

钨化学分析方法

第 1 部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法

编

制

说

明

（讨论稿）

厦门钨业股份有限公司

2026 年 7 月

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会《国家标准委关于下达 2026 年第一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〔2026〕10 号）的要求，由厦门钨业股份有限公司负责修订国家标准《钨化学分析方法 第 1 部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。该项目计划编号为：20260471-T-610，计划完成时间：2027 年 5 月。

1.2 修订背景

中国是世界上钨储量最大的国家，钨作为国家战略资源，广泛应用于军工、航天、电子等高精尖领域。钨化学品主要包括钨粉、钨条、碳化钨、三氧化钨、蓝钨、紫钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵，在生产过程中，其纯度直接影响材料性能和最终产品的质量，如铅、镉等重金属杂质及钠、钾等碱金属元素的存在可能导致产品脆化、耐腐蚀性下降等，因此，需要对产品中杂质元素的含量进行测定，且需要快速得到测试结果。火焰原子吸收光谱法测定钨化学品中铅、镉、铜、钠、钾含量，其操作简便、分析速度快、结果准确、精密度高，可以满足钨化学品杂质元素检测快速准确的需求，在钨化工产品检测领域应用广泛。

现有国标 GB/T 4324.1-2012《钨化学分析方法 第 1 部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.9-2012《钨化学分析方法 第 9 部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.10-2012《钨化学分析方法 第 10 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.17-2012《钨化学分析方法 第 17 部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法》、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》，这系列方法都是采用原子吸收光谱法进行测定，计算得到各元素的含量，自方法原理到方法步骤都具有高度的类似性与相关性。整合修订后的 GB/T 4324.1《钨化学分析方法 第 1 部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》提高了现行标准的统一性和协调性，增强了标准的实用性和可操作性，方便标准使用者查询、理解并使用。

本标准的制修订将有利于促进国内外钨化学产品市场公平贸易，并与国际

钨制品的检验分析接轨，具有可操作性。同时，可以满足我国钨化学产品的实际生产和使用需求，提高检测效率和标准适用性。

1.3 主要参加单位及承担工作

1.3.1 主起草单位简介

厦门钨业股份有限公司是福建省省属国有控股上市公司，是国家高新技术企业、国家首批创新性企业、国家火炬计划钨材料产业基地，拥有钨钼、稀土和能源新材料三大核心产业，构建了从钨矿山采选、钨钼冶炼、钨钼粉末生产到硬质合金、钨钼丝材制品、切削工具等深加工应用及回收的全产业链，多项技术国际领先。公司拥有我国钨材料领域唯一的国家级工程技术研究平台——国家钨材料工程技术研究中心，配置原值超 1.5 亿元的高端研发仪器设备，拥有行业知名专家和国内外顶尖院校毕业生组成的研发团队，具备国际先进的科研实力。厦门钨业作为钨化学品的生产方、使用方，具备年产钨粉 20000 吨、仲钨酸铵 15000 吨、氧化钨 5000 吨的生产能力，公司分析测试技术研究中心，专注检测和分析，占地约 2000 平方米，配备了先进的检测设备约 100 多台（套），价值人民币 4000 多万元，于 2020 年 10 月获得由中国合格评定国家认可委员会颁发的 CNAS 证书。

标准起草单位厦门钨业股份有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业、第三方检测等单位进行调研，广泛征集钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并准备相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告和标准文本。

1.3.2 项目编制组单位情况

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，是中国五矿集团旗下硬质合金产业的核心成员之一，是有色行业集硬质合金产品的研究、设计、制造、服务于一体的专业化大型国有企业。公司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、稀有金属粉末等系列产品，硬质合金年产量 6000 吨以上。公司拥有国内硬质合金行业独有的全国重点实验室、国家首批认证的国家级企业技术中心、国家级分析测试中心以及工业产品（硬质合金及钨制品）质量控制与评价技术实验室。公司分析测试中心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。该单位在标准修订过程中负责条件试验的验证，对试验方案提出修改意见。

厦门虹鹭钨钼工业有限公司是全球领先的钨钼难熔金属深加工企业，是国家高新技术企业，与中科院金属研究所联合成立了稀有金属加工实验室，拥有国内钨钼加工行业首家企业博士后工作站，并于 2025 年被评为国家制造业单项冠军企业，是全球钨钼材料生产的龙头企业之一。公司主要从事钨、钼等难熔金属的棒材、杆材、丝材及深加工制品的研发与生产，具备年产粗钨丝 4000 吨、细钨丝 2000 亿米、粗钼丝 1500 吨、细钼丝 25 亿米及钨钼制品 1500 吨的生产能力。公司牵头或参与制定了《照明及电子设备用钨丝》、《钼丝》、《高纯钨粉》、《耐切割钨丝》等多项国家和行业标准，截至目前，先后有十余项产品斩获厦门市、福建省科技进步奖，厦门市、福建省乃至国家专利奖。其“虹鹭”品牌凭借卓越品质畅销全球三十多个国家，是世界著名企业及飞利浦、通用电气等跨国公司的重要供应商。该单位在标准修订过程中负责条件试验的验证，协助提供验证样品、对试验方案、标准草案等提出修改意见。

厦门金鹭硬质合金有限公司作为国家级高新技术企业、福建省工业龙头企业以及厦门市未来产业骨干企业，长期专注于高品质钨粉末材料与硬质合金系列产品的研发、生产与应用解决方案的提供，是我国钨粉末及硬质合金行业的龙头企业之一，也是全球知名的钨粉末与硬质合金供应商。公司生产规模居国际前列，技术水平达到国际先进，部分产品已在国际高端市场取得重要份额，打破了国外厂商在高端硬质合金领域的长期垄断格局。公司始终坚持创新驱动，成功研制和开发出一系列拥有自主知识产权的钨粉、碳化钨粉及硬质合金专有制造技术。凭借在技术创新和成果转化方面的持续突破，公司先后荣获中国专利优秀奖 1 项、福建省科技进步三等奖 1 项、厦门市科技进步二等奖 1 项，科研实力和创新能力的得到了权威机构的充分认可，成为国际硬质合金领域的标杆企业。该单位在标准修订过程中参与标准草案的研讨，协助对试验方案、标准草案等提出修改意见，并开展二实验。

厦门嘉鹭金属工业有限公司是国家级高新技术企业、国家火炬计划厦门钨材料特色产业基地、福建省形象佳企业和厦门市专精特新中小企业，借助优越

的区位优势，利用国际先进设备，依靠精湛的技艺和雄厚的人才、资金实力，在产品和技术的创新之路上不断前行。公司主要生产和加工仲钨酸铵、蓝色氧化钨、三氧化钨等钨冶炼产品，是一家两头在外的创汇型企业，其产品远销世界各地，为国际客户提供各种进料、来料加工业务和产品定制化服务，公司的生产线采用了厦钨集团自主研发的钨冶炼清洁生产工艺，技术水平达到了国际先进，年产能达 5000 吨综合 APT，产品优质，享誉国际。2025 年公司实现销售收入 4.58 亿元，利润 0.57 亿元。该单位在标准修订过程中参与标准草案的研讨，协助对试验方案、标准草案等提出修改意见，并开展二验实验。

洛阳栾川钼业集团钨业有限公司是洛钼集团全资子公司，是以洛钼集团选钼尾矿回收的低品位复杂白钨矿为原料，采用与中南大学历时 8 年共同研发的“苏打高压浸出-碱性萃取-蒸发钨钼粗分离-离子交换深度钨钼分离-蒸发结晶”钨冶炼综合回收环保新工艺，综合回收得到仲钨酸铵、钼酸铵产品。采用的新工艺技术被中国有色工业协会评为达到“国际领先水平”，获得“中国产学研合作创新成果一等奖”。获湖南省科技进步奖一等奖 1 项，目前设计规模达到年产仲钨酸铵（APT）8000 吨、钼酸铵 1000 吨。2016 年 5 月投产至今，完成 APT 产量 5.1 万余吨，工业产值 58 亿元，净利润近 4 亿元。该单位在标准修订过程中参与研讨，开展二验实验。

赣州虹飞钨钼材料有限公司成立于 1998 年 7 月，公司地处江西省赣州市章贡区经济开发区，是一家长期从事钨钼制品的研发、生产和销售的国家高新技术企业。公司建有博士后科研工作站、省级企业技术中心，现拥有 36 项专利，其中发明专利 5 项。公司相继承担了二十余项国家、省、市、区钨钼精深加工项目，其中 3 个项目获批科技部创新基金项目，1 个项目获得了工信部稀土产业升级专项支持。公司拥有纯钨制品、特种钨丝、稀土钨电极 3 大系列产品；形成年产特种钨粉 5000 吨、稀土钨基功能材料 3000 吨、高纯钨棒 1000 吨、掺钾钨材 400 吨的生产能力。该单位在标准修订过程中参与研讨，开展二验实验。

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心。

崇义章源钨业股份有限公司。

广东省工业分析检测中心。

郴州钻石钨制品有限公司。

赣州海盛钨业股份有限公司是日本京瓷株式会社参股的一家中外合资企业，总注册资本约 10097 万元，现有员工 430 余人，其中研发人员 50 余人。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。截至 2025 年，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示范应用”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”。

湖北绿钨资源循环有限公司成立于 2011 年，是格林美股份有限公司下属公司，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，打造了“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”的钨资源循环再生产业链。公司年回收钨资源占中国原钨开采量的 10%以上，为行业规模最大、技术领先的废钨资源循环利用示范企业。公司为国家级专精特新“小巨人”企业、国家高新技术企业、中国钨业协会理事单位、拥有湖北省企校联合创新中心和省企业技术中心双省级技术创新平台。公司硕博人才占员工总数的 16%，拥有领域核心技术专利 125 件，参与国、行标制修订 20 项。

江西应用技术职业学院。

第一验证单位在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文本提出意见；第二验证单位在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

1.3.3 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技术支持和实验验证等工作。

标准主要起草人以及分工见下表。

表 1 标准主要起草人及分工

起草单位	起草人	工作职责
厦门钨业股份有限公司		总体负责标准编制，包括调研及收集整理、标准起草和验证等工作
株洲硬质合金集团有限公司		参与标准编制、审核和协调工作，包括调研、验证和标准起草等

起草单位	起草人	工作职责
厦门虹鹭钨钼工业有限公司		参与标准编制、审核和协调工作，包括调研、验证和标准起草等
厦门金鹭硬质合金有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
厦门嘉鹭金属工业有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
洛阳栾川钼业集团钨业有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
赣州虹飞钨钼材料有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
江西省钨与稀土产品质量监督检验中心		参与标准起草，提供相关数据验证
崇义章源钨业股份有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
广东省工业分析检测中心		参与标准起草，提供相关数据验证
郴州钻石钨制品有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
赣州海盛钨业股份有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
湖北绿钨资源循环有限公司		参与标准起草，提供相关数据验证
江西应用技术职业学院		参与标准起草，提供相关数据验证

1.4 主要工作过程

厦门钨业股份有限公司联合各参编单位成立了标准编制组，积极开展标准修订工作，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 预研阶段

2025年8月，厦门钨业股份有限公司调研标准主要使用单位、生产单位的修订意见与需求，整理完成《钨化学分析方法 第1部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准项目建议书、项目申报书、标准草案。

1.4.2 立项阶段

2025年8月，厦门钨业股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《钨化学分析方法 第1部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准项目建议书、项目申报书、标准草案等材料。

2026年2月，国家标准化管理委员会下达《国家标准委关于下达2026年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》文件通知，正式下达标准制定任务。项目计划编号为20260471-T-610，项目周期为16个月，计划完成时间为2027年5月，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

(1) 任务落实

2026 年 4 月 21 日-24 日全国有色金属标准化技术委员会在重庆市召开稀有金属标准工作会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为厦门钨业股份有限公司，株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司、厦门金鹭硬质合金有限公司、厦门嘉鹭金属工业有限公司、洛阳栾川钼业集团钨业有限公司、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、崇义章源钨业股份有限公司、广东省工业分析检测中心、郴州钻石钨制品有限公司、赣州海盛钨业股份有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司、江西应用技术职业学院等 14 家单位参与本标准的试验验证。

(2) 调研及样品准备

2026 年 5 月，厦门钨业股份有限公司成立《钨化学分析方法 第 1 部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》编制工作组，对目标任务进行了解，明确成员的任务要求，制定工作计划和进度安排。

2026 年 5 月，编制组共计发放并回收 GB/T 4324《钨化学分析方法 第 1 部分：铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法》征求意见调研表 20 余份，并对反馈意见进行了系统归纳与汇总。调研结果显示，目前行业内对于钠、钾含量的测定仍主要采用火焰原子吸收光谱法（FAAS），而铅、镍、镉、铜、镁等元素的日常检测，因原子吸收光谱法操作步骤较为冗长、效率偏低，已普遍改用直读光谱法（OES）或电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）替代。基于上述调研结论，本次修订拟重点整合并优化钠、钾含量的测定方法，同时将各反馈意见作为后续试验验证环节的重要参考依据。

2026 年 6 月，厦门钨业向厦门虹鹭钨钼工业有限公司、厦门金鹭特种合金有限公司等征集实验用样品。

2026 年 6 月-7 月，编制组人员对标准中的关键参数进行了实验验证，形成讨论稿、编制说明。

1.4.4 征求意见阶段

/

1.4.5 预审阶段

/

1.4.6 审定阶段

/

1.4.7 报批阶段

/

二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

2.1 标准编制原则

2.1.1 符合性

本着促进科技进步、满足市场要求和获取最大社会综合效益的基本原则。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》的要求进行编写。本标准代替 GB/T 4324.1-2012《钨化学分析方法 第1部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.9-2012《钨化学分析方法 第9部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.10-2012《钨化学分析方法 第10部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.17-2012《钨化学分析方法 第17部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法》、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》。

2.1.2 先进性

火焰原子吸收光谱法的技术优势相较于传统化学法，该方法具有灵敏度高（检出限低至 0.0005%）、选择性好、干扰少等优势。火焰原子化效率稳定，能快速实现微量金属元素定量，适配钨行业大批量样品检测需求。GB/T 4324 系列《钨化学分析方法》对各个元素的检测比较分散，其中 GB/T 4324.1-2012、GB/T 4324.9-2012、GB/T 4324.10-2012、GB/T 4324.17-2012、GB/T 4324.18-2012 的测定方法均为火焰原子吸收光谱法，为响应国家对标准整合的要求，同时，使标准更适应行业发展的需求，本标准增加了镍和镁含量的测定、更改了钾和钠的标准溶液配制方法和工作曲线绘制等内容，对 GB/T 4324 系列标准进行了修改和完善，可满足目前行业对钨化学品中铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定需求，具有先进性、可操作性。

2.1.3 适用性

本标准在编制过程中，始终遵循满足用户需求、技术内容合理和检验方法可行的原则，充分考虑生产企业及使用单位的意见和建议。对国内相关生产企业的技术进步起到积极的促进作用，能够满足各方的使用需求。

2.1.4 合规性

本标准在编制过程中，充分考虑国家法律、安全、卫生和环保法规等方面的要求，并严格按照相关要求编写。

2.2 标准修订的主要内容

本标准替代 GB/T 4324.1-2012、GB/T 4324.9-2012、GB/T 4324.10-2012、GB/T 4324.17-2012、GB/T 4324.18-2012，根据前期调研情况，提出以下修订内容。

2.2.1 测试范围

本标准的测定范围：铅：0.0003%~0.0050%、镍：0.045%~0.20%、镉：0.0004%~0.0030%、铜：0.0003%~0.0030%、镁：0.0003%~0.050%、钠：0.0003%~0.020%、钾：0.0005%~0.020%。

2.2.2 技术内容变化

本文件代替 GB/T 4324.1-2012《钨化学分析方法 第1部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.9-2012《钨化学分析方法 第9部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.10-2012《钨化学分析方法 第10部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.17-2012《钨化学分析方法 第17部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法》、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》，与 GB/T 4324.1-2012、GB/T 4324.9-2012、GB/T 4324.10-2012、GB/T 4324.17-2012、GB/T 4324.18-2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 更改了方法范围，将钠的测定范围由“0.000 3%~0.080%”改为“0.000 3%~0.020%”，将钾的测定范围由“0.000 5%~0.080%”改为“0.000 5%~0.020%”；（见第1章，GB/T 4324.17-2012 的第1章、GB/T 4324.18-2012 的第1章）；

b) 增加了镍和镁含量的测定（见第1章）；

c) 更改了钠和钾的标准溶液配制（见 5.22，GB/T 4324.17-2012 的 3.5、GB/T 4324.18-2012 的 3.5）

d) 更改了钠和钾的工作曲线绘制（见 8.5.1，GB/T 4324.17-2012 的 6.5、GB/T 4324.18-2012 的 6.5）

e) 统一了铅、镍、镉、铜、镁含量分析结果的计算（见 9.1，GB/T 4324.1-2012 的 7、GB/T 4324.8-2008 的 7、GB/T 4324.9-2012 的 4.5、GB/T 4324.10-2012 的 7、GB/T 4324.15-2008 的 7）；

f) 增加了工作曲线的相关系数要求（见 8.5.1、8.5.2.6）

g) 删除了精密度中的允许差，增加了再现性限（见 10.2，GB/T 4324.1-2012 的 8.2、GB/T 4324.8-2008 的 8.2、GB/T 4324.9-2012 的 4.6.2、GB/T 4324.10-2012 的 8.2、GB/T 4324.15-2008 的 8.2、GB/T 4324.17-2012 的 8.2、

GB/T 4324.18-2012 的 8.2)；

h) 增加了附录 A 精密度（见附录 A）。

2.2.3 测定范围变化的确定

基于前期调研结果，目前行业内对于钠、钾含量的测定仍主要采用火焰原子吸收光谱法（FAAS），而铅、镍、镉、铜、镁等元素的日常检测，因原子吸收光谱法操作步骤较为冗长、效率偏低，已普遍改用直读光谱法（OES）或电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）替代。基于上述调研结论，本次修订拟重点整合并优化钠、钾含量的测定方法，铅、镍、镉、铜、镁含量的测定仅进行结构调整和编辑性改动。

在确定本标准中钠、钾含量测定范围时，依据了钨粉（GB/T 3458）、钨条（GB/T 3459）、碳化钨（GB/T 4295）、三氧化钨（GB/T 3457）、蓝钨（GB/T 3457）、紫钨（GB/T 3457）、钨酸（YS/T 692）、仲钨酸铵（GB/T 10116）、偏钨酸铵（GB/T 26033）等产品标准，对生产实际进行了调研，根据产品中的钠、钾含量，结合检测工作曲线线性范围的实际情况，最终确定本文件中钠、钾元素含量的测定范围：钠 0.0003%~0.020%；钾 0.0005%~0.020%。

2.3 主要试验验证情况

我单位本次试验具体考察了钠钾混标工作曲线的绘制、特征浓度实验、工作曲线线性实验、方法检出限等条件试验，选择了 3 个水平的钨样品，完成了精密度试验和加标回收率。

2.3.1 测定方法概要

钨粉、钨条、碳化钨、蓝钨、紫钨用过氧化氢和氨水分解；三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵用氨水分解。用氯化铯作消电离剂，在原子吸收光谱仪上，于选定的仪器最佳工作条件下测定钠、钾吸光度。

2.3.2 验证样品的准备

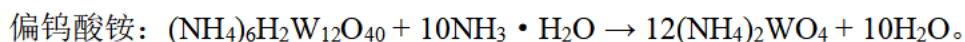
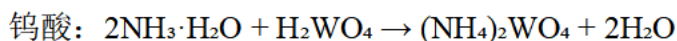
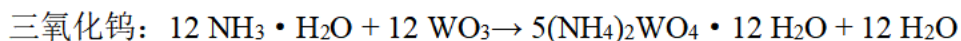
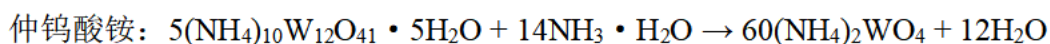
根据本文件原理，钨粉、钨条、碳化钨、蓝钨、紫钨用过氧化氢及氨水分解，其本质，先跟过氧化氢反应生成钨酸，再与氨水反应生成铵钨酸。

钨粉/钨条： $W + 3H_2O_2 \rightarrow H_2WO_4 + 2H_2O$ ；

碳化钨： $WC + 4H_2O_2 \rightarrow WO_3 + H_2WO_4 + 4H_2O$ ； $2WO_3 + 2H_2O_2 \rightarrow 2WO_4^{2-} + 2H_2O$ ；

蓝钨、紫钨： $2WO_3 + 2H_2O_2 \rightarrow 2WO_4^{2-} + 2H_2O$ ；

仲钨酸铵、三氧化钨、钨酸、偏钨酸铵用氨水分解，其本质：



综上所述，不同钨化学品，虽然钨的化合态不同，但根据本文件原理，完全溶解后，其溶液中待测物质是一致的（都是钨酸）。因此，从两种溶解方式中，分别挑选了钨粉、三氧化钨、仲钨酸铵来进行低中高含量测试。样品信息如下：

表 2 验证样品信息

序号	样品类型	样品编号	元素理论含量		样品量
			K	Na	
1	三氧化钨	1#	0.0005%	0.0005%	200 g
2	钨粉	2#	0.0100%	0.0110%	200 g
3	仲钨酸铵	3#	0.0190%	0.0163%	200 g
4	钨基体（仲钨酸铵）	/	0.00027%	0.00018%	250 g

2.3.3 钠、钾工作曲线的绘制

有基体标准曲线：称取六份与试料含钨量相同的钨基体，置于一组 200 mL 烧杯中，按标准正文的试料处理方法进行处理后，分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钠/钾混合标准溶液（5μg/mL）。加入 1 mL 氯化铯溶液（20 g/L），移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。以被测元素的标准加入量（μg）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表 3 钠、钾工作曲线原子吸收吸光值（有基体）

钠标准加入量/ μg	Abs	钾标准加入量/ μg	Abs
0.0	0.0340	0.0	0.0221
5.00	0.0777	5.00	0.0408
10.00	0.1232	10.00	0.0610
15.00	0.1701	15.00	0.0815
20.00	0.2106	20.00	0.0999
25.00	0.2575	25.00	0.1187

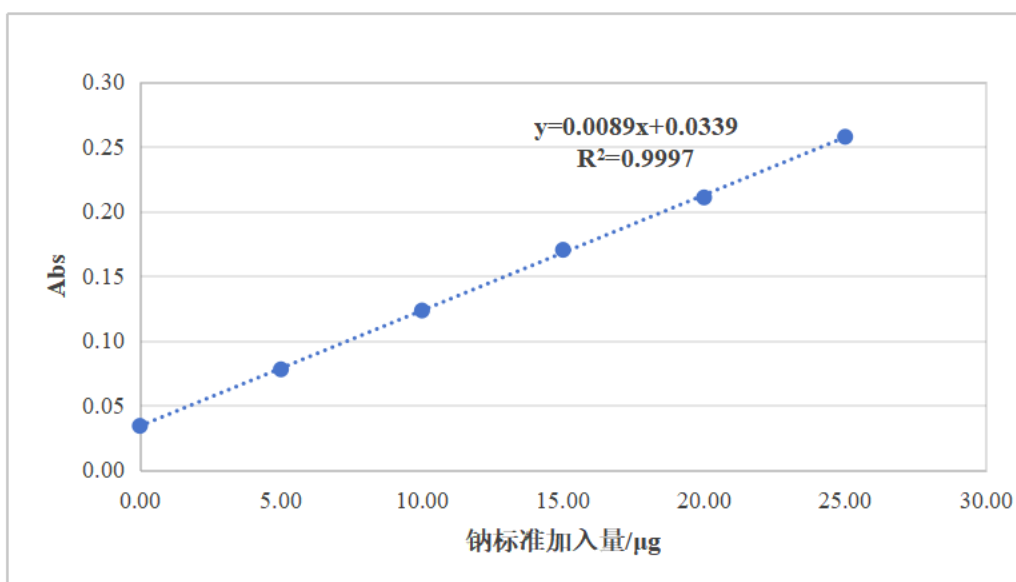


图 1 原子吸收光谱法测定钨化学品中钠含量工作曲线（有基体）

钠工作曲线为： $y=0.0089x+0.0339$ ；相关系数 $r=0.9997$ 。

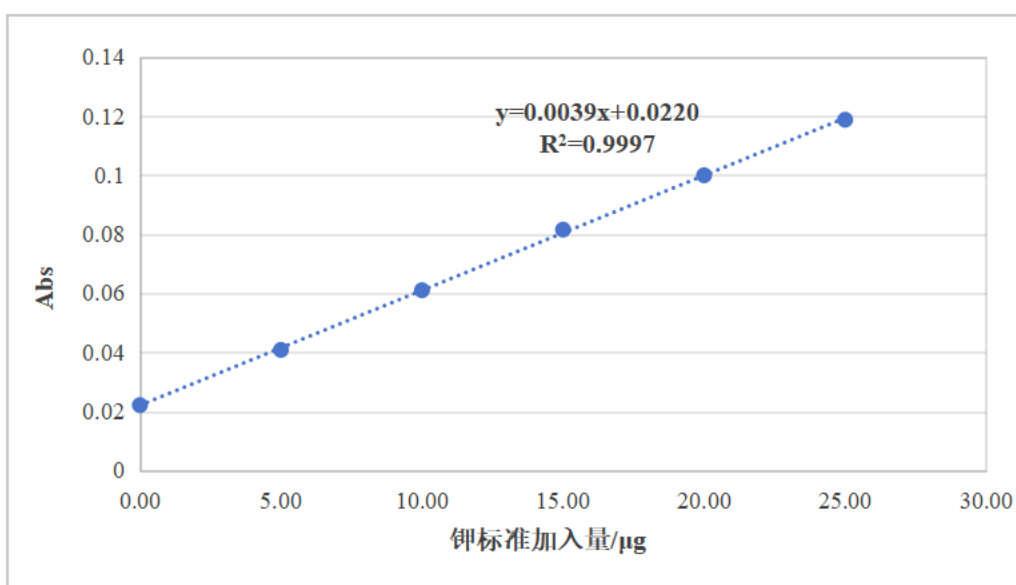


图 2 原子吸收光谱法测定钨化学品中钾含量工作曲线（有基体）

钾工作曲线为： $y=0.0039x+0.0220$ ；相关系数 $r=0.9997$ 。

无基体标准曲线：于一组 200 mL 烧杯中，分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钠/钾混合标准溶液（5μg/mL），加入 2.00 mL 氨水（1+1），加入 1.00 mL 氯化铯溶液（20 g/L），移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。以被测元素标准加入量（μg）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表 4 钠、钾工作曲线原子吸收吸光值（无基体）

钠标准加入量/ μg	Abs	钾标准加入量/ μg	Abs
0.0	0.0145	0.0	0.0034
5.00	0.0706	5.00	0.0535
10.00	0.1299	10.00	0.1007
15.00	0.1848	15.00	0.1417
20.00	0.2405	20.00	0.1898
25.00	0.2900	25.00	0.2313

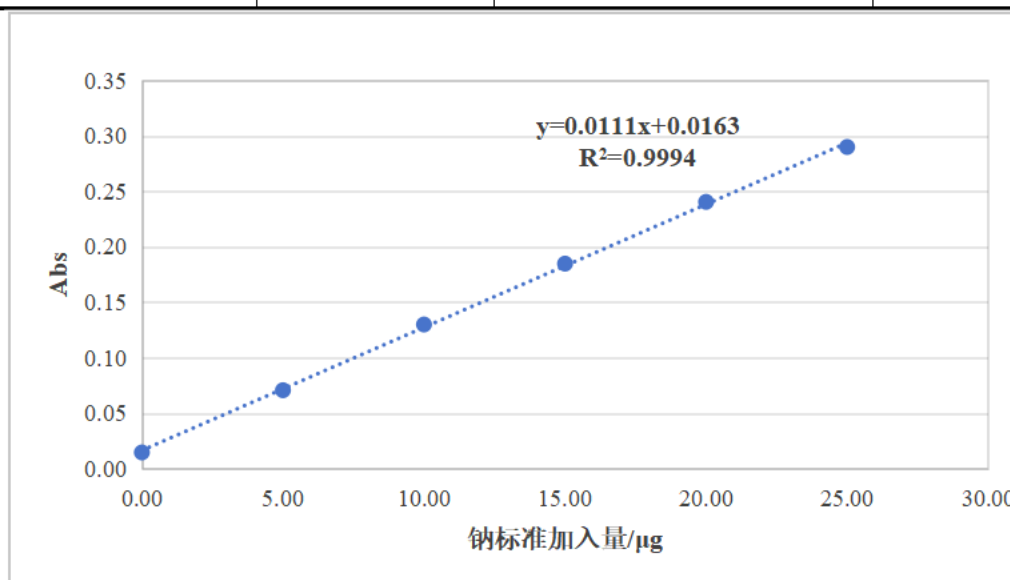


图 3 原子吸收光谱法测定钨化学品中钠含量工作曲线（无基体）

钠工作曲线为： $y=0.0111x+0.0163$ ；相关系数 $r=0.9994$ 。

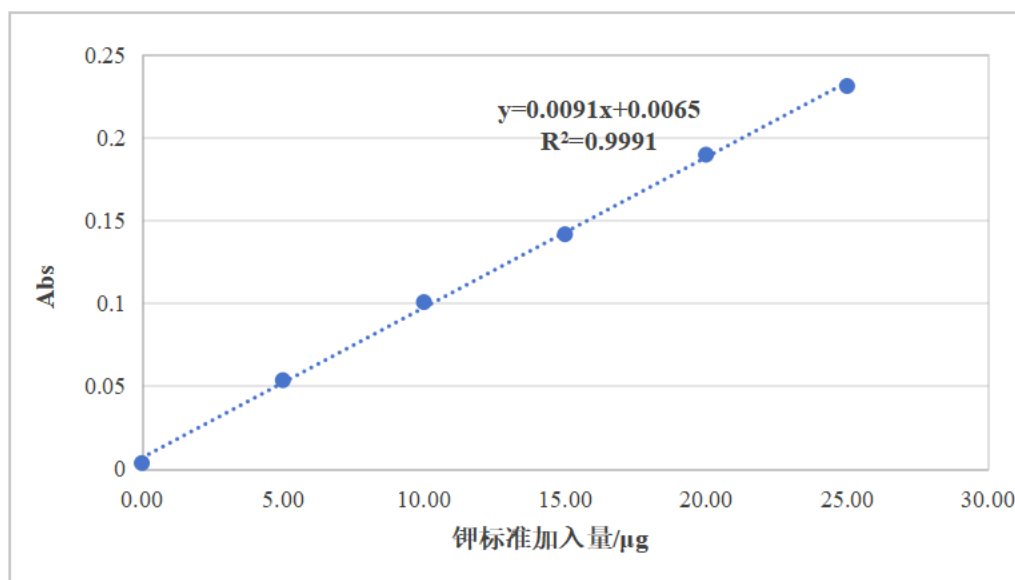


图 4 原子吸收光谱法测定钨化学品中钾含量工作曲线（无基体）

钾工作曲线为： $y=0.0091x+0.0065$ ；相关系数 $r=0.9991$ 。

数据表明，在选定的试验条件下，待测元素钠、钾的工作曲线线性好，满

足分析要求。

株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果下表 5。

表 5 一验单位确定的工作曲线试验

元素	单位	曲线类型	线性方程	相关系数 (r)
钠	株洲硬质合金集团有限公司	有基体	$y=0.0093x+0.0145$	0.9997
		无基体	$y=0.0131x+0.0092$	0.9990
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	有基体	$y=0.0052x+0.0135$	0.9992
		无基体	$y=0.0063x+0.0158$	0.9991
钾	株洲硬质合金集团有限公司	有基体	$y=0.0039x+0.0088$	0.9992
		无基体	$y=0.0079x+0.007$	0.9991
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	有基体	$y=0.0038x+0.0140$	0.9993
		无基体	$y=0.0050x+0.0160$	0.9991

2.3.4 钠钾特征浓度试验

特征浓度是指能产生 0.0044 吸光度时，被测元素在水溶液中的浓度。特征浓度按公式 $S = (c \cdot 0.0044) / A$ 计算，按照钠、钾标准溶液的配制方法，分别配制不同浓度的标准溶液。与试料测定相同的条件，以试剂空白为参比，分别测试 3 次标准溶液，得到对应浓度吸光度，对测定结果进行数理统计，计算特征浓度。

表 6 钠、钾特征浓度试验

元素	浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	Abs (3 次测试)			平均值	特征浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)
钠	0.05	0.0773	0.0774	0.0772	0.0773	0.0028
	0.10	0.1226	0.1221	0.1226	0.1224	0.0036
	0.15	0.1661	0.1658	0.1663	0.1661	0.0040
	0.20	0.2075	0.2079	0.2073	0.2076	0.0042
	0.25	0.2493	0.2490	0.2487	0.2490	0.0044
钾	0.05	0.0409	0.0410	0.0410	0.0410	0.0054
	0.10	0.0604	0.0604	0.0606	0.0605	0.0073
	0.15	0.0802	0.0804	0.0805	0.0803	0.0082
	0.20	0.0983	0.0978	0.0981	0.0980	0.0090
	0.25	0.1167	0.1165	0.1163	0.1165	0.0094

实验结果表明，在与测定溶液的基体相一致的溶液中，钠的特征浓度均小

于 0.01 $\mu\text{g/mL}$ ，钾的特征浓度均小于 0.03 $\mu\text{g/mL}$ ，说明该仪器灵敏度满足指标要求。

株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见下表 7。

表 7 一验单位的钠、钾特征浓度试验

元素	单位	浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	特征浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)
钠	株洲硬质合金集团有限公司	0.05	0.004
		0.10	0.004
		0.15	0.004
		0.20	0.004
		0.25	0.004
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	0.05	0.006
		0.10	0.006
		0.15	0.007
		0.20	0.008
		0.25	0.008
钾	株洲硬质合金集团有限公司	0.05	0.008
		0.10	0.010
		0.15	0.010
		0.20	0.010
		0.25	0.010
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	0.05	0.006
		0.10	0.008
		0.15	0.009
		0.20	0.010
		0.25	0.010

2.3.5 钠、钾工作曲线的线性试验

将工作曲线按浓度等分成 5 段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。按照标准溶液的配制方法，分别配制不同浓度的钠、钾标准溶液，与试料测定相同的条件，以试剂空白为参比，按浓度等分为 5 段，对低段与高段标准溶液分别测定 3 次，得到对应浓度吸光度，按照仪器要求进行计算。

表 8 钠、钾标准曲线的线性试验

元素	序号	浓度（μg/mL）	Abs	差值	计算结果
钠	第一次	0.00	0.0346	0.0427	0.9789
		0.05	0.0773		
		0.20	0.2075	0.0418	
		0.25	0.2493		
	第二次	0.00	0.0346	0.0428	0.9603
		0.05	0.0774		
		0.20	0.2079	0.0411	
		0.25	0.2490		
	第三次	0.00	0.0342	0.0430	0.9628
		0.05	0.0772		
		0.20	0.2073	0.0414	
		0.25	0.2487		
钾	第一次	0.00	0.0205	0.0204	0.9020
		0.05	0.0409		
		0.20	0.0983	0.0184	
		0.25	0.1167		
	第二次	0.00	0.0208	0.0202	0.9257
		0.05	0.0410		
		0.20	0.0978	0.0187	
		0.25	0.1165		
	第三次	0.00	0.0212	0.0198	0.9192
		0.05	0.0410		
		0.20	0.0981	0.0182	
		0.25	0.1163		

实验结果表明，钠、钾最高段吸光度差值与最低段的吸光度差值之比均大于 0.7，说明仪器的标准曲线的线性满足要求。

株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见下表 9。

表 9 一验单位钠、钾标准曲线的线性试验

元素	单位	序号	计算结果
钠	株洲硬质合金集团有限公司	第一次	0.958
		第二次	0.936
		第三次	1.048
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	第一次	1.246
		第二次	1.127
		第三次	1.153
钾	株洲硬质合金集团有限公司	第一次	1.056
		第二次	0.812
		第三次	1.333
	厦门虹鹭钨钼工业有限公司	第一次	1.182
		第二次	1.152
		第三次	1.203

2.3.6 钠、钾方法检出限及测定下限

按方法以连续测定 11 次空白值的 3 倍标准偏差计算方法的检出限，即检出限 $D=3*S/k$ （S 为 11 次空白溶液吸光度的标准偏差，k 为标准工作曲线有基体的斜率）。以连续测定 11 次空白值的 10 倍标准偏差计算方法的测定下限。

表 10 钠、钾方法检出限及测定下限

元素	钠 Abs	钾 Abs
空白测量值（11 次）	0.0308	0.0183
	0.0310	0.0180
	0.0309	0.0186
	0.0314	0.0191
	0.0317	0.0188
	0.0308	0.0190
	0.0304	0.0193
	0.0306	0.0191
	0.0305	0.0190
	0.0310	0.0189
	0.0313	0.0190
Abs 标准偏差 S	0.0004	0.0004
标准工作曲线斜率 k	0.0087	0.0037
检出限 $\mu\text{g/g}$	0.1365	0.3121
测定下限（%）	0.000046	0.00010

数据表明，本方法钠、钾的检出限均能满足测定范围规定的检测含量范围的要求。

株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司作为第一验证单

位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见下表 11。

表 11 一验单位确定的测定下限（%）

单位	钠	钾
株洲硬质合金集团有限公司	0.000075	0.00013
厦门虹鹭钨钼工业有限公司	0.00010	0.00014

2.3.7 钠、钾方法精密度

选取了均匀性满足分析要求的 3 个类型的 3 个不同浓度梯度的样品作为方法的精密度实验样品。样品为 1#、2#、3#。按照方法对 1#、2#、3#三个样品测定 7 次进行精密度试验，结果如下表 12。

表 12 钠钾精密度试验

元素	样品	1	2	3	4	5	6	7	平均值/%	S/%	RSD/%
钠	1#	0.000 45%	0.000 45%	0.000 46%	0.000 45%	0.000 46%	0.000 46%	0.000 45%	0.000 45%	0.000 01%	1.18
	2#	0.011 01%	0.010 97%	0.010 90%	0.010 91%	0.010 87%	0.010 89%	0.011 06%	0.010 94%	0.000 07%	0.64
	3#	0.018 88%	0.018 93%	0.018 83%	0.018 51%	0.018 61%	0.018 77%	0.019 15%	0.018 81%	0.000 21%	1.13
钾	1#	0.000 51%	0.000 51%	0.000 50%	0.000 50%	0.000 51%	0.000 49%	0.000 52%	0.000 51%	0.000 01%	1.93
	2#	0.010 38%	0.010 63%	0.010 62%	0.010 61%	0.010 38%	0.010 58%	0.010 33%	0.010 50%	0.000 14%	1.29
	3#	0.016 63%	0.016 66%	0.016 71%	0.016 63%	0.016 58%	0.016 63%	0.016 20%	0.016 57%	0.000 17%	1.03

数据表明，选取的 1#、2#、3#三个样品测试 RSD 均小于 2%，说明该方法精密度好，数据可靠。

2.3.8 方法准确度

根据试样中钠、钾的含量，选取样品 1#，分别按照方法进行样品溶解，定容前分别加入 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 的钠/钾混合标准溶液（5 mg/L），再定容混匀。测定其结果，计算加标回收率。

表 13 钠、钾加标回收试验

元素	样品	测量值/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	测定总量/ (mg/L)	回收率 (%)
钠	1#	0.0428	0.05	0.0961	106.60
			0.10	0.1460	103.20

元素	样品	测量值/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	测定总量/ (mg/L)	回收率 (%)
			0.15	0.1953	101.67
钾		0.0456	0.05	0.0966	102.00
			0.10	0.1461	100.50
			0.15	0.1959	100.20

加标回收试验结果表明，钠、钾的回收率在 100.2%~106.6%，满足分析要求。

第一验证单位株洲硬质合金集团有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司分析钨化学品中钠加标回收率分别为 101.5%~103.2%、107.41%~108.22%；钾的加标回收率分别在 100.5%~103.8%、107.58%~109.91%，结论与起草单位一致。

三、标准中涉及专利的情况

未检索到本标准涉及到的相关国内外专利。

四、标准预期达到的社会效益等情况

4.1 标准编写的必要性

4.1.1 经济社会和产业发展的需求

钨作为“工业牙齿”，是高端装备制造（如航空航天、核能、电子信息）、新能源（如硬质合金刀具、半导体封装材料）、国防军工（如穿甲弹、导弹部件）等领域的关键基础材料。随着我国钨产业向高纯化、超细化、功能化方向发展，对杂质元素的控制精度要求显著提升——铅、镍、镉等重金属杂质可能影响材料的力学性能（如脆性、疲劳寿命）、电学性能（如半导体掺杂均匀性），而钠、钾等碱金属杂质则可能导致高温氧化、晶界腐蚀等问题。钨矿中本身就含有镁、镍杂质元素，在矿石的开采、加工和提炼过程中，不可避免地会进入最终的钨产品中，影响钨产品性能，客户对镁、镍元素均有质量要求，因此，钨化学品中铅、镍、镉、铜、镁、钠、钾含量的测定至关重要。

4.1.2 相关法律法规、政策规划的要求

《中国制造 2025》《新材料产业发展指南》明确提出“突破高纯稀有金属制备关键技术”“提升关键材料检测能力”，钨作为战略性矿产，其杂质检测方法的标准化是支撑高端材料自主可控的基础环节，《“十四五”原材料工业发展规划》要求“加强有害元素控制，降低生产过程污染”，精准测定钠、钾

等碱金属杂质有助于优化冶炼工艺，符合绿色制造的政策目标。

4.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内钨化学品检测的实际技术水平。本文件修订后的标准将提升检测效率与方法适用性，帮助企业精准控制原料质量，减少因杂质超标导致的返工、退货损失（据行业调研，高端钨制品因杂质问题造成的年损失超数亿元）；同时，支撑高纯钨、超细钨粉等高附加值产品的规模化生产（预计可推动相关产品附加值提升 20%以上）；保障航空航天、核能等领域关键材料的可靠性，减少因杂质引发的安全事故风险；为下游企业提供统一的检测依据，避免“标准不一”导致的贸易纠纷，维护我国钨产业国际声誉，此外，优化钠、钾等杂质控制可推动钨冶炼工艺绿色化转型。

五、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

六、与现行法律、法规和强制性国家标准及相关标准配套协调情况

本标准与现行法律、法规相协调、无冲突，相关领域内没有强制性国家标准。

七、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧意见。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

九、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布六个月后宣贯实施。

十、废止现行有关标准的建议

建议废止现行 GB/T 4324.1-2012《钨化学分析方法 第 1 部分:铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.9-2012《钨化学分析方法 第 9 部分:镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.10-

2012《钨化学分析方法 第10部分:铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 4324.17-2012《钨化学分析方法 第17部分:钠量的测定 火焰原子吸收光谱法》、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》。

十一、其它应予说明的事项

无。

国家标准《钨化学分析方法 第1部分》编制组

2026年7月