



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX-XXXX

硬质合金化学分析方法 第6部分：杂质 元素的测定 火焰原子吸收光谱法

**Methods for chemical analysis of hardmetals — Part 6:
Determination of impurity elements — Flame atomic absorption
spectrometry**

(讨论稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：株洲硬质合金集团有限公司、

本文件主要起草人：

硬质合金化学分析方法第 6 部分：杂质元素的测定

火焰原子吸收光谱法

1 范围

本文件规定了规定钨基混合粉、锌熔料、再生碳化钨与硬质合金中钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、铬、钙、钾、镁、钠的测定方法。

本文件规定了规定钨基混合粉、锌熔料、再生碳化钨与硬质合金中钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、铬、钙、钾、镁、钠的测定方法，其中钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、铬含量范围：0.01%~2.0%，钙、钾、镁、钠含量范围：0.001%~0.02%。

规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

ISO 7627/2:1983 《Hardmetals —chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry —Part 2: Determination of calcium, potassium, magnesium and sodium in contents from 0.001 to 0.02 % (m/m)》

ISO 7627/3:1983 《Hardmetals —Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry —Part 3: Determination of cobalt, iron, manganese and nickel in contents from 0,01 to 0,5 % (m/m)》；

ISO 7627/4:1983 《Hardmetals — Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry — Part 4: Determination of molybdenum, titanium and vanadium in contents from 0,01 to 0,5 % (m/m)》

ISO 7627/5:1983 《Hardmetals — Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry — Part 5: Determination of cobalt, iron, manganese, molybdenum, nickel, titanium and vanadium in contents from 0,5 to 2 % (m/m)》

ISO 7627/6:1985 《Hardmetals — Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry — Part 6: Determination of chromium in contents from 0,01 to 2 % (m/m)》

2 方法提要

测定钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、钙、钾、镁、钠元素含量的试料用氢氟酸、硝酸溶解，以氯化铯为消电离剂，于原子吸收光谱仪上测定各元素量。测定铬元素含量的试料用焦硫酸钾、高氯酸溶解，在选定的仪器工作条件下，于原子吸收光谱仪上测定铬量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的优级纯试剂,所有水为二级水。

3.1 氢氟酸 ($\rho=1.14\text{ g/mL}$)。

3.2 硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

3.3 氯化铯溶液 (10 g/L)。

3.4 氟化铵溶液 (100 g/L)。

3.5 氨水 ($\rho=0.90\text{ g/mL}$)。

3.6 盐酸 ($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

3.7 硫酸 ($\rho=1.84\text{ g/mL}$)。

3.8 硫酸 (1+1)。

3.9 硫酸 (1+9)。

3.10 盐酸 (1+1)。

3.11 硝酸 (1+1)。

3.12 氢氧化钠溶液 (200 g/L)。

3.13 硫酸铵。

3.15 焦硫酸钾。

3.16 高氯酸 ($\rho=1.54\text{ g/mL}$)。

3.17 柠檬酸铵溶液: 溶解 100g 柠檬酸于 1500mL 水中, 加入 400mL 氨水 (3.5)。

3.18 过氧化氢 (30%)。

3.19 钴标准贮存溶液: 称取 1.0000g 金属钴($\geq 99.95\%$), 置于 250 ml 烧杯中, 加入 50 ml 硝酸 (3.11), 盖上表面皿, 缓慢加热至完全溶解, 微沸驱除氮的氧化物, 冷却至室温, 将溶液移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 1mg 钴。

3.20 钴标准溶液: 移取 10 mL 钴标准贮存溶液 (3.19) 于 100mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 100 μg 钴。

3.21 铁标准贮存溶液, 称取 1.0000g 金属铁 ($\geq 99.95\%$), 置于 250 ml 烧杯中, 加入 50 ml 硝酸 (3.11), 盖上表面皿, 缓慢加热至完全溶解, 微沸驱除氮的氧化物, 冷却至室温, 将溶液移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 1mg 铁。

3.22 铁标准溶液: 移取 10.00 mL 铁标准贮存溶液 (3.21) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 100 μg 铁。

3.23 锰标准贮存溶液: 称取 1.000 0g 金属锰($\geq 99.95\%$), 置于 250 ml 烧杯中, 加入 50 ml 硝酸 (3.11), 盖上表面皿, 缓慢加热至完全溶解, 微沸驱除氮的氧化物, 冷却至室温, 将溶液移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 1mg 锰。

3.24 锰标准溶液: 移取 10.00 mL 锰标准贮存溶液 (3.23) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 100 μg 锰。

3.25 钼标准贮存溶液：称取 1.5003g 经 600℃灼烧 1h 的三氧化钼 ($\geq 99.95\%$)，置于 250 mL 烧杯中，加入 20mL 氨水 (3.5)，低温加热溶解，加入 50 mL 水，煮沸后微沸 10min，加入 40 mL 盐酸 (3.6)，冷却至室温，将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 钼。

3.26 钼标准溶液：移取 10.00 mL 钼标准贮存溶液(3.25)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度、混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 钼。

3.27 镍标准贮存溶液：称取 1.0000g 金属镍($\geq 99.95\%$)，置于 250mL 烧杯中，加入 50 mL 硝酸(3.11)，盖上表面皿，缓慢加热至完全溶解，微沸驱除氢的氧化物，冷却至室温，将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 镍。

3.28 镍标准溶液：移取 10.00 mL 镍标准贮存溶液(3.27)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度、混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 镍。

3.29 钛标准贮存溶液：称取 1.6683g 经 800℃灼烧 1h 的二氧化钛 ($\geq 99.95\%$)，置于 500mL 三角瓶中，加入 20g 硫酸铵 (3.13)，40 mL 硫酸 (3.7)，置于高温电炉上溶解完全，稍冷，加入 80 mL 硫酸(3.9)。迅速摇动，将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，冷却至室温，用硫酸(3.9)稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 钛。

3.30 钛标准溶液：移取 10.00 mL 钛标准贮存溶液(3.29)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 钛。

3.31 钒标准贮存溶液：称取 1.7852g 经 500℃灼烧 1h 的五氧化二钒 ($\geq 99.95\%$)，置于 250 mL 烧杯中，加入 10mL 氢氧化钠溶液(3.12)，溶解完全，加入 80mL 硫酸(3.9)中和并使溶液酸化，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1mg 钒。

3.32 钒标准溶液：移取 10.00 mL 钒标准贮存溶液(3.31)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度、混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 钒。

3.33 铬标准贮存溶液：称取 2.8280g 经 140℃烘干的重铬酸钾(基准物)，置于 250 mL 烧杯中，加入 40mL 水和 20mL 盐酸 (3.10)，盖上表面皿，至完全溶解，滴加 20 mL 过氧化氢 (3.18)，放置 12 h~24 h，至溶液的黄色完全消失，温热(不要煮沸)分解过量的过氧化氢，冷却。将溶液移入 1000 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 1 mg 铬。

3.34 铬标准溶液：移取 10.00 mL 铬标准贮存溶液 (3.33) 于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.1mg 铬。

3.35 钙标准贮存溶液：称取 0.1399 g 经 750℃灼烧 1h 的氧化钙 ($\geq 99.95\%$) 置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸 (3.10)，盖上表面皿，加热至完全溶解，冷却至室温，将溶液移入 1000mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 钙。

3.36 钙标准溶液：移取 10.00 mL 钙标准贮存溶液 (3.35) 于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10 μ g 钙。

3.37 钾标准贮存溶液：称取 0.1907g 经 450℃灼烧 1h 的氯化钾 ($\geq 99.95\%$)，置于 250mL 石英烧杯中，加水溶解，将溶液移入 1000mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL

含 100 μ g 钾。

3.38 钾标准溶液：移取 10.00 mL 钾标准贮存溶液（3.37）于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10 μ g 钾。

3.39 镁标准贮存溶液：称取 0.1658g 经 750℃灼烧 1h 的氧化镁（ $\geq 99.95\%$ ）置于 250mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（3.10），低温加热溶解，冷却至室温，将溶液移入 1000mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 镁。

3.40 镁标准溶液：移取 10.00 mL 镁标准贮存溶液（3.39）于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10 μ g 镁。

3.41 钠标准贮存溶液：称取 0.2543g 经 450℃灼烧 1h 的氯化钠（ $\geq 99.95\%$ ），置于 250mL 石英烧杯中，加水溶解，将溶液移入 1000mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 钠。

3.42 钠标准溶液：移取 10.00 mL 钠标准贮存溶液（3.41）于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 10 μ g 钠。

3.43 基体，与试样组成相似。且不含被测元素或含量极微。

4 仪器和设备

4.1 原子吸收光谱仪：带有一氧化二氮-乙炔火焰燃烧器和空气-乙炔火焰燃烧器，配备钙、钾、镁、钠、钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、铬单元素空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

---特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，钙的特征浓度应不大于 0.03 μ g/mL；钾的特征浓度应不大于 0.04 μ g/mL；镁的特征浓度应不大于 0.02 μ g/mL；钠的特征浓度应不大于 0.02 μ g/mL；当钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒量为 0.01%~0.5%时，在与测量溶液的基体相一致的溶液中，钴的特征浓度应不大于 0.7 μ g/mL；铁的特征浓度应不大于 0.3 μ g/mL；锰的特征浓度应不大于 0.1 μ g/mL；镍的特征浓度应不大于 0.3 μ g/mL；钼的特征浓度应不大于 0.3 μ g/mL；钛的特征浓度应不大于 1.0 μ g/mL；钒的特征浓度应不大于 0.8 μ g/mL。当钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒量为 0.5%~2%时，在与测量溶液的基体相一致的溶液中，钴的特征浓度应不大于 20 μ g/mL；铁的特征浓度应不大于 0.3 μ g/mL；锰的特征浓度应不大于 0.1 μ g/mL；镍的特征浓度应不大于 0.3 μ g/mL；钼的特征浓度应不大于 6 μ g/mL；钛的特征浓度应不大于 30 μ g/mL；钒的特征浓度应不大于 1.0 μ g/mL。在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铬的特征浓度应不大于 0.04 μ g/mL。

---精密度：用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.5%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。

---工作曲线线性：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。

4.2 聚四氟乙烯烧杯：100mL。

4.3 石英烧杯：250 mL。

4.4 石英烧杯：100 mL。

4.5 聚丙烯容量瓶：1000 mL。

4.6 聚丙烯容量瓶：500 mL。

4.7 聚丙烯容量瓶：100 mL。

5 试样

如果需要，可将试样置于由不会改变试样成分的材料制成的研钵中研碎。如果试样含有成型剂或涂层，分析前应予以清除。

6 分析步骤

6.1 试料

按照表 1 与表 2 分别称取试料，精确至 0.0001g。

表 1

测定元素类别	质量分数/%	试料/g	试样的稀释体积/mL
钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒	0.01-0.1	1.0	/
	>0.1-0.5	0.5	/
	>0.5-2.0	1.0	/
铬	0.01-0.1	0.5	100
	>0.1-0.5	0.1	100
	>0.5-2.0	0.1	500
钙、钾、镁、钠	0.001-0.02	1.0	/

表 2

测定元素类别	质量分数/%	试料/g	试样的稀释体积/mL
铬	0.01-0.1	0.5	100
	>0.1-0.5	0.1	100
	>0.5-2.0	0.1	500

6.2 测定次数

分析时应称取两份试料进行测定，测定值极差应在允许差之内，取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。空白试验应加入与试料等量的基体（3.43）。

6.4 测定

6.4.1 针对测定钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、钙、钾、镁、钠元素的样品

6.4.1.1 将试料（6.1）置于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10 mL 水，5 mL 氢氟酸（3.1），然后逐渐滴加入 5 mL 硝酸（3.2），盖好烧杯，缓慢加热至试料完全溶解，冷却。

6.4.1.2 加入 10mL 氯化铯溶液（3.3），10mL 氟化铵溶液（3.4），将溶液移入 100mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.4.1.3 对于灵敏度较高的仪器，移取 10 mL 试液（6.4.1.2）于 100mL 聚丙烯容量瓶中，加入 10mL 氯化铯溶液（3.3），10mL 氟化铵溶液（3.4），用水稀释至刻度，混匀。

6.4.1.4 使用一氧化二氮-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪选定的波长下，与标准溶液同时，以水调零，测量试液（6.4.1.2 或 6.4.1.3）的吸光度。

6.4.1.5 从相应工作曲线上分别查出经空白校正的各元素的质量浓度。

6.4.2 针对测定铬元素的样品

6.4.2.1 将试料（6.1）置于 100mL 石英烧杯中，加入 5g 焦硫酸钾（3.15）及几滴高氯酸（3.16），缓慢加热至试样完全溶解，冷却。

6.4.2.2 加入 40mL 柠檬酸铵（3.17）和约 0.5mL 过氧化氢（3.18），按表 2 将溶液移入聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.4.2.3 使用一氧化二氮-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪选定的波长下，与标准溶液同时，以水调零，测量试液（6.4.2.2）的吸光度。

6.4.2.4 减去试料空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铬质量浓度。

6.4.3 各元素在原子吸收光谱仪的分析波长见表 3。

表 3

元素	波长/nm	元素	波长/nm
钴	240.7;352.7	铬	357.9
铁	248.3	钒	318.4
锰	279.8	钙	422.7
镍	232.0	钾	769.9
钼	313.3	镁	285.2
钛	364.3	钠	589.3

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 针对测定钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒、钙、钾、镁、钠元素的样品

6.5.1.1 称取 6 份与试料等量的基体（3.43）置于一组 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10mL 水，5mL 氢氟酸（3.1），然后逐渐加入 5mL 硝酸（3.2），盖好烧杯，缓慢加热至基体完全溶解，冷却。

按照表 4 移取各元素的标准溶液，并加入 10mL 氯化铯溶液（3.3），10mL 氟化铵溶液（3.4），将溶液移入 100mL 聚丙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.5.1.2 使用一氧化二氮-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪选定的波长下，以水调零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”的吸光度，以各元素质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表 4

质量分 数/%	标准溶液名称	移取标准溶液体积/mL					
0.01-0.1	钴标准溶液（3.20）；铁标准溶液（3.22）；锰标准溶液（3.24）；镍标准溶液（3.28）；钼标准溶液（3.26）；钛标准溶液（3.30）；钒标准溶液（3.32）	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
>0.1-0.5	钴标准溶液（3.20）；铁标准溶液（3.22）；锰标准溶液（3.24）；镍标准溶液（3.28）；钼标准溶液（3.26）；钛标准溶液（3.30）；钒标准溶液（3.32）	0	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
>0.5-2.0	钴标准溶液（3.19）；铁标准溶液（3.22）；锰标准溶液（3.24）；镍标准溶液（3.27）；钼标准溶液（3.25）；钛标准溶液（3.29）；钒标准溶液（3.31）	0	5.00	7.50	10.00	15.00	20.00
0.001-0.005	钙标准溶液（3.36）；钾标准溶液（3.38）；镁标准溶液（3.40）；钾标准溶液（3.42）	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
>0.005-0.02	钙标准溶液（3.36）；钾标准溶液（3.38）；镁标准溶液（3.40）；钾标准溶液（3.42）	0	5.00	7.50	10.00	15.00	20.00

6.5.2 针对测定铬元素的样品

6.5.2.1 当铬质量分数为 0.01%~0.5%时，称取 7 份与试料等量的基体(3.43) 置于一组 100 mL 锥形烧杯中，加入 5g 焦硫酸钾（3.15）及几滴高氯酸（3.16），缓缓加热至试料完全溶解，冷却。加入 40mL 柠檬酸铵（3.17）和约 0.5mL 过氧化氢（3.18）。移入 100 mL 聚丙烯容量瓶中。移取铬标准溶液(3.34) 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mL，用水稀释至刻度，混匀。

6.5.2.2 当铬质量分数为>0.5%~2%时，称取 7 份与试料等量的基体(3.43)置于一组 100mL 锥形烧杯中，加入 5g 焦硫酸钾 (3.15) 及几滴高氯酸 (3.16)，缓缓加热至试料完全溶解，冷却。加入 40mL 柠檬酸铵 (3.17) 和约 0.5mL 过氧化氢 (3.18)。移入 500 mL 聚丙烯容量瓶中。移取铬标准溶液(3.34) 0, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00 mL，用水稀释至刻度，混匀。

6.5.2.3 使用一氧化二氮-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪 357.9nm 波长处，以水调零，测量系列标准溶液(6.5.1.1)与(6.5.1.2)的吸光度。以铬的质量浓度为横坐标，以吸光度(减去“零浓度”溶液的吸光度)为纵坐标，绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按公式 (1) 计算各元素的质量分数：

$$\omega_x(\%) = \frac{\rho V \times 10^{-6}}{M} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X —— 被测元素 (Co、Fe、Mn、Ni、Mo、Ti、V、Cr、Ca、K、Mg、Na)；

ρ —— 自工作曲线上查得的溶液中被测元素的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V —— 试液的体积，mL ；

M —— 试料的质量，g 。

8 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 5 所列允许差。

表 5

测定元素	质量分数/%	允许差/%
钴、铁、锰、镍、钼、钛、钒	0.01-0.5	0.2×(质量分数)
	>0.50-2.0	0.1×(质量分数)
铬	0.01-0.20	0.012
	>0.20-2.0	0.06×(质量分数)
钙、钾、镁、钠	0.010-0.015	0.0015
	>0.015-0.020	0.0020

附录 A

(资料性附录)

本部分章条编号与 ISO7627/2-5: 1983、ISO7627/6: 1985 章节编号对照

表 A.1 给出了本部分章条编号与 ISO7627/2-5: 1983、ISO7627/6: 1985 章条编号对照一览表

表 A.1

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
2	—
—	2
4	—
5	—
6	4
7	5.1
8	5.2
注：表中的章条以外的本部分其他章条编号与 ISO7627/2-5: 1983、ISO7627/6: 1985 其他章条编号均相同且内容相对应。	