

锆及锆合金化学分析方法
第 21 部分：氢含量的测定
惰气熔融红外吸收法/热导法

编

制

说

明

（送审稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2026 年 7 月

锆及锆合金化学分析方法

第 21 部分：氢含量的测定

惰气熔融红外吸收法/热导法

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2025 年第七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〔2025〕43 号】的要求，国家标准《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》的主编单位为西安汉唐分析检测有限公司，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，项目计划编号为 20253833-T-610，项目周期为 16 个月，计划完成年限为 2026 年 12 月。

（二）修订背景

锆合金具有较高的抗腐蚀性能、极高的熔点、超高的硬度和强度等特性，被广泛应用在航空航天、军工和原子能领域。尤其锆的热中子俘获截面小，有突出的核性能，是发展原子能工业不可缺少的材料。国内大型核电站每一百万千瓦发电能力，每年要消耗 20 到 25 吨金属锆。核潜艇用锆合金作核燃料的包套和压力管，使用量达每年 20 至 30 吨。核级锆材也被列入工信部原函[2023]367 号《重点新材料首批次应用示范指导目录（2024 年版）》。

Zr-2.5Nb 属于锆铌系锆合金，主要合金成分为 2.4%~2.8%的 Nb，以及少量的 O 和 Fe 元素，是一种双相合金。近年来 Zr-2.5Nb 在秦山三期 CANDU 堆和国防领域都存在较大的使用需求，其产业国产化得到了高度重视。当 Zr-2.5Nb 压力管作为燃料通道关键部件使用时，在服役过程中与不锈钢端部件胀接后很容易产生残余应力，这些区域氢元素会富集并形成氢化物，导致压力管塑性降低甚至开裂。目前，为降低压力管服役过程中的氢致延迟开裂风险，设计要求 Zr-2.5Nb 锆合金压力管中的 H 含量应小于 0.0005%，测定下限满足 0.0002%。目前，GB/T 13747.21—2017 标准测定范围下限为 0.0005%，无法为 Zr-2.5Nb 合金压力管产品开发以及批量化生产提供有效支撑。

锆合金在进行堆外长期腐蚀试验以及堆内辐照考验时，不同牌号锆合金均会产生较大的腐蚀吸氢，氢含量有时在 0.010%以上。目前，GB/T 13747.21—2017 标准测定范围上限为 0.010%，无法为锆合金堆外长期腐蚀吸氢性能与堆内辐照考验吸氢性能检测评价提供技术保障。

因此，有必要对标准进行修订，解决 Zr-2.5Nb 低氢含量和腐蚀吸氢高氢含量范围不适用的问题。

我国自主化核技术发展事关重大，修订 GB/T 13747.21—2017 将进一步为核电技术国内应用与国际贸易需求、核动力技术“强核、强军、强国”需求做好服务，具有重要的社会效益。该标准的修订符合《“十四五”推动高质量发展的国家标准体系建设规划》中关于加快有色金属标准升级换代，优化材料标准制定与科技创新、产业发展协同机制的要求。符合《“十四五”原材料工业发展规划》中开展原材料工业质量提升行动，提高产品质量稳定性、可靠性和适用性；以及加强上下游衔接联动，提供一体化的材料系统化解决方案的要求。

（三）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位及其分工

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、西安西安西部新锆科技股份有限公司科技股份有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宝鸡钛业股份有限公司实验中心、广东省科学院工业分析检测中心、陕西有色榆林新材料集团有限责任公司、西北有色金属研究院。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准主编单位，在工作前期，对锆合金的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的收集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行实验室及相关企业的意见。西安西安西部新锆科技股份有限公司科技股份有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证，同时提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。国核锆铪理化检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宝鸡钛业股份有限公司实验中心、广东省科学院工业分析检测中心、陕西有色榆林新材料集团有限责任公司、西北有色金属研究院为第二验证单位，在标准制定过程中提供样品、对试验样品进行了测试、提供了精密度数据、对标准文件和研究报告提出了修改意见和建议。

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院控股的国有检验检测机构。是我国最早开展稀有金属材料分析检测与评价研究的专业机构，先后承担了研制载人航天、大飞机等多种关键金属材料及制品的检测任务，是稀有金属材料检测领域的国家级平台和权威仲裁机构，是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、国家新材料测试评价平台西安区域中心（筹）、工业(稀有金属)产品质量和技术评价实验室、国家标准样品定点研制单位、陕西省有色金属材料产业计量测试中心等 20 多个创新平台的依托单位。

西安西部新锆科技股份有限公司前身为西部新锆核材料科技有限公司，成立于 2013 年，注册资本 3.66 亿元人民币。是由中国原子能工业有限公司、西北有色金属研究院、西安工业投资集团有限公司、西部金属材料有限公司、中信金属股份有限公司等五家国企共同组建的高科技公司。公司位于西安经济技术开发区泾渭新城泾高北路东段 19 号，占地 300 余亩，建筑面积 8 万余平方米。公司现有各型设备 300 多台套，主型设备在国际、国内均处于领先地位，可解决我国核电及其它结构材料自主化的需求，对实现“一带一路”和核电“走出去”战略起到重要支撑作用，同时也兼顾了其它行业对高品质锆合金材料的需求。

国核锆铪理化检测有限公司是由国核宝钛锆业股份公司（国家能源核级锆材研发中心）理化检测中心依法取得独立法人资质的，以核级锆材、铪材及不锈钢材为主要研究对象并提供检测、咨询等技术服务，并取得 CMA、CNAS 实验室资质，主持制修订检测类国家标准和行业标准 10 余项，参与编制锆、铪检测标准 10 余项。

国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

宝鸡钛业股份有限公司是宝钛集团于 1999 年 7 月 21 日成立的专门从事钛产业板块的上市公司(股票代码：600456)，钛材产量世界第一，综合实力居全球钛行业前三位。“宝钛股份”构建了从海绵钛制备，到熔炼，加工，深加工的全产业链，使我国成为全球第四个拥有完整钛工业体系的国家，产品远销 50 多个国家和地区，是波音，空客等国际知名宇航公司的合作伙伴，是世界钛工业的重要组成部分，引领宝鸡建成全球规模最大的钛产业集群。主导制定国内钛领域标准 110 多项，全面支撑了我国航空，航天，海洋和民用等多领域用钛需要。

广东省科学院工业分析检测中心（下称中心）为公益二类独立法人事业单位，隶属广东省科学院，是我国南方地区矿产、冶金、化工、环保、再生资源、新材料、电子电器等领域知名的综合性检验检测

机构。中心拥有国家矿物及再生金属材料质量监督检验中心、中国有色金属工业华南产品质量监督检验中心、广东省质量监督有色金属产品检验站、广东省质量监督电子产品检验站、IEC 电工产品安全认证体系(IECEE)安全实验室等国家级、省级检测资质及国际电工产品安全认证体系检测实验室。中心实验室面积 8000 平方米,检测技术完备,设备配套齐全,拥有透射电镜、扫描电镜、电子探针、X-射线衍射仪、质谱仪、等离子发射光谱仪、氮氧测定仪、碳硫测定仪、疲劳试验机、摩擦磨损试验机等仪器设备 700 余台套。

陕西有色榆林新材料集团有限责任公司(简称榆林新材料集团)是陕西有色金属控股集团有限责任公司的权属子公司。榆林新材料集团于 2014 年 5 月由榆林新材料公司、煤业公司和铁路运销公司整合成立,位于陕西省榆林市榆阳区金鸡滩镇陕西有色榆林循环经济产业园内,下辖榆林煤业、铁路运销、华工公司、铜川铝基公司四个子公司和铝业、发电、阳极、合金、后勤和供销六个分公司及质检计量中心和研发中心。研发中心是陕西有色榆林新材料集团的二级单位,地点位于陕西省西安市沣西新城及陕西铜川市两地。实验室下设四大功能模块:微纳测试、化学分析、物理性能、力学性能。实验室目前分析测试设备超 60 台套,累计设备投资约 7000 万元。

西北有色金属研究院成立于 1965 年,是上世纪 60 年代国家在三线建设重点投资建设的稀有金属材料研究基地和行业技术开发中心,主要从事稀有金属材料钛、锆、钨、钼、钽、铌、钎、铍等材料工艺技术研究、应用、分析检测及生产制造。西北有色院先后承担国家和省市重点科研项目 4000 余项,取得国家级成果奖励近 40 项、省部级以上成果 440 余项,获授权专利近 3000 余件,为我国航空、航天、舰船、核工业等重要工程研制关键用材,解决了诸多稀有金属材料领域“卡脖子”问题。

2.主要参与人员及其分工

杨军红负责试验样品收集和分发、实验室征集、意见汇总与处理、监管测量的执行;高东旭负责根据标准测量方法实施测量,报告测试中遇到的异常现象和困难;王宽负责试验的设计、分析方法的研究、统计数据,撰写标准文本、研究报告和编制说明。李维敏、刘蛟,负责验证各项试验参数,提供精密度和正确度测试数据,提出修改意见和建议;赵丽春、王长华、康燕、庄艾春、谢明明、崔昌兴负责提供精密度测试数据,提出修改意见和建议。

(四) 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司联合各参编单位成立了标准编制组,对标准编写工作进行了部署和分工。研究确定了技术路线和试验方案,积极开展标准验证工作和统计工作。主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.预研阶段

2023 年 2 月~5 月,西安汉唐分析检测有限公司赴西安西部新锆科技股份有限公司、西北有色金属研究院等相关企业进行现场调研,参观企业现场工作情况,调研了解锆合金的性质、生产工艺、年产量、交付要求、应用情况与检测需求,与企业技术人员讨论标准的具体技术要求。根据此次调研情况,主编单位整理完成《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》标准项目建议书、标准草案及项目申报书。

2.立项阶段

2024 年 4 月,西安汉唐分析检测有限公司向全国有色金属标准化技术委员会提交了《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》标准项目建议书、标准草案及项目申报书等材料,全体委员会议论证为同意国家标准立项。由秘书处组织委员投票,投票通过后转报国家标准化管理委员会,并挂网向社会公开征求意见。

2025 年 8 月,国家标准化管理委员会下达《关于下达 2025 年第七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 20253833-T-610，项目周期为 16 个月，计划完成年限为 2026 年 12 月，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.起草阶段

(1) 任务落实

2025 年 9 月，在西安举办的全国有色金属标准化技术委员会及各分技术委员会上，形成《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》标准任务落实会议纪要。会上确定了该标准由西安汉唐分析检测有限公司牵头制定，西安西部新锆科技股份有限公司为第一验证单位，国核锆铀理化检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宝鸡钛业股份有限公司实验中心、广东省科学院工业分析检测中心、陕西有色榆林新材料集团有限责任公司、西北有色金属研究院为第二验证单位。明确了项目所采用的分析方法及其测定范围，同时确定了试验样品制备单位、进度安排等事项。

(2) 样品收集及试验研究

2025 年 4 月，西安汉唐分析检测有限公司根据市场上锆及锆合金的生产和应用情况，开展试验样品的设计、选材和制备，完成分析方法样品的收集工作。

2025 年 5 月~8 月，西安汉唐分析检测有限公司开展了大量的系统性试验研究，包括样品的称量、助熔剂、分析功率、标准物质试验研究、方法检出限和定量限的试验研究、精密度的试验研究，形成《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》讨论稿 1 和研究报告。

(3) 试验验证

2025 年 9 月，西安汉唐分析检测有限公司将《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分： 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》讨论稿 1、研究报告和验证样品寄给西安西部新锆科技股份有限公司，开展方法的条件试验、检出限和定量限试验、精密度试验。根据一验的反馈意见和建议，优化实验步骤，形成《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分： 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》讨论稿 2。

2025 年 10 月，西安汉唐分析检测有限公司将《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》讨论稿 2、研究报告和验证样品寄给国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、金川集团股份有限公司，开展验证工作。

2025 年 11 月，西安汉唐分析检测有限公司将陆续收到了验证单位的研究报告及反馈意见，将意见进行汇总处理，对精密度试验数据进行统计和分析，对标准讨论稿 2、研究报告进行修改完善，形成《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》讨论稿 3 及其编制说明。

(4) 标准讨论会

2025 年 12 月，标准讨论会在厦门召开，有色金属技术经济研究院有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、国合通用测试评价股份公司、金堆城钼业股份有限公司、西安西部新锆科技股份有限公司核材料科技有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、新疆湘润新材料科技有限公司等 30 余名代表参会。会上讨论了《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分： 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》标准，主编单位对《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》的项目背景、研究进展、试验过程及结果等编制说明情况进行了汇报，与会专家代表对本标准文件进行了审阅和讨论，并提出了宝贵意见。根据意见，形成了标准征求意见稿及其编制说明。

4.征求意见阶段

(1) 标准在线征求意见

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开形式对《锆及锆合金化学分析方法 第 21

部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》征询意见。

（2）标准征求意见会议

2026 年 4 月，标准预审会在重庆召开，有色金属技术经济研究院有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价股份公司、金堆城钼业股份有限公司、西安西部新锆科技股份有限公司核材料科技有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、新疆湘润新材料科技有限公司等 40 余名代表参会。会上讨论了《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》标准，主编单位对《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》的项目背景、研究进展、试验过程及结果等编制说明情况进行了汇报，与会专家代表对本标准文件进行了审阅和讨论，并提出了宝贵意见。

主编单位通过会议或网络等形式，将征求意见稿及其编制说明发送给 20 个单位，回函的单位共 19 个，回函并有建议或意见的单位 10 个。根据征求意见稿的回函情况和与会专家及企业代表的审阅意见，主编单位汇总形成了《标准征求意见稿征求意见汇总处理表》，并完善了《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分： 氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》，形成标准送审稿及编制说明。

5.送审阶段

二、标准化文件编制原则

本标准起草过程遵循以下原则。

（一）规范性

本标准根据 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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行试验设计和数理统计分析。

（二）先进性

针对锆及锆合金中氢含量的测定，国标 GB/T 13747.21—2017《锆及锆合金化学分析方法 第 21 部分：氢含量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法》的测定范围是 0.0005%~0.010%；美标 ASTM E144 7—22《Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Reactive Metals and Reactive Metal Alloys by Inert Gas Fusion with Detection by Thermal Conductivity or Infrared Spectrometry》的测定范围是 0.0009%~0.032%，均不能满足锆及锆合金中低于 0.0005%的氢含量的测定，本次标准修订，主要技术进步在于将氢含量的测定下限下延至 0.0002 %，上限扩展至 0.013%，将镍助熔剂也纳入到锆及锆合金中氢测定所能使用的助熔剂队列中，这些技术完善，使得标准的实用性更广，适用范围更大，具有引领作用。

（三）适用性

本标准适用于海绵锆、锆及锆合金中氢含量的测定。根据目前行业实际生产、应用情况以及相关检测需求，氢的测定范围为 0.0002%~0.013 %。

（四）合规性

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况

本标准对旧标准进行了修订。主编单位主要对测定范围、样品的称量、助熔剂、分析功率、标准物质试验研究、方法检出限和定量限的试验研究、精密度和正确度的试验研究。西安西部新锆科技股份有限公司作为一验单位按照研究报告对各项试验参数进行了确认。国核锆铪理化检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宝鸡钛业股份有限公司实验中心、广东省科学院工业分析检测中心、陕西有色榆林新材料集团有限责任公司、西北有色金属研究院为第二验证单位进行了精密度试验。主编单位对验证单位测定结果进行数据统计，确定了方法的重复性限和再现性限。

与老版本标准相比，新标准做了如下变化：

- a) 增加了“引言”（见引言）；
- b) 更改了测定范围，将“0.0005 %~0.010 %”更改为“0.0002 %~0.013 %”（见第 1 章，2017 年版的第 1 章）；
- c) 修改“2 方法提要”中“锡助熔剂”为“4 原理”中“助熔剂”（见第 4 章，2017 年版的第 2 章）；
- d) 修改“3.1 丙酮或其他试剂。”为“丙酮、无水乙醇或者其他清洗试剂。”（见第 5 章，2017 年版的第 3 章）；
- e) 修改“3.3 锡助熔剂”为“5.3 助熔剂”（见第 5 章，2017 年版的第 3 章）；
- f) 修改“3.9 标准物质/样品：选择与试料成分，氢含量相近的标准物质或其他适用标准物质/样品。”为“5.9 标准物质/样品：选择锆或钛中氢标准物质/样品。”（见第 5 章，2017 年版的第 3 章）；
- g) 修改“6.6.2”中“将试料（6.6.1）和锡助熔剂（3.3）加入加样器（助熔剂与试料质量比不小于 5:1），并将空石墨坩埚（3.2）放置在下电极上”为“8.5”中“试料（8.4）和助熔剂（5.3）在石墨坩埚内（助熔剂与试料质量比不小于 2:1）”（见第 8 章，2017 年版的第 6 章）；
- h) 修改“7.2 允许差”为“9.2 再现性”（见第 9 章，2017 年版的第 7 章）；
- i) 增加了“附录 A”。

（一）测定范围

规定了锆及锆合金中氢含量的测定方法。
适用于海绵锆、锆及锆合金中氢含量的测定。测定范围：0.0002%~0.013%。
编制组成员对本标准测定范围无异议。

（二）称样量

控制锆合金样品称样量在 0.05~0.5 g 之间，用惰气熔融-红外吸收法对锆合金样品中氢含量进行测定，结果见表 1。

表 1 不同称样量锆合金样品中氢的测定结果

5#称样量/g	5#氢测定值/%	5#平均值/%	5#RSD/%	熔融状态	3#称样量/g	3#氢测定值/%	3#平均值/%	3#RSD/%	熔融状态
0.0536	0.00044	0.00042	7.7	熔融完全	0.0501	0.0135	0.0129	6.6	熔融完全
0.0510	0.00043			熔融完全	0.0497	0.0132			熔融完全
0.0490	0.00038			熔融完全	0.0510	0.0119			熔融完全
0.1011	0.00052	0.00048	9.8	熔融完全	0.1034	0.0130	0.0125	5.5	熔融完全
0.1028	0.00050			熔融完全	0.0991	0.0127			熔融完全

5#称样量/g	5#氢测定值/%	5#平均值/%	5#RSD/%	熔融状态	3#称样量/g	3#氢测定值/%	3#平均值/%	3#RSD/%	熔融状态
0.0964	0.00043			熔融完全	0.0994	0.0117			熔融完全
0.1325	0.00047	0.00044	8.5	熔融完全	0.1306	0.0129	0.0135	7.9	熔融完全
0.1342	0.00046			熔融完全	0.1298	0.0126			熔融完全
0.1259	0.00040			熔融完全	0.1286	0.0147			熔融完全
0.1498	0.00047	0.00046	6.6	熔融完全	0.1509	0.0149	0.0136	9.0	熔融完全
0.1475	0.00049			熔融完全	0.1513	0.0133			熔融完全
0.1513	0.00043			熔融完全	0.1484	0.0125			熔融完全
0.2001	0.00028	0.00031	18.0	熔融完全	0.2049	0.0127	0.0127	5.9	熔融完全
0.1983	0.00027			熔融完全	0.2020	0.0120			熔融完全
0.2045	0.00037			熔融完全	0.1997	0.0135			熔融完全
0.3017	0.00039	0.00035	9.1	熔融完全	0.3091	0.0120	0.0125	4.0	熔融完全
0.3044	0.00033			熔融完全	0.2985	0.0130			熔融完全
0.2989	0.00034			熔融完全	0.2910	0.0125			熔融完全
0.3998	0.00009	0.00012	39.6	熔融不完全	0.4035	0.0110	0.0098	12.8	熔融不完全
0.3968	0.00017			熔融不完全	0.4012	0.0085			熔融不完全
0.4030	0.00009			熔融不完全	0.3983	0.0098			熔融不完全
0.5038	0.00007	0.000010	36.1	熔融不完全	0.5012	0.0070	0.0073	14.2	熔融不完全
0.5019	0.00014			熔融不完全	0.5023	0.0065			熔融不完全
0.4656	0.00009			熔融不完全	0.1966	0.0085			熔融不完全

由表 1 可知,称样量在 0.05~0.30 g 之间,样品熔融完全,样品中氢的测定结果基本一致。当称样量大于 0.30 g 时,氢的测定结果有减小趋势,这是因为是样品熔融不完全所致。因此选择称样量在 0.05~0.30 g。

一验单位的结果见表 2,与方法修订单位结果一致。因此选择称样量在 0.05~0.30 g 之间。

表 2 一验单位不同称样量锆合金样品中氢的测定结果

称样量/g	4#氢测定值/%	3#氢测定值/%	熔融状态
0.05	0.00044	0.0131	熔融完全
0.10	0.00045	0.0137	熔融完全
0.13	0.00041	0.0131	熔融完全
0.15	0.00043	0.0130	熔融完全
0.20	0.00040	0.0134	熔融完全
0.30	0.00039	0.0128	熔融完全
0.40	0.00026	0.0101	熔融不完全
0.50	0.00019	0.0081	熔融不完全

(三) 浴量比

改变浴量比,用惰气熔融-红外吸收法对锆合金样品中氢含量进行测定,结果见表 3。

表 3 不同浴量比氢的测定结果

溶量比/g	1#氢测定值/%	3#氢测定值/%	熔融状态
2:1	0.00019	0.0128	熔融完全
3:1	0.00020	0.0131	熔融完全
4:1	0.00018	0.0127	熔融完全
5:1	0.00020	0.0130	熔融完全

由表 3 可知，溶量比为 2:1、3:1、4:1、5:1 时，样品熔融完全，样品中氢的测定结果良好。因此试验确定溶量比为不小于 2:1。

一验单位的结果见表 4，与方法修订单位结果一致。

表 4 一验证不同溶量比氢的测定结果

溶量比/g	1#氢测定值/%	3#氢测定值/%	熔融状态
2:1	0.00020	0.0126	熔融完全
3:1	0.00020	0.0129	熔融完全
4:1	0.00019	0.0128	熔融完全
5:1	0.00021	0.0130	熔融完全

因此选择助熔剂与样品的质量比不小于 2:1。

（四）助熔剂选择试验

金属及合金材料中氢含量分析常用助熔剂为锡和镍，为了进一步拓宽方法的使用范围，改变旧方法使用中助熔剂单一的问题。实验室通过改变助熔剂种类，研究了不同助熔剂镍及锡对锆中氢测定结果的影响。用样品 1#和 3#进行，分别加入不同的助熔剂进行分析，检测结果如下表 7。

表 7 不同助熔剂锆合金样品中氢的测定结果

助熔剂		1#锡助熔剂	1#镍助熔剂	3#锡助熔剂	3#镍助熔剂
测定结果（%）	1	0.00021	0.00022	0.0135	0.0132
	2	0.00022	0.00021	0.0136	0.0120
	3	0.00019	0.00017	0.0127	0.0136
	4	0.00019	0.00018	0.0134	0.0129
	5	0.00022	0.00019	0.0130	0.0126
	6	0.00023	0.00017	0.0124	0.0130
	7	0.00020	0.00017	0.0125	0.0126
平均值（%）		0.00021	0.00019	0.0130	0.0128
RSD（%）		7.5	11.0	3.6	4.0

由表 7 可知，当选择锡或者镍助熔剂进行锆中氢测定时，样品 1#中氢的测定结果平均值分别为 0.00021%和 0.00019%，相对标准偏差分别为 7.5%和 11.0%；3#中氢的测定结果平均值分别为 0.0130%和 0.0128%，相对标准偏差分别为 3.6%和 4.0%，使用不同助熔剂对同一样品进行测定，测定结果一致性好，镍和锡都可以作为锆及锆合金中氢测定的助熔剂。

表 8 一验单位不同助熔剂锆合金样品中氢的测定结果

助熔剂		锡助熔剂 （氢分析仪）	镍助熔剂 （氧氮氢联测分析仪）
测定结果 （%）	1	0.0014	0.0016
	2	0.0015	0.0015

	3	0.0015	0.0015
	4	0.0015	0.0014
	5	0.0014	0.0017
	6	0.0013	0.0017
	7	0.0013	0.0014
平均值 (%)		0.0014	0.0015
RSD (%)		5.7%	7.6%

一验单位采用其他含量样品进行验证, 结果见表 8, 与方法修订单位结果一致, 因此镍和锡都可以作为锆及锆合金中氢测定的助熔剂。

(五) 标样基体试验

通过不同基体的标样, 研究了锆标样和钛标样对锆中氢测定结果的影响。用同一样品 2#进行, 分别采用 AR630 锆标样和 9T-7518 钛标样仪器校准, 然后进行样品检测, 检测结果如下表 9。

表 9 不同标准样品测定锆合金中氢的测定结果

标样	AR630	9T-7518
氢测定值/%	0.0028, 0.0024, 0.0026	0.0028, 0.0026, 0.0025

由表 9 可知, 当选择锆标样 AR630 校准仪器时, 样品中氢的测定结果为 0.0028 %, 采用钛标样校准仪器时, 检测结果与锆标样检测结果一致性好。因此锆标和钛标均可用于锆中氢的测定。

表 10 一验单位不同标准样品测定锆合金中氢的测定结果

标准物质	2#氢含量 (%)			平均值 (%)
锆基体标样	0.0026	0.0029	0.0024	0.0026
钛基体标样	0.0029	0.0023	0.0024	0.0025

一验单位的结果见表 10, 与方法修订单位结果一致。

(六) 检出限和定量限

按照实验方法, 连续测定石墨套坩埚及锡助熔剂或者镍助熔剂中氢的空白 11 次, 锡作为助熔剂时氢空白的平均值为 0.000002 %, 标准偏差为 0.000002 %。以空白标准偏差的 3 倍计算出氢的方法检出限为 0.000006 %, 以空白标准偏差的 10 倍计算出氢的定量限为 0.00002 %, 完全能够满足含量为 0.0002 % 的锆中氢的测定; 镍作为助熔剂时, 氢空白的平均值为 0.00002 %, 标准偏差为 0.00001 %。以空白标准偏差的 3 倍计算出氢的方法检出限为 0.00003 %, 以空白标准偏差的 10 倍计算出氢的定量限为 0.0001 %, 完全能够满足含量为 0.0002 % 的锆中氢的测定, 因此助熔剂锡和镍均满足试验需求。

一验单位的结果见表 11, 与方法修订单位结果一致。

表 11 一验单位检出限和定量限实验

元素	平均值 (%)	标准偏差 σ (%)	检出限 (%)	定量限 (%)
H	0.000010	0.000006	0.00003	0.00008

(七) 精密度试验

按照上述优化后的实验条件, 对 3 个锆合金样品中的氢含量在 NH836 氮氢测定仪上进行 7 次平行

测定，结果见表 12。

表 12 锆合金样品中低氢的测定结果

样品编号	测定值/%	平均值/%	相对标准偏差/%
1#	0.00019, 0.00017, 0.00021, 0.00019, 0.00018, 0.00020, 0.00021,	0.0002	8.1
2#	0.00262, 0.00271, 0.00259, 0.00247, 0.00258, 0.00274, 0.00255	0.0026	3.6
3#	0.01328, 0.01274, 0.01297, 0.01245, 0.01254, 0.01257, 0.01362	0.0129	3.4

由表 12 可知，3 种锆合金样品测定结果的相对标准偏差（RSD，n=7）分别为 8.1 %、3.6%、3.4%、精密度好。

一验单位的结果见表 13，与方法修订单位结果一致。

表 13 一验单位锆合金样品中氢的测定结果

样品编号		1#	2#	3#
测试 结果 (%)	1	0.00016	0.00280	0.01288
	2	0.00017	0.00287	0.01427
	3	0.00025	0.00254	0.01461
	4	0.00022	0.00232	0.01399
	5	0.00019	0.00240	0.01304
	6	0.00018	0.00245	0.01277
	7	0.00021	0.00240	0.01470
	平均值	0.00020	0.00254	0.01375
σ (%)		0.00003	0.00021	0.00084
RSD (%)		16.0	8.4	6.1

（八）结论

以上试验结果表明：惰气熔融-红外吸收法适用于锆合金氢含量的测定，测定范围：0.0002 %～0.013 %。本法具有较好的精密度和准确度，且方法较简单、实用，能够满足锆合金氢含量的测定。

四、标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

标准充分考虑了我国锆合金生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。根据实际需求进行了大量相关试验，最终形成了本标准。本标准操作简便、快速，分析结果准确、可靠，代表了我国在锆合金检测领域的最高水平。本标准颁布执行后，进一步为核电技术国内应用与国际贸易需求、核动力技术“强核、强军、强国”需求做好服务，具有重要的社会效益。该标准的修订符合《“十四五”推动高质量发展的国家标准体系建设规划》中关于加快有色金属标准升级换代，优化材料标准制定与科技创新、产业发展协同机制的要求。符合《“十四五”原材料工业发展规划》中开展原材料工业质量提升行动，提高产品质量稳定性、可靠性和适用性；以及加强上下游衔接联动，提供一体化的材料系统化解决方案的要求。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

（一）采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

（二）国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

（三）与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

（四）标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率，有利于生产单位生产效率的提高，标准总体达到了国内先进水平。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

十、公平竞争审查

经审查，该标准没有违反《公平竞争审查条例》和《公平竞争审查条例实施办法》，符合公平竞争要求。

十一、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了锆及锆合金中氢元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为锆及锆合金大规模生产及使用提供了质量保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十二、废止现行有关标准的建议

本文件为修订文件，废止 GB/T 13747.21—2017 标准的建议。

十三、其他应予说明的事项

无。