

国家标准

硬质合金化学分析方法 不溶（游离）碳量的测定 重量法和气体容量法

编制说明

（预审稿）

编制单位：株洲硬质合金集团有限公司

编制时间：2025 年8月

国家标准《硬质合金化学分析方法 不溶（游离）碳量的测定 重量法和气体容量法》编制说明 (征求意见稿)

一 工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达2024年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发【2024】44号）的要求，国家标准《GB/T 5124.2~2008 硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定 重量法》由株洲硬质合金集团有限公司负责修订，项目计划编号为20242966~T~610，项目名称《硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定重量法和气体容量法》，项目完成年限为 2026年。

1.2 方法简介

碳含量是影响硬质合金性能的关键因素，微量的碳含量波动会引起合金相组成和显微结构的变化，从而影响合金的性能。硬质合金中碳含量不足时，易出现脱碳组织相，导致合金强度下降，使用时极易出现断裂、崩刃。合金中碳含量较高时内部将出现游离态的石墨，石墨的存在破坏了合金基体的连续性，起到一定的割裂作用，对合金的抗弯强度、韧性及耐磨性等均产生不利影响。即使合金处于正常组织中，碳含量不同，合金的机械性能也不同，碳含量的变化对组织性能影响的研究对于合理控制碳含量，制备综合性能良好的硬质合金具有十分重要的意义。

游离碳和化合碳相对，不易化合或很易从化合物中分离的碳，以单质形态存在叫游离碳。硬质合金产品中出现渗碳组织，说明存在多余的游离碳。游离碳会极大降低碳化钨硬质合金的强度与耐磨性。碳含量对硬质合金显微组织结构的影响是具体表现在每一个参数上，硬质合金生产工艺过程中对碳含量的控制必须严谨科学，以生产出性能最好的合金产品。

方法一：国家标准方法《GB/T 5124.1 硬质合金化学分析方法 不溶（游离）碳量的测定重量法》将碳转化为二氧化碳，采用天平称量的二氧化碳质量的方式来测定碳量，不依赖标准样品校正。该方法可适用于不溶（游离）碳标准样品的定值工作，或作为第三方实验室评定和仲裁有质量异议的分析结果。但该方法分析时间长，在行业内的应用性较低。

方法二：酸溶气体容量法是将碳转化为二氧化碳，通过测量二氧化碳气体的体积来计算碳的含量，在分析精确度和准确度上也较高，与重量法同样为基准方法，不依赖标准样品校正，且分析速度快，操作更加简便，耐腐蚀抗干扰。酸溶气体容量法的应用性广泛，可适用含铅、钼、铌、钽、钛、钒、钨和锆的碳化物和粘结金属的混合料（无润滑剂）以及由这些碳化物生产的预烧结或烧结过的硬质合金中不溶（游离）碳量的测定。

经调查发现，目前酸溶气体容量法已广泛应用于全国各硬质合金企业的不溶（游离）碳分析和硬质合金生产的工艺配料控制中，该方法已获得硬质合金行业的统一认可。但各企业的方法之间也存在一定的差异，搜索各方面的资料，没有《气体容量法测硬质合金中不溶（游离）碳含量》的国家标准、行业、协会标准，容易造成不溶（游离）碳测试结果的不一致性，因此将《气体容量法测定硬质合金中不溶（游离）碳量》制定成国家标准方法非常迫切和必要。该标准的制定有助于统一测量方法，提供评定和仲裁依据，带动碳化钨及硬质合金产品质量的提升。

为适应国内工艺变化及国际标准的变化，力争与国际接轨，对 GB/T 5124.2~2008 标准的修订除等同参考了 ISO 3907: 2009 标准，还另外增加了气体容量法的内容。

1.3 起草单位情况

1.3.1 株洲硬质合金集团有限公司

株洲硬质合金集团有限公司是国家“一五”期间建设的156项重点工程之一。主要生产金属切削工具、矿山及油田钻探采掘工具、硬质材料、钨钼制品、钽铌制品、稀有金末制品等六大系列产品。公司目前下设7个产品专业事业部、2个生产厂、5家控股子公司，是国内最大的硬质合金生产、科研、经营和出口基地，被湖南省认定为“十大标志性工程”企业，产品国内市场占有率30%左右，并销往世界70多个国家和地区。“钻石牌”硬质合金于2007年被国家技术监督局评为“中国名牌”产品。公司拥有较强的技术创新能力。拥有国家级技术中心、分析测试中心、硬质合金国家重点实验室和具有国际先进水平的研发中心，承担了多项国家重大专项。

株硬集团分析测试中心作为硬质合金全国重点实验室重要组成部分，拥有业内一流的成分分析、合金制品性能测试以及使用性能测试的分析测试设备以及行业内具体较高声誉的测试及科研团队，1997年通过国家检验检疫局的实验室认可，2004年正式通过了中国合格评定国家认可委员会的实验室认可。挂靠的“中国有色金属工业硬质合金质检站”于1989年通过国家

质量技术监督局组织的计量认证。挂靠的“湖南省有色加工材质量监督检验授权站”于1987年通过了湖南省技术监督局的计量认证和审查认可。2010年成为国家科技部“硬质合金国家重点实验室”的分析检测平台。2012年12月26日正式被国家工业和信息化部批准为“工业（硬质合金及钨制品）产品质量控制及技术评价实验室”。

1.3.2 自贡硬质合金有限责任公司

自贡硬质合金有限责任公司分析实验室是中国硬质合金行业核心检测与研究平台，依托公司深厚的技术积累与行业影响力，专注于硬质合金材料碳元素的精准分析与工艺优化，为产品质量控制、技术研发及行业标准制定提供关键支撑。实验室作为公司质量管控体系的核心单元，承担硬质合金生产全流程的碳元素检测任务，覆盖原材料碳化钨粉、混合料、烧结制品等关键环节。实验室通过了《国家实验室认可》（CNAS认可），配备国际先进的分析仪器与定制化检测方案，积极参与国内外实验室间比对活动，在硬质合金总碳量测定等项目中表现优异。

1.3.3 南昌硬质合金有限责任公司

南昌硬质合金有限责任公司拥有从钨原材料到终端铣削刀具的完整产业链，现有5000吨钨粉、碳化钨粉，1200吨硬质合金棒型材，120万支整硬刀具年生产能力，是国内最大的钨粉末制品、硬质合金生产、经营、出口基地之一，产品广泛应用于机械、汽车、航空航天、电子通信等众多行业。2022年入选第四批国家专精特新小巨人企业，建有省级企业技术中心和省级工程研究中心，配备总价值5000余万元的国内外先进实验设备和分析检测仪器，具备钨粉末制品、硬质合金等材料设计、制备、力学性能、微观机理分析和研究的条件，可满足基础研究、新产品开发和中试生产的需要。南昌硬质合金先后承担了多项省市级研发项目，参与制修订国家标准23项、行业标准2项、拥有有效专利25件、商标15个。

1.3.4 厦门金鹭特种合金有限公司

厦门金鹭特种合金有限公司是享誉国际的钨粉末、硬质合金及精密刀具制造综合企业。公司拥有从钨粉末、硬质合金到深加工刀具的完整产业链，具备年产9000吨/钨粉、碳化钨粉、6000吨合金棒材、1000吨矿用合金、800万支硬质合金整体刀具和4500万片数控切削刀片的综合生产规模。“金鹭”牌系列产品以优良的品质和完善的服务享誉国内外，客户遍布全球四十多个工业发达国家和地区。公司通过不断的自主创新和科技进步，先后自主实施了包括国家科技攻关计划、国家重点火炬计划、国家重点新产品在内的21项国家级科技计划和2项国家重点技改工程，完成省、市及企业级技术课题300多项，申请专利300项（已获批200项），形成了一系列具有自主知识产权的

钨粉、碳化钨粉、硬质合金及其精密刀具专有制造技术。厦门金鹭特种合金有限公司于2011年～2022年间负责制定了《碳化钨粉安全生产规程》、《硬质合金显微组织金相测定 第1部分：金相照片和描述》等13项国家标准，为本标准的制定提供有力的设备和技术保障。

1.3.5 赣州海盛钨业股份有限公司

赣州海盛钨业股份有限公司（以下简称海盛钨业），拥有从钨盐加工到硬质合金生产的全产业链。产品涵盖钨酸钠、偏钨酸铵、仲钨酸铵（APT）、氧化钨、钨粉、碳化钨粉、合金粉、硬质合金、钨条、钨杆、钨丝、钼粉、钼条、钼板、钼丝等钨钼制品。先后荣获“江西省先进非公有制企业”、“江西省重点出口企业”、“赣州市发展升级示范企业”等称号。海盛钨业公司总注册资本约10097万元。海盛钨业及旗下公司先后获得国家专利130余项，被评为国家级专精特新“小巨人”企业、江西省“专精特新”中小企业、国家高新技术企业、江西省省级企业技术中心、江西省外贸公共服务平台，拥有“钨出口国营贸易企业”资质。公司参研的“钨钼冶炼氨污染全过程控制技术及应用示范”项目于2016年荣获国家环保部颁发的“国家环境保护科学技术奖一等奖”。

1.3.6 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司

湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（以下简称“郴州钨”）是本项目负责起草单位，公司隶属于五矿集团旗下中钨高新材料股份有限公司。郴州钨是一家管理手段科学、技术和装备精良、质量检测体系完善的新型工业企业。作为目前世界最大的钨冶炼企业，生产规模为年产APT15000吨, 以上，主要产销APT、氧化钨、钨粉、碳化钨等系列钨制品，主持参与多项钨制品、钨精矿检测方法及产品标准。

1.3.7 湖北绿钨资源循环有限公司

湖北绿钨资源循环有限公司是格林美股份有限公司控股子公司，主要从事废钨资源化循环利用及高端钨产品再造关键技术研发与产业化，构建了“钨资源回收—资源再生—高性能钨粉末制造—高端硬质合金制造”的全链条循环再生产业体系。通过核心技术攻关，公司实现循环再造高纯APT、超细钨粉、高性能碳化钨粉等战略材料的规模化生产，产品获SCS Global Service国际绿色认证，进入全球高端供应链。作为国家级专精特新“小巨人”企业、国家高新技术企业及中国钨业协会理事单位，公司拥有湖北省企校联合创新中心、企业技术中心双省级平台，掌握核心专利超百件，主导参与国标/行标制修订20项，持续引领行业技术升级。湖北绿钨分析检测中心配备电感耦合等离子发射光谱仪、激光粒度分布仪等先进检测设备，检测范围广泛，可对废硬质合金、钨及钨化合物等多种材料实现精准检测，为公司的资源回收利用及产品生产提供了全方位、

高精度的检测支持，为绿色制造与产品国际认证提供核心技术保障。

1.3.8 中南大学

中南大学是我国新材料领域集教学、科研和产业为一体的综合性基地。依托粉末冶金研究院建设有“粉末冶金国家重点实验室”、“轻质高强结构材料国家级重点实验室”及“粉末冶金国家工程研究中心”等3个国家级基地；研究院辖有2个教学系、8个研究所、5个实验（检测）中心。有教职工300余人，其中中国工程院院士3人，中国科学院院士1人，国家“千人计划”入选者4人，国家“长江学者”特聘教授5人、讲座教授4人，国家杰出青年基金获得者4人，博士生导师54人，教授（研究员）51人。本单位拥有“材料科学与工程”一级学科国家重点学科，“材料科学与工程”一级学科博士点和硕士点，建有材料科学与工程博士后科研流动站。现有各类在校学生1500余人，其中博士后研究人员近50人，博士研究生160余人，硕士研究生3400余人。近年来先后完成了各类国家863计划、973计划、国家自然科学基金、国家科技重大专项、国防军工等国家级科研项目500余项，获国家级和省部级科技奖励60余项，其中国家技术发明（科技进步）一等奖3项（次），拥有发明专利200多项。

1.3.9 贵州省分析测试研究院

贵州省分析测试研究院创建于1935年，是依法设立的为社会提供公正科学数据的第三方检测机构。1990年通过了省级计量认证（CMA），2009年通过了《国家实验室认可》（CNAS认可），下设贵州省冶金有色金属产品质量监督检验站，1985年通过资质认定，在冶金有色金属产品检验和方法研究上积累了丰富的经验。测试院现有专业技术人员200多人，具有高级职称20余人、中级职称80余人和一批具有博士、硕士组成的年轻研究团体。拥有HPLC-MS、ICP-AES、ICP-MS等各类仪器设备共计400余台（件），价值近8000万元，实验室面积达20000余平方米。现有分析测试新方法和新技术研究成果80多项，在国内外重要期刊发表相关研究论文300余篇，参与起草和修订国家标准、行业标准三十余项，获得发明专利数十项，出版专著500多篇（部），为本标准的制定提供有力的设备和技术保障。

标准起草过程中各参编单位给予了大力的支持帮助，参编单位提供了技术支持及实验数据的验证等工作。标准主要起草人以及分工见下表。

标准主要起草人及分工

姓名	单位	分工
	株洲硬质合金集团有限公司	负责调研、验证、标准起草全过程
	株洲硬质合金集团有限公司	负责调研、验证、标准起草

	株洲硬质合金集团有限公司	负责全过程的标准编制、审核、协调工作
	株洲硬质合金集团有限公司	校对、审核
	自贡硬质合金有限责任公司	参与标准起草，提供相关验证
	南昌硬质合金有限责任公司	参与标准起草，提供相关验证
	厦门金鹭特种合金有限公司	参与标准起草，提供相关验证
	赣州海盛钨业股份有限公司	参与标准起草，提供相关验证
	湖南柿竹园有色金属有限责任公司 郴州钻石钨制品分公司	参与标准起草，提供相关验证
	湖北绿钨资源循环有限公司	参与标准起草，提供相关验证
	中南大学	参与标准起草，提供相关验证
	贵州省分析测试研究院	参与标准起草，提供相关验证

1.4 主要工作过程

1.4.1 起草阶段

接到该标准的修订任务后，株洲硬质合金集团有限公司分析测试中心组织专人进行了相关资料的查询与收集工作，通过技术查询、现状调研等方式对此标准进行了重新审查，对当前测试水平及质量水平进行了充分论证，并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，并开展了标准编制的相关工作。于2025年2月形成了标准的征求意见稿和编制说明。

1.4.2 征求意见阶段

2025年3月25日，由全国有色金属标准化技术委员会组织在广东省韶关市召开有色金属标准工作会议。来自厦门钨业股份有限公司、株洲钻石切削刀具有限公司、南昌硬质合金有限公司、崇义章源钨业股份有限公司、中南大学粉末冶金研究院、南昌大学、赣州海盛钨业股份有限公司、浙江恒成硬质合金有限公司等29家单位的45名代表参加了会议。会上与会专家和代表对本标准（讨论稿）进行了认真、细致的讨论，提出了修改意见。编制组根据修改意见进行修改，形成了本标准的征求意见稿和编制说明。

2025年3月20日至2025年7月20日，全国有色金属标准化技术委员会将征求意见资料在国家标准化管理委员会的“公共信息服务平台”上挂网，向社会公开征求意见。同时，全国有色金属标准化技术委员会通过工作群、邮件向委员单位征求意见，并将征求意见资料在 www.cnsmq.com 网站上挂网。

2025年7月，标准编制组对收集的意见进行整理，回函单位15个，回函并有建议或意见的单位7个，共收集9条意见，形成标准意见汇总处理表。编制组对征求意见稿进行修改完善，形成标准预审稿。

二、标准的编制原则、主要内容与论据

2.1 标准编制原则

1) 符合性

本文件按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求进行编写。

2) 适用性

本文件重量法适用于钎、钼、铌、钽、钛、钒、钨和锆的碳化物、这些碳化物和粘结金属的混合料(无润滑剂)以及由这些碳化物生产的所有牌号的预烧结或烧结过的硬质合金中不溶(游离)碳量的测定。测定范围:0.02%~0.5%。

本文件酸溶气体容量法适用于钨、钼、铌、钽、钛、钒、钎和锆的碳化物、这些碳化物和粘结金属的混合料(无润滑剂)以及由这些碳化物生产的预烧结或烧结过的硬质合金中不溶(游离)碳量的测定。测定范围:0.020%~1.20%。

修订后的标准充分反映了当前国内各生产企业的检测技术水平,易于检测对比、便于生产应用。

3) 先进性

本次修订将结合分析检测实际情况,统一规范,可操作性更强,将有助于供需双方对测试要求和测试结果的统一,也将有效地测试仪器稳定性情况,有利于实验室间检测能力的比对,有利于实验室人员的操作考核,可以评价检测结果的准确性和仪器之间的差异性,确保测试结果具有更好的稳定性与可比性,对提升粉末质量控制和科研水平及能力具有十分重要的意义。

2.2 标准修订的主要内容与论据

碳含量是影响硬质合金性能的关键因素,0.01%碳量的波动会导致合金中磁饱和强度等指标显著变化,对合金性能显著影响。准确且高精度的对碳含量的检测对于制备综合性能良好的硬质合金具有十分重要的意义。建立统一、规范的碳量的测试方法非常必要。检测出精密度高,准确度高的碳量数据,以便于精准地控制硬质合金生产工艺,生产出性能优质的硬质合金产品,科学地指导硬质合金新产品的配方、工艺改进,技术创新以及原料选择等生产管理决策。

目前气体容量法已广泛应用于全国硬质合金企业的碳化钨中不溶(游离)碳分析和硬质合金生产的工艺配料控制中,该方法已获得硬质合金行业的统一认可。但各企业的方法之间也存

在一定的差异，搜索各方面的资料，没有《气体容量法测硬质合金中不溶（游离）碳含量》的国家标准、行业、协会标准，容易造成总碳测试结果的不一致性，因此将《气体容量法测定硬质合金中不溶（游离）碳量》的内容与现有的国家标准方法《硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定 重量法》进行合并是非常迫切和必要的，该标准的制定有助于统一测量方法，可用于第三方实验室检测，提供评定和仲裁依据，解决因测试差异带来的质量异议，推动行业产品质量和性能提升。

因增加了气体容量法，本文件参考ISO 3908:2009《硬质合金化学分析方法 不溶(游离)碳量测定 重量法》起草，一致性程度为非等效采用。

本文件代替GB/T 5124.2-2008《硬质合金化学分析方法 不溶(游离)碳量测定 重量法》与GB/T 5124.2-2008相比主要变化如下：

- a) 更改了“范围”（见第1章, 2008年版的第1章）；
- b) 增加了“气体容量法”（见4.2）；

2.3 主要试验验证情况

2.3.1 气体容量法方法验证

考察气体容量法的精密度和准确度，验证数据由株洲硬质合金集团有限公司提供。

2.3.1.1 精密度测定

选取1个碳化钨粉和1个碳化粉用气体容量法检测总碳量，分别测定11次，对气体容量法精密度进行验证，见表1。

表1 精密度测定

样品名称	检测值			平均值	标准偏差	RSD
碳化钨粉	0.0981	0.1022	0.1005	0.101	0.0035	3.43
	0.1033	0.1038	0.1014			
	0.1045	0.0975	0.0964			
	0.0963	0.1064				
钨钴复合粉	0.754	0.731	0.756	0.75	0.015	2.04
	0.768	0.782	0.749			
	0.753	0.738	0.745			
	0.730	0.747				

由表1可见，碳化钨粉的检测值在0.0963%~0.1064%之间，标准偏差0.0035%。钨钴复合粉的检测值在0.730%~0.782%之间，标准偏差0.015%。两种样品的RSD值均小于5%，表明气体容量法的精密度良好，检测结果重复性好，数据稳定可靠。

2.3.1.2 加标回收实验

准确称取表1中的精密度试验碳化钨粉 ($C_f=0.101$) 0.5g, 精确到0.00001g。在其中添加不同质量的炭黑 (纯度99.99%), 用气体容量法检测不溶 (游离) 碳量, 验证气体容量法的准确度, 加标回收实验见表2。

表2 加标回收实验

碳化钨粉 $C_f\%$	碳化钨粉 称样量 (g)	碳化钨粉 C_f 量 (g)	加入C量 (g)	测得 C_f 量 (g)	回收 C_f 量 (g)	回收率 (%)
0.101	0.50015	0.00051	0.00117	0.00167	0.00116	99.56
	0.50044	0.00051	0.00255	0.00312	0.00261	102.53
	0.50002	0.00051	0.00496	0.00546	0.00495	99.90
	0.50014	0.00051	0.00614	0.00654	0.00603	98.29
	0.50029	0.00051	0.00787	0.00811	0.00760	96.63
	0.50051	0.00051	0.00995	0.00986	0.00935	94.01
	0.50034	0.00051	0.01014	0.01017	0.00966	95.31

由表2数据可见, 添加炭黑的量为0.00117g~0.01014g之间, 气体容量法的回收率为94.01%~102.53%。表明气体容量法的准确度良好, 方法可靠。

2.3.1.3 方法分析范围验证

2.3.1.3.1 方法下限验证

本文件规定的气体容量法的方法检测范围为 (0.020%~1.20%), 通过空白值的检验, 计算该方法的下限。数据由株洲硬质合金集团有限公司提供。

按气体容量法测定不溶 (游离) 碳量的操作步骤, 不加试样的情况下进行9次空白检测, 根据空白值标准偏差的10倍计算分析方法的下限值, 见表3。

表3 气体容量法测不溶 (游离) 碳量方法下限验证 (%)

C_f (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	分析下限值 (10S)
0.0025 0 0.0020	0.0011	0.0012	0.02
0.0012 0.0025 0			
0.0025 0.0015 0.0030			

由表3空白值数据计算得到气体容量法测定不溶 (游离) 碳量的方法下限为0.02%

2.3.1.3.2 方法上限验证

选取1批碳化钨样品检测不溶 (游离) 碳量, 验证该方法检测的上限值和精密度, 见表4。验证数据由株洲硬质合金集团有限公司和厦门金鹭特种合金有限公司提供。

表4 方法上限验证

检测单位	样品名称	C _r 检测值%				平均值%	标准偏差%	RSD
株洲硬质	碳化钨粉1	1.09	1.07	1.08	1.10	1.10	0.023	2.05
厦门金鹭		1.11	1.13	1.12	1.13			

由表4可见，不同实验室检测碳化钨样品中不溶（游离）碳含量，标准偏差为0.023%，相对标准偏差为2.05%，说明分析精度好，准确度高。证明该方法能满足游离碳含量为1.2%范围以内的样品检测。

2.3.2 由参与标准修订的各单位对样品进行检测，通过数理统计，计算气体容量法的重现性和再现性。

2.3.2.1 样品选择

选择具有代表性的样品进行实验验证，本次验证由株洲硬质合金集团有限公司提供了 2 批碳化钨粉样品和2批复式碳化物粉CK样品，编号为1#WC、2#CK32、3#WC、4#CK11。

2.3.2 气体容量法方法验证及数据处理

对气体容量法测不溶（游离）碳量的检测方法进行验证，测量设备为定碳仪。由株洲硬质合金集团有限公司、自贡硬质合金有限责任公司、南昌硬质合金有限责任公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、中南大学、贵州省分析测试研究院、厦门金鹭特种合金有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司和赣州海盛钨业股份有限公司9家单位根据本标准展开验证检测，每个样品分别测试 3 次。各单位检测数据见表5，统计数据见表6～表13。重量法与气体容量法的比对结果见表14～表17。

2.3.2.1 9家参编单位的不溶（游离）碳量测试结果汇总见表5。

表 5 不溶（游离）碳量测试结果汇总（气体容量法） %

实验室P	水平q
------	-----

		水平1 WC			水平2 CK32			水平3 WC			水平4 CK11		
1	株洲硬质合金集团有限公司	0.040	0.045	0.042	0.065	0.070	0.065	0.115	0.122	0.116	0.582	0.604	0.591
2	自贡硬质合金有限公司	0.037	0.043	0.043	0.057	0.061	0.059	0.108	0.112	0.107	0.593	0.583	0.603
3	南昌硬质合金有限公司	0.053	0.051	0.045	0.055	0.052	0.056	0.125	0.124	0.126	0.603	0.594	0.604
4	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司	0.053	0.053	0.058	0.073	0.067	0.068	0.116	0.121	0.116	0.591	0.601	0.600
5	中南大学	0.042	0.040	0.043	0.060	0.061	0.062	0.119	0.110	0.108	0.599	0.624	0.630
6	贵州省分析测试研究院	0.044	0.043	0.046	0.058	0.071	0.065	0.109	0.122	0.118	0.553	0.583	0.567
7	厦门金鹭特种合金有限公司	0.047	0.051	0.051	0.077	0.073	0.072	0.114	0.114	0.109	0.579	0.589	0.574
8	赣州海盛钨业股份有限公司	0.043	0.046	0.048	0.063	0.060	0.065	0.114	0.111	0.120	0.578	0.592	0.584
9	湖北绿钨资源循环有限公司	0.048	0.042	0.044	0.059	0.069	0.066	0.111	0.123	0.120	0.590	0.578	0.599

2.3.2.2 9家参编单位的不溶（游离）碳量测试各水平的平均值见表6。

表 6 不溶（游离）碳量单元平均值 （气体容量法） %

实验室 P		水平 q			
		水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
1	株洲硬质合金集团有限公司	0.042	0.067	0.118	0.592
2	自贡硬质合金有限公司	0.041	0.059	0.109	0.593
3	南昌硬质合金有限公司	0.050	0.054	0.125	0.600
4	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司	0.055	0.069	0.118	0.597
5	中南大学	0.042	0.061	0.112	0.618
6	贵州省分析测试研究院	0.044	0.065	0.116	0.568
7	厦门金鹭特种合金有限公司	0.050	0.074	0.112	0.581
8	赣州海盛钨业股份有限公司	0.046	0.063	0.115	0.585
9	湖北绿钨资源循环有限公司	0.045	0.065	0.118	0.589
	平均值	0.046	0.064	0.116	0.591
每个实验室测定次数 n_{ij} 皆为3。					

2.3.2.3 9家参编单位的不溶（游离）碳量测试各水平的标准偏差见表7。

表7 不溶（游离）碳量单元标准偏差（气体容量法） %

实验室 P		水平 q			
		水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
1	株洲硬质合金集团有限公司	0.0025	0.0029	0.0038	0.0111
2	自贡硬质合金有限公司	0.0035	0.0020	0.0026	0.0100
3	南昌硬质合金有限公司	0.0042	0.0021	0.0010	0.0055
4	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司	0.0029	0.0032	0.0029	0.0055
5	中南大学	0.0020	0.0006	0.0059	0.0164
6	贵州省分析测试研究院	0.0015	0.0065	0.0067	0.0150
7	厦门金鹭特种合金有限公司	0.0023	0.0026	0.0029	0.0076
8	赣州海盛钨业股份有限公司	0.0025	0.0025	0.0046	0.0070
9	湖北绿钨资源循环有限公司	0.0031	0.0051	0.0062	0.0105
每个实验室测定次数 n_{ij} 皆为3。					

2.3.2.4 柯克伦（Cochran）法检验平均值的等精度

先计算 m 组数据的各组 n 个数据的方差，再计算其中的最大方差与 m 个方差和之比：

$$C = S_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m S_i^2$$

根据所取显著性水平 α ，数据组数 m ，重复测定次数 n ，查科克伦检验临界值表，得临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。

若 $C \leq C(\alpha, m, n)$ ，表明各组数据平均值间为等精度。若 $C > C(\alpha, m, n)$ ，表明被检验的最大方差为离群值，离群方差说明该组数据的精度比其它组数据差，不等精度时计算定值结果可考虑用不等精度加权处理。计算定值结果时可按不等精度情况处理。

查阅GB/T6379.2~2004给出的柯克伦检验临界值表得知：P=9，N=3的柯克伦5%临界值为0.478，等精度检验结果见表8。

表8 柯克伦等精度检验（气体容量法）

参数	水平q			
	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11

S _{max} %	0.0042	0.0065	0.0067	0.0164
S ² _{max} %	0.000018	0.000042	0.000045	0.000269
S ² %	0.00007	0.00011	0.00018	0.00100
柯克伦统计量C	0.248	0.387	0.252	0.270
C (5%, 9, 3)	0.478	0.478	0.478	0.478
判断结果	正确值	正确值	正确值	正确值

由表8柯克伦检验结果可知，4个水平都不存在离群值。结论：各组不溶（游离）碳平均值为等精度。

2.3.2.5 平均值的异常值检验

采用格拉布斯(Grubbs)法检验各组平均值间的一致性。检验公式如下：

在一组测定值中，如某测定值 x_i ，有残差 $v_i = x_i - \bar{x}$ 。当 $|v_i| > \lambda(\alpha, n)S$ 时，则 x_i 应被剔除。

$\lambda(\alpha, n)$ 是与测量次数及给定的显著性水平 α 有关的数值。

查阅GB/T6379.2~2004给出的格拉布斯检验临界值表得知：P=9，N=3的格拉布斯5%临界值为2.215，检验结果见表9。

表9 格拉布斯检验（气体容量法）

参数	水平q			
	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
各水平平均值X%	0.046	0.064	0.116	0.591
平均值标准差S%	0.0045	0.0058	0.0046	0.0139
均值最大值X _{max} %	0.055	0.069	0.125	0.618
均值最小值X _{min} %	0.041	0.054	0.109	0.568
格拉布斯统计量G _{max}	1.994	0.862	1.978	1.918
格拉布斯统计量G _{min}	1.091	1.739	1.498	1.688
G _{min} (5%, 9)	2.215	2.215	2.215	2.215
判断结果	正确值	正确值	正确值	正确值

由表9格拉布斯检验结果可知，4个水平的均值极值都不存在离群值。结论：各组不溶（游离）碳平均值无异常值。

2.3.2.6 各水平的不溶（游离）碳数据的总平均值和重复性方差、实验间方差和再线性方差见表10。

对于水平j, 总平均值公式为：

$$\hat{m}_j = y_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} y_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

重复性方差：

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

实验间方差：

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{n_j}$$

其中：

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\overline{y_{ij}} - \overline{y_i})^2$$

再现性方差： $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

表10 总平均值和方差计算（气体容量法）

参数	水平q			
	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
总平均值m%	0.046	0.064	0.116	0.591
重复性方差S ² _r %	0.000008	0.000012	0.000020	0.000111
实验间方差S ² _L %	0.000018	0.000029	0.000015	0.000155
再现性方差S ² _R %	0.000026	0.000041	0.000034	0.000266
重复性标准差S _r %	0.0028	0.0035	0.0045	0.011
再现性标准差S _R %	0.0051	0.0065	0.0059	0.017

由表10得到, 总平均值m与重复性标准差S_r、再现性标准差S_R呈线性关系。。

2.3.2.7 精密度与平均水平m之间的函数关系的建立

表11 m与S_r的函数拟合关系式 S_r=bm

参数	水平q
----	-----

	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
总平均值m%	0.046	0.064	0.116	0.591
重复性标准差Sr%	0.0028	0.0035	0.0045	0.0105
S/m	0.0612	0.0544	0.0384	0.0178
$b = \frac{\sum_j s_j / \hat{m}_j}{q}$	0.043			
Sr=bm	0.0020	0.0028	0.0050	0.0254

表12 m与Sr的函数拟合关系式 Sr=bm

参数	水平q			
	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
总平均值m%	0.046	0.064	0.116	0.591
再现性标准差SR%	0.0051	0.0064	0.0059	0.0163
S/m	0.1107	0.1004	0.0506	0.0276
$b = \frac{\sum_j s_j / \hat{m}_j}{q}$	0.073			
SR=bm	0.0033	0.0046	0.0084	0.0428

由表11、表12结果可得，m与S的函数拟合关系式为S=bm。于是本方法的精密度可引述如下：

重复性标准差Sr：Sr=0.043m

再现性标准差SR：SR=0.073m

根据GB/T6379.6～2009《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第6部分:准确度值的实际应用》的规定，以2.8倍的重复性标准偏差与再现性标准差作为各水平的重复性限与再现性限，结果见表13。

表13 重复性限(r)与再现性限(R) %

参数	水平q			
	水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
重复性标准差Sr	0.003	0.004	0.005	0.011

再现性标准差 S_R	0.006	0.007	0.006	0.017
重复性限 (r)	0.009	0.011	0.014	0.031
再现性限 (R)	0.017	0.02	0.02	0.05

2.3.3 重量法和气体容量法的方法比对

进行重量法和气体容量法的方法比对，由株洲硬质合金集团有限公司、自贡硬质合金集团有限公司和贵州省分析测试研究院3家提供验证数据。

2.3.3.1 三家单位重量法检测总碳的数据见表14，各水平的平均值见表15。

表 14 重量法测定不溶（游离）碳量结果汇总 %

实验室P		水平q											
		水平1 WC			水平2 CK32			水平3 WC			水平4 CK11		
1	株洲硬质合金集团有限公司	0.045	0.050	0.040	0.061	0.065	0.060	0.110	0.105	0.101	0.578	0.565	0.558
2	自贡硬质合金有限公司	0.041	0.041	0.041	0.050	0.053	0.051	0.112	0.104	0.111	0.570	0.584	0.573
3	贵州省分析测试研究院	0.048	0.044	0.043	0.062	0.066	0.070	0.111	0.121	0.115	0.569	0.578	0.551

表 15 重量法测不溶（游离）碳量单元平均值 %

实验室 P		水平 q			
		水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
1	株洲硬质合金集团有限公司	0.045	0.062	0.105	0.567
2	自贡硬质合金有限公司	0.041	0.051	0.109	0.576
3	贵州省分析测试研究院	0.045	0.066	0.116	0.566
平均值		0.044	0.060	0.110	0.570
再现性限 (R)		0.03	0.03	0.03	0.05
每个实验室测定次数 n_{ij} 皆为3。					

从表 15 可以看出，各实验室的测量值的误差均小于再现性限，满足 GB/T 5124.2 《硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定 重量法》规定的允许差。

2.3.3.2 三家单位重量法检测各水平总碳的数据极差见表16。

表 16 重量法测不溶（游离）碳量各实验室内测量值极差 %

实验室 P		水平 q			
		水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11

1	株洲硬质合金集团有限公司	0.010	0.005	0.009	0.020
2	自贡硬质合金有限公司	0.000	0.003	0.008	0.014
3	贵州省分析测试研究院	0.005	0.008	0.010	0.026
	重复性限 (r)	0.02	0.02	0.02	0.04
每个实验室测定次数 n_{ij} 皆为3。					

从表 16 可以看出，各实验室内的测量值极差均小于重复性限，满足 GB/T 5124.2《硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定 重量法》规定的允许差。

2.3.3.3 将重量法各水平的总碳数据的平均值与气体容量法平均值进行对比，见表17。

表 17 重量法与气体容量法测不溶（游离）碳量测定比对 %

实验室 P		水平 q			
		水平1 WC	水平2 CK32	水平3 WC	水平4 CK11
1	重量法	0.044	0.060	0.110	0.570
2	气体容量法	0.046	0.062	0.116	0.595
	方法间差值	0.002	0.002	0.006	0.025

从表 17 可以看出，重量法和气体容量法的试验结果基本一致，说明本方法的测量结果准确度高，方法稳定可靠。

2.3.4 结论

以上试验数据表明，采用气体容量法测定硬质合金不溶（游离）碳量，分析结果稳定，方法精密度好，检测结果准确度高，检测速度快，使用的仪器设备行业内普及率高且操作简便，本标准方法拥有的广泛实用性和通用性，推荐为国家标准方法。

三、标准水平分析

3.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

本标准达到了国内先进水平。

3.2 与现有标准及制定中的标准协调配套情况

本标准与现有及制定中的标准协调配套，无交叉重复。

3.3 涉及国内外专利及处置情况

经查，本标准没有涉及国内外专利。

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、法规和强制性国家标准没有冲突。

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

建议作为推荐性国家标准。

七、贯彻标准的要求和措施建议

可积极向相关厂家及国内外用户推荐采用本标准。

八、废止现行有关标准的建议

本标准发布后代替GB/T 5124.2~2008。

九、预期效果

标准规定了硬质合金化学分析方法不溶（游离）碳量的测定方法，新增了酸溶气体容量法测定不溶（游离）碳量的操作方法，统一了评判标准，可操作性更强，减少了仪器之间的系统偏差。本标准的建立将有助于供需双方对测试要求和测试结果的统一，也将有效地测试仪器稳定性情况，有利于实验室间检测能力的比对，有利于实验室人员的操作考核，可以评价检测结果的准确性和仪器之间的差异性，确保测试结果具有更好的稳定性与可比性。对提升粉末质量

控制和科研研发水平及能力具有十分重要的意义。

十、其他应予说明的事项

无

《硬质合金化学分析方法 不溶（游离）量测定方法》标准编制组

2025 年8月