**行业标准《钴铬烤瓷合金化学分析方法**

 **第2部分 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》**

**编制说明**

**1、工作简况**

1.1 任务来源及计划要求

 《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》是工信厅科[2016]58号[2016-0248T-YS](http://219.239.107.141:8080/program/publicity/YSFFZT17782013.aspx)任务，全国有色金属标准化技术委员会2016年7月12日～7月14日在陕西省宝鸡市召开有色金属标准审定会、讨论会和任务落实会（有色标委【2016】第18号），会议对《钴铬烤瓷合金化学分析方法》进行任务落实，其中《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》由广东省工业分析检测中心起草，参与起草单位有国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、广西冶金产品质检站、湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院材料分析中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司。

1.2 起草单位情况

 广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。有较强的综合实力和基础承担此项标准的制定工作。

1.3 主要工作过程和内容

1.3.1 制定编审原则

1）以满足我国钴铬合金的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。

2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

3）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

4）完全按照GB/T 1.1-2015《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 1.4-2009《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》的要求对本部分进行了编写。

1.3.2 工作分工

1.3.2.1 广东省工业分析检测中心负责该标准方法起草，完成试验报告并送验证单位验证,征求意见后最终形成预审稿、送审稿。

1.3.2.2 国标（北京）检验认证有限公司负责第一验证；北矿检测技术有限公司、广西冶金产品质检站、湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院材料分析中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广西分析测试协会负责第二验证。

1.3.3 工作进度及标准编制过程

 根据任务落实会议精神，本单位成立相关小组，完成相应的方法研究工作，汇总各验证单位数据，完成标准撰写工作。

1）2016年7月在陕西省宝鸡市召开了任务落实会，广东省工业分析检测中心接受主持起草《钴铬烤瓷合金化学分析方法》的任务；

2）2016年12月组织实验人员讨论起草标准《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》，搜集、准备试验用样品，落实成员的任务，确定标准编审原则；

3）2017年6月完成相应的分析方法研究内容，形成相应的征求意见稿、研究报告、征求意见表等，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位；

4）从2017年6月至2017年8月，陆续收到各验证单位的验证报告及反馈意见，汇总完成标准预审稿、试验报告、意见汇总表及编制说明；

5）2017年8月22日～24日全国有色金属标准化技术委员会主持，在山东省泰安市召开标准讨论会，来自全国有色金属标准化技术委员会、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院、广西冶金质检站、西北有色金属研究院材料分析中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等单位的专家代表参会，对本标准（预审稿）、实验报告及验证报告进行了详细分析和讨论，肯定了技术方案，并提出了意见和建议。修改了预审稿文本格式及部分文字描述，根据会上的讨论意见修订后形成审定稿。

6）2017年9月，完成补充试验，形成相应的征求意见稿、研究报告、征求意见表等，并发给各验证单位。

7）2017年10月～11月，各验证单位返回验证报告，汇总完成标准送审稿、意见汇总表及编制说明。

**2、调研和分析工作的情况**

 齿科修复用的烤瓷合金，主要分为贵金属合金和非贵金属合金，贵金属合金主要成分是金Au、铂Pt、钯Pd，通过添加少量的银Ag、铟In、锡Sn、铜Cu、铱Ir、钌Ru、镓Ga等元素，以提高金瓷结合性、机械性能和临床加工性能。这类合金化学性能稳定、生物相容性能优良、操作方便，贵金属合金主要有金铂（Au-Pt）系、金铂钯(Au-Pt-Pd)系、金钯(Au-Pd )系、金钯银(Au-Pd-Ag)系、钯银(Pd-Ag)系等；非贵金属合金包括镍铬(Ni-Cr)合金、钴铬(Co-Cr)合金、钛及钛(Ti)合金三类。镍铬(Ni-Cr)合金是目前我国最常用的牙科烤瓷合金，其主要成分是镍Ni、铬Cr、钼Mo，通过添加少量的铝Al、铁Fe、镓Ga、锰Mn、镁Mg、硼B、钇Y等合金元素提高其综合机械性能、物理性能和金瓷结合性能。钛合金烤瓷牙一般主要由钛、镍、铬三种金属组成，其性能比镍铬烤瓷合金好，但由于国内大部分工厂缺乏铸钛技术和设备，无法让钛金属在惰性气体里铸造，所以钛合金在铸造过程中不得不在自然空气内铸造，金属钛在空气中氧化挥发，导致其含钛量相当低，目前牙科所使用的“钛合金”其含钛量只有4~6%，主要还是由镍、铬组成，钛含量几乎忽略不计，不能发挥钛优异的生物相容性。

 齿科烤瓷钴铬合金价格相较于贵金属烤瓷合金便宜，耐腐蚀性较镍基合金好, 并且金瓷结合良好, 同时具备贵金属合金与非贵金属合金的优点，不含镍铍等元素，适用性广，大量用于镶牙、补牙、种牙，制作颅面部骨折固定的夹板和螺钉、正牙弓丝和托槽、牙科手术及治疗器械等，国内外关于齿科烤瓷合金中化学成分的检测报道都较少，GB 17100-1997 《外科植入物用铸造钴铬钼合金》中化学成分的分析是参照国标《钢铁及合金化学分析方法》，但其中的分析方法无法完全满足钴铬烤瓷合金的分析需要，建立相应的标准可给生产、使用和贸易等方面带来重要的指导作用。

 因此对硫酸亚铁铵滴定法测定钴铬烤瓷合金中的铬量进行了系统研究，并确定了测定条件和测定方法，明确了准确度及精密度，最终形成有色金属行业标准。方法测定范围为20.00%～30.00%。

**3、起草人员**

起草单位人员：

验证单位人员：

**4、方法试验情况（详见试验报告）**

 广东省工业分析检测中心组织相关人员对硫酸亚铁铵滴定法测定钴铬烤瓷合金中的铬量进行了试验研究，完成了试验报告、标准征求意见稿，并送各验证单位验证。方法的试验情况简述如下：

4.1 溶解条件试验

4.1.1 高压消解罐

 钴铬烤瓷合金强度高、硬度大，杂质较多，具有良好的耐腐蚀性，一般需要在高温高压条件下于王水和氢氟酸介质中进行溶解。取4份0.2g 1#样品分别于聚四氟乙烯烧杯中，其中2份加入与1.3.4.1试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，在电热板上加热溶解；另外2份加入与1.3.4.1试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，在电热板上加热溶解，待样品大概溶解一半时加入20mL硫酸和10mL磷酸，样品溶解过程中需不断补加酸，直至样品完全溶解，取下冷却后移入100mL塑料容量瓶中。另称取2份0.2g 1#样品于聚四氟乙烯高压消解罐中，加入与试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸，于预热至150℃的烘箱中加热溶解4小时，取下冷却后移入100mL塑料容量瓶中。测试过程与样品分析过程一致。不同的分解方法对测定结果的影响见表1。

表1 溶解试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分解方法 | 溶解时间 | 样品状态 | 测定结果 |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸（电热板加热） | 2～3天 | 样品还有很多未能溶解，无法完全溶解。 | - |
| 盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸（电热板加热） | 2～3天 | 溶液较清亮，但溶解过程中需要不断补加酸。 | 27.28，27.16 |
| 10mL盐酸+3mL硝酸+5mL氢氟酸（聚四氟乙烯高压消解罐，150℃加热） | 4小时 | 样品完全溶解，溶液清亮。 | 28.19，28.03 |

 由表1可知，在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸不能完全溶解样品，此溶解方法不可行；而在电热板加热条件下，用盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸加热溶解样品，溶解时间很长，且需要不断补加酸，测定结果偏低，原因可能是溶解时间过长，溶液容易跳溅损失，或者样品并未溶解完全，有细小未溶物未能观察出。而将样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中高温高压溶解，样品可完全溶解，溶液清亮，测定结果与样品精密度测定值吻合。

4.1.2 微波消解法

称取试料0.2g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸，放入微波消解仪，设置分解条件为第一步功率800 W、温度100 ℃、升温时间10 min、恒温时间5 min和第二步功率800 W、温度220 ℃、升温时间10 min、恒温时间15 min进行分解，试料可完全溶解。采用两步分解既保证了样品能够被完全溶解也避免了一步分解升温、升压过快致使刚开始反应可能剧烈的弊端。

结果表明，高压消解罐烘箱加热和微波消解法均适用于钴铬烤瓷合金试样的分解。

4.1.3 氢氟酸浓度的选择

 按照实验方法，分别在样品中加入不同量的氢氟酸，考察不同量的氢氟酸对样品分解的影响，结果显示，当样品量为0.2g，其他条件不变，氢氟酸少于1mL，则样品不能完全分解，因此选择氢氟酸的加入量为2 mL。

4.2 溶液介质和氧化剂的选择

 高氯酸和过硫酸铵均可氧化Cr3+至Cr6+，高氯酸冒烟氧化会使铬生成铬酰而挥发损失。而在硫酸-磷酸介质中，硫磷混酸冒烟可因为磷酸的存在防止二氧化锰的析出，同时避免试样中的钨以钨酸形式析出，当硫酸浓度为C(1/2H2SO4=1~3mol/L)时，以过硫酸铵作为氧化剂，硝酸银作为催化剂，溶液中的铬和锰均可被分别氧化成Cr6+和Mn7+，同时以氯化钠溶液作为还原剂消除锰的影响，此方法可以保证铬被氧化完全，同时准确计算铬含量。

本方法选择硫酸-磷酸介质，以过硫酸铵作为氧化剂。

4.3 溶液酸度的影响

4.3.1 硫酸(1+1)加入量的影响

 准确移取15mL铬标准溶液，通过计算铬量确定硫酸的最佳加入量。

表2 硫酸加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| H2SO4(1+1)加入量/mL | 测得铬量/mg |
| 10 | 28.56 |
| 20 | 30.02 |
| 24 | 30.08 |
| 26 | 29.96 |
| 30 | 29.44 |
| 40 | 23.32 |
| 50 | 21.78 |

 过硫酸铵氧化铬的反应需在一定的酸度条件下进行，一般认为C（H+）=2~2.5mol/L或每100mL溶液中含有3~8mL硫酸（即C(1/2H2SO4=1~3mol/L）为宜。酸度太小，氧化反应速度过慢；酸度太大，可使Cr6+被还原成Cr3+。试验表明，硫酸（1+1）用量大于10mL且小于30mL时，对铬的测定无影响，本方法选择加入20mL硫酸（1+1）。

4.3.2 磷酸加入量的影响

 磷酸的存在可防止二氧化锰的析出，同时避免试样中的钨以钨酸形式析出。准确移取15mL铬标准溶液，通过计算铬量确定磷酸的最佳加入量。

表3 磷酸加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 磷酸加入量/mL | 测得铬量/mg |
| 2 | 29.84 |
| 5 | 30.04 |
| 10 | 30.00 |
| 15 | 29.96 |
| 20 | 29.92 |
| 30 | 29.92 |

 结果表明，磷酸的加入量对结果影响不大，本方法选择加入10mL磷酸。

4.4 硫酸锰的加入量的影响

 由于Cr可先于Mn被氧化，当Mn2+被氧化至出现紫红色时，即可判断Cr已被完全氧化。钴铬烤瓷合金中锰含量很低或几乎不含锰，需要在过硫酸铵氧化反应之前加入少量的硫酸锰溶液。试验表明，加入硫酸锰溶液（20 g/L）3滴，即可使氧化反应后的溶液呈稳定的紫红色，本方法选择加入3滴硫酸锰溶液（20 g/L）。

4.5 硝酸银溶液加入量的影响

 准确移取15mL铬标准溶液，通过计算铬量确定硝酸银溶液的最佳加入量。

表4 硝酸银溶液加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸银(10g/L)加入量/mL | 测得铬量/mg |
| 2 | 30.02 |
| 4 | 30.06 |
| 6 | 30.12 |
| 8 | 29.96 |
| 10 | 29.94 |

 过硫酸铵氧化Cr3+至Cr6+的反应过程中需加入硝酸银溶液作为催化剂，按照实验方法操作，分别加入2、4、6、8、10 mL硝酸银溶液。结果表明，加入2mL以上的硝酸银溶液(10g/L)即可获得稳定的结果，本方法选择加入5mL硝酸银溶液（10g/L）。

4.6 过硫酸铵溶液加入量的影响

 准确移取15mL铬标准溶液，通过计算铬量确定过硫酸铵溶液的最佳加入量。

表5 过硫酸铵溶液加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 过硫酸铵溶液(200g/L)加入量/mL | 测得铬量mg |
| 5 | 25.34 |
| 10 | 30.06 |
| 15 | 29.98 |
| 20 | 29.94 |
| 25 | 29.92 |
| 30 | 29.91 |

 结果表明，过硫酸铵溶液(200 g/L)用量大于10mL，可保证铬氧化完全。本方法选择加入15mL过硫酸铵溶液(200 g/L)。

4.7 氯化钠溶液用量的影响

 准确移取15mL铬标准溶液，通过计算铬量确定过氯化钠溶液的最佳加入量。

表6 氯化钠溶液加入量的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 氯化钠溶液(50g/L)加入量/mL | 测得铬量/mg |
| 5 | 30.06 |
| 10 | 29.98 |
| 20 | 30.01 |
| 25 | 29.90 |
| 30 | 29.94 |

 反应过程中需加入硫酸锰溶液以判断铬是否被完全氧化，为了消除共存的锰酸根的影响，选用氯化钠溶液作为还原剂，消除锰的干扰，同时又能沉淀完成催化后的银离子。实验表明，氯化钠溶液（50 g/L）大于5mL，即可完全还原加入的锰和沉淀定量加入的Ag+，本方法选择加入10mL氯化钠溶液（50 g/L）。另外，加入氯化钠溶液后，应避免因煮沸时间过长导致酸度过大，使部分Cr6+被还原导致结果偏低；但煮沸时间过短，由于少量Cl2的存在又会产生返终点现象，煮沸时间应控制在高锰酸钾颜色褪去后继续煮沸5min。

4.8 精密度实验

 按照本实验的方法，对2个钴铬烤瓷合金样品，以及用标准溶液合成的3#和4#样品，分别独立的进行11次测定，结果见表7。

表7 精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD/% |
| 1# | 28.328、28.116、28.197、28.032、27.995、27.896、 28.033、27.925、28.247、28.206、28.045 | 28.093 | 0.1376 | 0.49 |
| 2# | 27.554、27.648、27.660、27.432、27.495、27.279、27.652、27.704、27.382、27.561、27.390 | 27.523 | 0.1387 | 0.50 |
| 3# | 19.858、19.944、19.960、19.872、20.061、20.075、19.950、19.984、19.997、20.021、20.040 | 19.978 | 0.07091 | 0.35 |
| 4# | 30.053、30.106、30.030、29.932、29.890、29.977、30.089、30.004、29.958、29.989、30.090 | 30.011 | 0.06990 | 0.23 |

4.9 共存元素干扰试验

 按照本实验的方法，取60mg铬（与试料中铬含量相近）分别加入不同量的钴、钨、钼、铁、钌、镓、镉、铍、镍、硅元素进行干扰实验，测定结果见表8。

表8 共存元素的干扰实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素加入量/mg | 测得铬量/ mg | 铬回收率/% |
| Co125W16Mo16Fe2Ru0.2Ga0.2Cd0.2Be0.2Ni2.0Si4.0 | 59.03 | 98.38 |
| Co250W32Mo32Fe4Ru0.4Ga0.4Cd0.4Be0.4Ni4.0 Si8.0 | 60.32 | 100.53 |

 结果表明：当上述元素不超过以上含量范围时，对铬量的测定结果基本无影响。

4.10 加标回收试验

 按照本实验的方法，分别向1#、2#样品中加入不同含量的铬进行加标回收试验，测定结果见表9。

表9 加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原铬量/ mg | 加入铬量/mg | 测得铬量/mg | 回收率/% |
| 1# | 57.268 | 10 | 67.290 | 100.22 |
| 57.229 | 20 | 77.253 | 100.12 |
| 58.898 | 30 | 88.625 | 99.09 |
| 2# | 56.512 | 10 | 66.361 | 98.49 |
| 59.129 | 20 | 79.345 | 101.08 |
| 58.855 | 30 | 89.014 | 100.53 |

 由表9可知加标回收率情况良好，符合分析要求。

4.11 结论

 本方法测定钴铬烤瓷合金中的铬，具有重现性好、结果准确等特点，建议推荐为有色金属行业标准分析方法。

**5、验证情况（一验）**

 国标（北京）检验认证有限公司对《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》进行了一验，验证情况如下：

5.1 试样分解方法验证

 称取0.2g试样，加入10mL盐酸，3mL硝酸，2mL氢氟酸, 采用高压消解罐和微波消解法对试样进行前处理，试样溶解完全，验证结果与原方法一致。

5.2 硫酸(1+1)加入量验证

 验证结果表明，硫酸(1+1)用量大于10mL且小于30mL时，对铬的测定无影响，本方法选择加入20mL硫酸(1+1)，验证结果与原方法一致。

5.3 磷酸加入量验证

 验证结果表明，磷酸的加入量对结果影响不大，本方法选择加入10mL磷酸，验证结果与原方法一致。

5.4 硫酸锰的加入量验证

 验证结果表明，由加入硫酸锰溶液（20g/L）3滴，可使氧化反应后的溶液呈稳定的紫红色，验证结果与原方法一致。

5.5 硝酸银溶液加入量验证

 验证结果表明，加入2mL以上的硝酸银溶液（10g/L）可获得稳定的结果，验证结果与原方法一致。

5.6 过硫酸铵溶液加入量验证

 验证结果表明，过硫酸铵溶液(200 g/L)用量大于10mL，可保证铬氧化完全，验证结果与原方法一致。

5.7 氯化钠溶液用量验证

 验证结果表明，氯化钠溶液（50 g/L）大于5mL，即可完全还原加入的锰和沉淀定量加入的Ag+，验证结果与原方法一致。

5.7 共存元素干扰试验

 验证结果表明，少量的钴、钨、钼、铁、钌、镓、镉、铍、镍、硅等元素等元素对检测结果基本不干扰。验证结果与原方法一致。

5.8 精密度实验

 对广东省工业分析检测中心提供的2个钴铬烤瓷合金样品，以及采用标准溶液合成3#和4#样品，分别独立的进行11次测定，结果见表10。

表10精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD/% |
| 1# | 28.039、28.124、28.230、28.144、28.093、27.996、28.144、28.098、28.206、28.124、27.983 | 28.116 | 0.0946 | 0.33 |
| 2# | 27.527、27.639、27.466、27.544、27.523、27.360、27.460、27.390、27.432、27.279、27.382 | 27.489 | 0.1009 | 0.37 |
| 3# | 20.141、20.021、19.977、19.984、19.965、20.035、20.051、19.852、19.966、19.827、19.934 | 19.978 | 0.06260 | 0.30 |
| 4# | 29.986、30.063、30.056、29.958、30.218、29.942、29.874、29.961、30.067、30.018、、30.070 | 30.019 | 0.06858 | 0.23 |

验证结果与原方法基本一致。

5.9 加标回收试验

按照实验方法，分别向同一样品中加入不同含量的铬进行回收率试验，测定结果见表11。

表11加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原铬量/ mg | 加入铬量/mg | 测得铬量/mg | 回收率/% |
| 1# | 56.468 | 10 | 66.390 | 99.22 |
| 56.629 | 20 | 76.457 | 99.14 |
| 56.759 | 30 | 86.625 | 99.55 |
| 2# | 55.512 | 10 | 65.361 | 98.49 |
| 56.129 | 20 | 76.351 | 101.11 |
| 56.524 | 30 | 86.514 | 99.97 |

验证结果与原方法基本一致。

5.10 结论

 本方法测定钴铬烤瓷合金中的铬，具有重现性好、结果准确等特点，建议推荐为有色金属行业标准分析方法。

**6、验证情况（二验）**

 根据有色金属标准委员会的安排，北矿检测技术有限公司、广西冶金产品质检站、湖南有色金属研究院、西北有色金属研究院、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广西分析测试协会等6家单位负责《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》第二验证。

6.1 精密度验证

各单位按照起草单位的研究报告、标准案，对2个钴铬烤瓷合金验证样品及2个合成样品进行了精密度试验，验证结果见表12、13、14、15。

表12 二验单位钴量的验证结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 北矿院 | 28.107、28.176、28.147、27.996、28.089、28.217、27.915、27. 937、28.283、28.132、28.251 | 27.576、27.317、27.608、27.450、27.368、27.554、27.398、27.659、27.475、27.328、24.437 | 19.872、19.951、19.839、19.989、20.033、20.090、20.011、19.863、19.937、19.977、20.078 | 30.099、29.936、29.981、29.857、30.077、30.024、29.862、29.888、29.870、30.069、30.091 |
| 广西冶金 | 27.96、28.04、27.81、27.90、28.12、28.03、27.98、28.09、27.97、28.20、28.04 | 27.66、27.56、27.72、27.53、27.69、27.62、27.71、27.39、27.57、27.49、27.38 | 19.97、19.96、20.03、20.07、19.95、19.89、19.94、19.87、20.02、20.06、20.09 | 30.02、29.94、29.98、29.88、30.13、30.08、29.87、30.09、29.98、30.05、29.97 |
| 湖南有色 | 27.90、27.87、28.37、28.17、28.21、28.34、28.27 | 27.39、27.38、27.50、27.62、27.52、27.38、27.20 | 19.82、19.96、20.05、20.08、19.85、19.98、19.84 | 29.85、29.98、30.15、29.91、30.18、29.82、30.11 |
| 西北院 | 28.056、28.148、28.128、28.076、28.221、28.195、27.996、28.049、28.135、28.256、28.066 | 27.529、27.524、27.362、27.753、27,321、27.686、27.255、27.733、27.762、27.558、27.626 | 20.012、19.981、19.992、20.031、20.006、19.899、19.921、19.884、20.012、19.893、20.062 | 30.011、29.996、29.987、30.031、30.054、29.995、29.983、29.989、29.991、30.002、30.049 |
| 中金岭南 | 28.35、28.27、27.89、27.98、28.00、28.10、27.98 | 27.65、27.66、27.59、27.59、27.73、27.70、27.65 | 19.93、19.96、20.12、20.16、20.18、20.05、20.15 | 30.06、30.15、30.20、29.87、29.93、29.85、29.93 |
| 广西分析测试协会 | 28.11、28.15、27.91、28.08、27.98、28.03、27.81、28.23、27.97、28.20、27.99 | 27.72、27.69、 27.54、27.43、27.74、27.53、27.44、27.48、27.53、27.41、27.39 | 19.94、19.96、20.13、20.07、19.95、19.99、19.94、19.89、 20.02、20.03、20.07 | 30.06、29.98、29.89、30.01、30.11、30.08、 29.85、30.11、 29.98、30.01、29.99 |

表13 二验单位钴量的平均值（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 北矿院 | 28.114 | 27.470 | 19.967 | 29.970 |
| 广西冶金 | 28.03 | 27.57 | 19.99 | 30.00 |
| 湖南有色 | 27.96 | 27.43 | 19.94 | 30.00 |
| 西北院 | 28.121 | 27.555 | 19.973 | 30.008 |
| 中金岭南 | 28.28 | 27.65 | 20.078 | 29.998 |
| 广西分析测试协会 | 28.04 | 27.54 | 20.00 | 30.01 |

表14 二验单位测定结果标准偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# |  4# |
| 北矿院 | 0.122 | 0.116 | 0.0847 | 0.102 |
| 广西冶金 | 0.107 | 0.120 | 0.0731 | 0.0842 |
| 湖南有色 | 0.0802 | 0.135 | 0.0972 | 0.1365 |
| 西北院 | 0.0805 | 0.1788 | 0.0619 | 0.0253 |
| 中金岭南 | 0.0604 | 0.0376 | 0.0845 | 0.1185 |
| 广西分析测试协会 | 0.127 | 0.127 | 0.072 | 0.083 |

表15 二验单位测定结果相对标准偏差（RSD/%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 北矿院 | 0.43 | 0.42 | 0.42 | 0.34 |
| 广西冶金 | 0.42 | 0.43 | 0.35 | 0.27 |
| 湖南有色 | 0.27 | 0.45 | 0.49 | 0.46 |
| 西北院 | 0.29 | 0.65 | 0.31 | 0.09 |
| 中金岭南 | 0.21 | 0.14 | 0.42 | 0.39 |
| 广西分析测试协会 | 0.45 | 0.46 | 0.34 | 0.26 |

6.2 结论

 通过多家验证试验，结果表明：广东省工业分析检测中心负责制定的《钴铬烤瓷合金化学分析方法 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》具有适用性和可操作性，本法的测定结果准确，精密度好，适合作为有色行业标准方法。

**7、标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国际标准等同，具有国际先进水平。

**8、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**9、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**10、贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**11、废止现行有关标准的建议**

无。

**12、其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001.4-2009标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

GB/T 3101有关量、单位和符合的一般原则

GB/T 3102.8物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 1467冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定

**13、预期效果**

标准制定了钴铬烤瓷合金中铬量的分析方法。通过本标准的实施，将进一步规范钴铬烤瓷合金中铬量的分析检验工作，保证检测精度。满足钴铬烤瓷合金产业的实际使用和未来发展的需求，对产品质量控制和公平贸易方面产生重要影响。