

发布

国家市场监督管理总局

中国国家标准化管理委员会

××××-××-××实施

××××-××-××发布

锆及锆合金化学分析方法

第4部分：铬量的测定

二苯卡巴肼分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of zirconium and zirconium alloys—

Part 4：Determination of chromium content—

Diphenylcarbazide spectrophotometry and

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

（送审稿）

GB/T 13747.4—201X

代替GB/T 13747.4-1992

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 14

1. 前言

GB/T 13747-201X《锆及锆合金化学分析方法》拟分为27部分：

——第1部分：锡量的测定 碘酸钾钾滴定法和苯基荧光铜-聚乙二醇辛基苯基醚分光光度法；

第2部分：铁量的测定 1,10-二氮杂菲分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第3部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第4部分：铬量的测定 二苯卡巴肼分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第5部分：铝量的测定 铬天青S-氯化十四烷基吡啶分光光度法；

——第6部分：铜量的测定 2,9-二甲基-1,10二氮杂菲分光光度法；

——第7部分：锰量的测定 高碘酸钾分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第8部分：钴量的测定 亚硝基R盐分光光度法；

——第9部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第12部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；

——第13部分：铅量的测定 极谱法；

——第14部分：铀量的测定 极谱法；

——第15部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法；

——第16部分：氯量的测定 氯化银浊度法和离子选择性电极法；

——第17部分：镉量的测定 极谱法；

——第18部分：钒量的测定 苯甲酰苯基羟胺分光光度法；

——第19部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第20部分：铪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第21部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法；

——第22部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法

——第23部分：氮量的测定 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法；

——第24部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；

——第25部分：铌量的测定 5-Br-PADAP分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法；

——第26部分：合金及杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第27部分：痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法。

本部分为GB/T 13747-201X的第4部分。

本部分按照GB/T 1.1给出的规则起草。

本部分替代GB/T 13747.4-1992《锆及锆合金化学分析方法二苯卡巴肼分光光度法测定铬量》。

本部分与GB/T 13747.4-1992相比主要变化如下：

——删除了“引用标准”（见1992年版的第2章）；

——铬含量为0.002%-0.02%时分取后补加1 mL硫酸（1+4）（见2.5.4.2）；

——方法一工作曲线增加0.10 μg/mL（见2.5.5.1）；

——增加电感耦合等离体原子发射光谱法（见第3章）；

——增加了精密度条款（见2.7和3.7）；

——增加了试验报告条款（见第4章）。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本标准起草单位：西北有色金属研究院、西部金属材料股份有限公司、广东省工业分析检测中心、西部新锆核材料科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司。

本部分主要起草人：刘雷雷、周恺、张丹莉、杨欣（西北院）、XX（西材）、梁伟、李维敏、惠泊宁（新锆）、左鸿毅 林韶阳（中金）、周志平 谢辉 熊晓燕、王津（广东）。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 13747.4-1992。

锆及锆合金化学分析方法

第4部分：铬量的测定

二苯卡巴肼分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本部分规定了锆及锆合金中铬含量的测定方法。

本部分适用于海绵锆、锆及锆合金中铬含量的测定。测定范围：0.0020%～0.20%。方法二为仲裁方法。

2 方法一二苯卡巴肼分光光度法

2.1 原理

试料以硫酸-硫酸铵溶解，用高锰酸钾氧化铬，在尿素存在下，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分离，铬与二苯基卡巴肼生成红紫色络合物，于分光光度计波长540nm处，测量其吸光度。

2.2 试剂

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

2.2.1 硫酸铵。

2.2.2 硫酸（ρ1.84 g/mL）。

2.2.3 硫酸（1+4）。

2.2.4 高锰酸钾溶液（30g/L）。

2.2.5 尿素溶液（100g/L）。

2.2.6 亚硝酸钠溶液（10g/L）。

2.2.7 二苯卡巴肼乙醇溶液：称取0.50g二苯卡巴肼溶解于100mL乙醇中，贮存于棕色瓶中（一周内有效）。

2.2.8 铬标准贮存溶液：称取0.2829g预先在105℃烘干2h的重铬酸钾（基准试剂），用水溶解，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铬。

2.2.9 铬标准溶液：移取50.00mL铬标准贮存溶液（2.2.8）于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10μg铬。

2.3 仪器设备

分光光度计。

2.4 样品

2.4.1 取样

海绵锆、锆及锆合金的取样应按照已颁布的相应标准进行。

2.4.2 试样处理

将试样剪成长度不大于2mm的碎屑。

2.5 试验步骤

2.5.1 试料

按表1称取试样（2.4），精确至0.0001g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Cr/% | 试料/g |
| 0.0020~0.020 | 2.00 |
| >0.020~0.20 | 1.00 |

2.5.2 平行试验

平行做两份实验，取其平均值。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 测定

2.5.4.1 将试料（2.5.1）置于150mL烧杯中，加入6g硫酸铵（2.2.1），10mL硫酸（2.2.2），盖上表面皿，加热至完全分解，冷却至室温，加入约30mL水溶解盐类，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2.5.4.2 铬含量为0.002%-0.02%时，移取10.00mL试液于150mL烧杯中，加入1.0mL硫酸（2.2.3），加入39mL水；铬含量大于0.02%-0.2%时，移取5.00mL试液于150mL烧杯中，加入2.0mL硫酸（2.2.3），加入43mL水。

2.5.4.3 滴加高锰酸钾溶液（2.2.4）至溶液呈红色后并过量2-3滴，缓慢煮沸数分钟，使铬氧化完全。冷却至室温后，加入20mL尿素溶液（2.2.5），摇匀，滴加亚硝酸钠溶液（2.2.6），使高锰酸钾的红紫色消失，摇动至气泡停止后移入100mL容量瓶中，以流水冷却至20℃以下，加入5mL二苯卡巴肼溶液（2.2.7），用水稀释至刻度，混匀，放置5min。

2.5.4.4 移取部分溶液于1cm比色皿中，以空白试验溶液为参比，于分光光度计波长540nm处，测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的铬含量。

2.5.5 工作曲线的绘制

2.5.5.1 移取0mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL铬标准溶液（2.2.9），分别置于一组150mL烧杯中，加入4.0mL硫酸（2.2.3），用水稀释至约50mL体积。以下按2.5.4.3条进行。

2.5.5.2 移取部分溶液于1cm比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长540nm处，测量其吸光度。以铬含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

2.6 试验数据处理

铬含量以铬的质量分数*w*Cr计，按公式（1）计算：

∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（1）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的铬浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*0——测量时试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*0 ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留两位有效数字。

2.7 精密度

2.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wCr*/ % | 0.0030 | 0.018 | 0.12 |
| r / % | 0.0005 | 0.001 | 0.007 |

2.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差不大于再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wCr*/% | 0.0030 | 0.018 | 0.12 |
| R / % | 0.0007 | 0.002 | 0.008 |

3 方法二电感耦合等离子体原子发射光谱法

3.1 原理

用盐酸和氢氟酸溶解试料，滴加硝酸氧化。用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定，按工作曲线法计算铬的质量浓度，以质量分数表示测定结果。

3.2 试剂

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

3.2.1 硝酸（ρ1.42 g/mL）。

3.2.2 盐酸（1+1）。

3.2.3 氢氟酸（1+1）。

3.2.4 金属锆（*w*Zr≥99.95％，*w*Cr＜0.0005%）。

3.2.5 铬标准贮存溶液：称取2.8293g预先在105℃烘干2h的重铬酸钾（基准试剂），用水溶解，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1.0mg铬。

3.2.6 铬标准溶液：移取10.00mL铬标准贮存溶液（3.2.5）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铬。

3.2.7 高纯氩气（体积分数>99.99%）。

3.3 仪器设备

 电感耦合等离子体发射光谱仪：具备耐氢氟酸雾化器系统。分辨率小于0.006nm(200nm处)。

3.4 样品

3.4.1 取样

海绵锆、锆及锆合金的取样应按照已颁布的相应标准进行。

3.4.2 试样处理

将试样剪成长度不大于2mm的碎屑。

3.5 试验步骤

3.5.1 试料

称取0.50g试样（5），精确至0.0001g。

3.5.2 平行试验

平行做两份实验，取其平均值。

3.5.3 空白试验

称取与试料等量的金属锆(3.2.4)，随同试料做空白试验。

3.5.4 试液的制备

3.5.4.1 将试料（3.5.1）置于200mL聚乙烯烧杯中，加入10mL盐酸（3.2.2），加入2mL氢氟酸（3.2.3），低温加热至样品完全溶解，加入0.5mL硝酸（3.2.1）。取下冷却至室温。

3.5.4.2 移入100mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3.5.5 工作曲线溶液的制备

分别称取0.500g金属锆（3.2.4）于一组150mL聚乙烯烧杯中，按照3.5.4步骤将其溶解，冷却后分别移入100mL塑料容量瓶中，分别加入铬标准溶液（3.2.6）0mL、0.50mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL，25.00mL，用水稀释至刻度，混匀。

3.5.6 测量

 于电感耦合等离子发射光谱仪，在选定波长267.716nm处，测定工作曲线溶液（3.5.5），当工作曲线线性r≥0.999时，进行试液（3.5.4）的测定，检查元素谱线的背景并在适当的位置进行校正，由计算机自动给出铬元素的质量浓度。

3.6 试验数据处理

铬含量以铬的质量分数*w*Cr计，按式（2）计算

  ………………………（2）

式中：

*ρ*1——试液中被测元素铬的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*ρ*0——空白溶液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V* ——试液总体积，单位毫升（mL）；

*m* ——试料质量，单位为克（g）。

计算结果保留两位有效数字。

3.7 精密度

3.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wCr*% | 0.0030 | 0.018 | 0.12 |
| r/% | 0.0005 | 0.001 | 0.008 |

3.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表4数据采用线性内插法或外延法求得：

 表5 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wCr*% | 0.0030 | 0.018 | 0.12 |
| R/% | 0.0008 | 0.002 | 0.009 |

4 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——所使用的标准（GB/T 13747.4—201X）；

——所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；

——结果；

——观察到的异常现象；

——试验日期。