

发布

国家市场监督管理总局

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10部分：钨含量的测定

硫氰酸盐分光光度法和

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 10：Determination of tungsten content－**

**Thiocyanate spectrophotometry and**

**inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**

（送审稿）

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上）

GB/T 13747.10—202×

代替GB/T 13747.10—1992

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H14

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。

本文件是GB/T 13747《锆及锆合金化学分析方法》的第10部分。GB/T 13747已经发布了以下部分：

1. ——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；
2. ——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；
3. ——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；
4. ——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；
5. ——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；
6. ——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；
7. ——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；
8. ——第8部分：钴量的测定 亚硝基R盐分光光度法；
9. ——第9部分：镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
10. ——第10部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
11. ——第11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
12. ——第12部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
13. ——第13部分：铅量的测定 极谱法；
14. ——第14部分：铀量的测定 极谱法；
15. ——第15部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法；
16. ——第16部分：氯量的测定 氯化银浊度法和离子选择性电极法；
17. ——第17部分：镉量的测定 极谱法；
18. ——第18部分：钒含量的测定 苯甲酰苯基羟胺分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
19. ——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；
20. ——第20部分：铪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
21. ——第21部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法；
22. ——第22部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法；
23. ——第23部分：氮量的测定 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法；
24. ——第24部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
25. ——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；
26. ——第27部分：痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法。

本文件代替GB/T 13747.10—1992《锆及锆合金化学分析方法 第10部分：钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法》，与GB/T 13747.10—1992相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 增加了要素“规范性引用文件”（见第2章）和“术语和定义”（见第3章）；

b) 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法（见第5章）；

c) 更改了“引用标准”（见第2章）；

d) 增加了样品条款（见第4.4、5.4）；

e) 更改了“允许差”为“精密度”条款（见第4.7、5.7）；

f) 增加了试验报告条款（见第6章）。

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：西安汉唐分析检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、东方钽业股份有限公司、大连海关技术中心、有研亿金新材料有限公司、国核宝钛锆业股份公司、金堆城钼业集团有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司。

本文件主要起草人：

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

1. ——1992年首次发布GB/T 13747.10—1992。
2. ——本次为第一次修订。

引 言

锆及锆合金由于具有优异的耐蚀性能、适中的力学性能、较低的原子热中子吸收截面等优点，广泛应用于核电、航空航天、化工、轻工、电力、制药、纺织、机械、石油化工等领域。GB/T 13747旨在通过实验研究建立一套完整且切实可行的锆及锆合金化学成分分析方法标准，拟由二十七部分组成。

1. ——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；
2. ——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；
3. ——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；
4. ——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；
5. ——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；
6. ——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；
7. ——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；
8. ——第8部分：钴量的测定 亚硝基R盐分光光度法；
9. ——第9部分：镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
10. ——第10部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
11. ——第11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
12. ——第12部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
13. ——第13部分：铅量的测定 极谱法；
14. ——第14部分：铀量的测定 极谱法；
15. ——第15部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法；
16. ——第16部分：氯量的测定 氯化银浊度法和离子选择性电极法；
17. ——第17部分：镉量的测定 极谱法；
18. ——第18部分：钒含量的测定 苯甲酰苯基羟胺分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
19. ——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；
20. ——第20部分：铪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
21. ——第21部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法；
22. ——第22部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法；
23. ——第23部分：氮量的测定 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法；
24. ——第24部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
25. ——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；
26. ——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；
27. ——第27部分：痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法。

本文件完善了锆及锆合金的生产产业链，对提高锆及锆合金产品质量、扩大应用领域、开拓产品市场具有重要意义。

锆及锆合金化学分析方法

第10部分：钨含量的测定

硫氰酸盐分光光度法和

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本文件规定了锆及锆合金中钨含量的测定方法。

本文件适用于海绵锆、锆及锆合金中钨含量的测定。方法一测定范围：0.003%～0.020%；方法二测定范围：0.005%～0.050%。测定范围重叠时，方法二为仲裁分析方法。

2 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。

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一 硫氰酸盐分光光度法

4.1 原理

试料用硫酸-硝酸-氢氟酸混合酸溶解。在盐酸存在下，以氯化亚锡还原钨，W4+与硫氰酸盐生成有色络合物，于分光光度计波长400 nm处测其吸光度。

4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合GB/T 6682要求的实验室二级水。

4.2.1 硫酸（1+1）。

4.2.2 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.3 氢氟酸（*ρ*=1.13 g/mL）。

4.2.4 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

4.2.5 氯化亚锡溶液（226 g/L）：称取113 g氯化亚锡（SnCl2·2H2O）加热溶解于200 mL盐酸（1+1）中，冷却后用盐酸（1+1）稀释到500 mL体积，混匀。加入少许锡粒，贮存于磨口试剂瓶中。

4.2.6 硫氰酸钾溶液（194 g/L）。

4.2.7 钨标准贮存溶液：采用国内外可以量值溯源的有证标准溶液或按照GB/T 602配制的标准溶液，其质量浓度为1000 μg/mL。

4.2.8 钨标准溶液：移取50.00 mL钨标准贮存溶液（4.2.7）于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 μg钨。

4.3 仪器设备

分光光度计。

4.4 样品

应为厚度不大于5 mm的屑状样品。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取0.50 g样品（4.4），精确至0.0001 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于铂皿中，加入少量水润湿，加入10 mL硫酸（4.2.1），5滴硝酸（4.2.2），分次滴加约0.5 mL氢氟酸（4.2.3），低温加热至试料完全溶解。继续加热至冒白烟，取下。冷却后用少量水吹洗铂皿内壁，再蒸发至冒白烟。冷却后加入8 mL水加热溶解盐类，冷却。

4.5.4.2 将溶液移入25 mL比色管中，用6 mL盐酸（4.2.4）分两次洗涤铂皿，移入比色管中，再用2 mL氯化亚锡溶液（4.2.5）洗涤铂皿，移入比色管中。混匀，放置3 min ~5 min。

4.5.4.3 移去比色管塞子，于沸水浴上加热10 min，冷却。用水稀释至约20 mL体积，加入2.5 mL硫氰酸钾溶液（4.2.6），立即以流水冷却至室温，以水稀释至刻度，混匀。放置10 min。

4.5.4.4 将部分溶液移入2 cm比色皿中，以空白试验溶液为参比，于分光光度计波长400 nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的钨量。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取0 mL，0.20 mL，0.50 mL，1.00 mL，1.50 mL，2.00 mL钨标准溶液（4.2.8）分别置于一组25 mL比色管中，加入8 mL硫酸（4.2.1），6 mL盐酸（4.2.4），2 mL氯化亚锡溶液（4.2.5），混匀，放置3 min～5 min。以下按4.5.4.3进行。

4.5.5.2 将部分溶液移入2 cm比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长400 nm处测量其吸光度。以钨量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

钨含量以钨的质量分数*w*w计，按公式（1）计算：

………………………………………（1）

式中：

*w*w——试料中钨元素的质量分数；

*m*1——从工作曲线上查得钨量，单位为微克（μg）；

*m*0——试料质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后第三位，按GB/T 8170的规定修约。

4.7 精密度

4.7.1 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，在表1给出的平均值范围内，测试结果差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1数据采用线性内插法或外延法求得。

表1 重复性限（方法一）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% | 0.004 | 0.012 | 0.016 |
| *r*/% | 0.00066 | 0.0016 | 0.0016 |

4.7.2 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，在表2给出的平均值范围内，测试结果差的绝对值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%。再现性限（*R*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 再现性限（方法一）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% | 0.004 | 0.012 | 0.016 |
| *R*/% | 0.00073 | 0.0018 | 0.0017 |

5 方法二 电感耦合等离子体原子发射光谱法

5.1 原理

试料以硝酸-氢氟酸溶解，用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定，按工作曲线法计算钨的质量浓度，以质量分数表示测定结果。

5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合GB/T 6682要求的实验室二级水。

5.2.1 金属锆（*w*Zr≥99.9 %，*w*w<0.0002 %）。

5.2.2 氢氟酸（*ρ=*1.13 g/mL）。

5.2.3 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

5.2.4 钨标准贮存溶液：采用国内外可以量值溯源的有证标准溶液或按照GB/T 602配制的标准溶液，其质量浓度为1000 μg/mL。

5.2.5 钨标准溶液：移取10.00 mL钨标准贮存溶液（5.2.4）于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10 μg钨。

5.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪：具备耐氢氟酸进样系统。

5.4 样品

应为厚度不大于5 mm的屑状样品。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

称取样品0.50 g（5.4），精确至0.0001 g。

5.5.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

5.5.3 空白试验

称取与试料等量的金属锆（5.2.1），随同试料做空白试验。

5.5.4 分析试液的制备

将试料（5.5.1）置于150 mL塑料烧杯中，加入10 mL水润湿，分次加入3 mL氢氟酸（5.2.2）溶解试样，再加入1 mL硝酸（5.2.3）至溶液清亮，待冷却至室温后移入100 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.5.5 工作曲线溶液的配制

分别称取0.500 g金属锆（5.2.1）五份于一组150 mL塑料烧杯中，按照5.5.4将其溶解，冷却后移入一组100 mL塑料容量瓶中，分别加入0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、25.00 mL钨标准溶液（5.2.5），用水稀释至刻度，混匀。

5.5.6 测定

5.5.6.1 推荐分析线：207.912 nm。

5.5.6.2 在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于选定分析波长处，测定工作曲线溶液（5.5.5），当工作曲线线性相关系数*k*≥0.999时，测量空白溶液（5.5.3）及分析试液（5.5.4）中钨的发射强度，从工作曲线上查得钨元素的质量浓度。

5.6 分析结果的计算

钨含量以钨的质量分数*w*w计，按公式（2）计算：

…………………………………（2）

式中：

*w*w——试料中钨元素的质量分数；

*ρ*1——试液中钨元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0——空白试验溶液中钨元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*——试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后第三位，按GB/T 8170的规定修约。

5.7 精密度

5.7.1 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，在表3给出的平均值范围内，测试结果差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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 重复性限（方法二）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% | 0.006 | 0.016 | 0.040 |
| *r*/% | 0.00062 | 0.0013 | 0.0014 |

5.7.2 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，在表4给出的平均值范围内，测试结果差的绝对值不超过再现性限（*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4 再现性限（方法二）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% | 0.006 | 0.016 | 0.040 |
| *R*/% | 0.00084 | 0.0016 | 0.0034 |

6 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；

——本文件编号；

——使用的方法；

——结果；

——观察到的异常现象；

——试验日期。