件规范了标准，充分考虑了我国硬质合金生产企业的技术水平以及市场的使用要求，标准颁布执行后，不但有利于分析检测水平的提升，还可促进整个钨行业技术水平提升。建议标准主管单位积极向有相关仪器生产厂家及国内外用户推广使用。

十、其他应予说明的事项

无。

《钨的发射光谱分析方法》标准编制组
2023年8月