



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 13747.13—202×

代替GB/T 13747.13—2017、  
GB/T 13747.14—2017、GB/T 13747.17—2017

## 锆及锆合金化学分析方法 第13部分：铅、铀和镉含量的测定 极谱法

Methods for chemical analysis of zirconium and zirconium alloys—  
Part 13: Determination of Lead, Uranium and Cadmium content—  
Polarography

（送审稿）

××××-××-××发布

××××-××-××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。

本文件是 GB/T 13747《铅及铅合金化学分析方法》的第13部分。GB/T 13747已经发布了以下部分：

- 第1部分：锡量的测定 碘酸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原子发射光谱法；
- 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原子发射光谱法；
- 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原子发射光谱法；
- 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原子发射光谱法；
- 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和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第10部分：钨量的测定 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；
- 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、铀和镭含量的测定 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；
- 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原子发射光谱法；
- 第20部分：钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 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；
- 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量；
- 第24部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第25部分：铈量的测定 5-Br-PADAP分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第26部分：合金及杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 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 的第13部分。

本部分代替 GB/T 13747.13—2017《铅及铅合金化学分析方法 第13部分：铅量的测定 极谱法》、GB/T 13747.14—2017《铅及铅合金化学分析方法 第14部分：铀量的测定 极谱法》、GB/T 13747.17—2017《铅及铅合金化学分析方法 第17部分：镭量的测定 极谱法》。

本部分与 GB/T 13747.13—2017、GB/T 13747.14—2017、GB/T 13747.17—2017 相比，主要变化如下：

- 合并了 GB/T 13747.13—2017《铅及铅合金化学分析方法 第13部分：铅量的测定 极谱法》、GB/T 13747.14—2017《铅及铅合金化学分析方法 第14部分：铀量的测定 极谱法》、GB/T 13747.17—2017《铅及铅合金化学分析方法 第17部分：镭量的测定 极谱法》；

- 增加了“规范性引用文件”（见第2章）；
- 增加了“术语和定义”（见第3章）；
- 修改了“原理”的表述（见第4章）；
- 修改了“样品”（见第7章）；
- 修改“测定”为“分析试液的制备、工作溶液的制备、测定”（见8.4、8.5、8.6）；
- 修改了“试验数据处理”（见第9章）；
- 修改了“精密度”（见第10章）。
- 修改了“试验报告”（见第11章）。

请注意本部分的某些内容可能涉及专利。本部分的发布机构不承担识别专利的责任。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本部分起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、长沙海关技术中心、中国检验认证集团湖南有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、西安中钛华测检测技术有限公司、西部金属材料股份有限公司、西北有色金属研究院。

本部分主要起草人：赵欢娟、杨军红、杨平平、吕小园、杨万彪、王津、庄艾春、刘玮、周童、刘厚勇、黄张洪、张小庆。

本部分及其所代替标准的历次版本发布情况为：

- 1992年首次发布为GB/T 13747.13—1992、GB/T 13747.14—1992、GB/T 13747.17—1992；
- 2017年第一次修订为GB/T 13747.13—2017、GB/T 13747.14—2017、GB/T 13747.17—2017；
- 本次为第二次修订。

## 引 言

锆及锆合金，特别是核工业应用的锆材，由于其极低的热中子俘获截面和优异的耐腐蚀性能，是核反应堆燃料包壳等关键部件不可替代的战略材料。为确保其在极端环境下的绝对安全与可靠，相关产品标准对杂质元素铅、铀、镅的含量规定了极为严苛的限量要求。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，以着力提升标准质量效益，并统筹标准制定与实施，将 GB/T 13747.13—2017《锆及锆合金化学分析方法 第13部分：铅量的测定 极谱法》、GB/T 13747.14—2017《锆及锆合金化学分析方法 第14部分：铀量的测定 极谱法》、GB/T 13747.17—2017《锆及锆合金化学分析方法 第17部分：镅量的测定 极谱法》进行整合修订。

GB/T 13747《锆及锆合金化学分析方法》由27部分构成，本文件为第13部分：

——第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法和苯基荧光铜-聚乙二醇辛基苯基醚分光光度法。目的在于确立锡含量的测定方法。

——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原子发射光谱法。目的在于确立铁含量的测定方法。

——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原子发射光谱法。目的在于确立镍含量的测定方法。

——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。目的在于确立铬含量的测定方法。

——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。目的在于确立铝含量的测定方法。

——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。目的在于确立铜含量的测定方法。

——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原子发射光谱法。目的在于确立锰含量的测定方法。

——第8部分：钴量的测定 亚硝基R盐分光光度法。目的在于确立钴含量的测定方法。

——第9部分：镁量的测定 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。目的在于确立镁含量的测定方法。

——第10部分：钨量的测定 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。目的在于确立钨含量的测定方法。

——第11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。目的在于确立钼含量的测定方法。

——第12部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法。目的在于确立硅含量的测定方法。

——第13部分：铅、铀和镅含量的测定 极谱法。目的在于确立铅、铀和镅含量的测定方法。

——第15部分：硼量的测定 姜黄素分光光度法。目的在于确立硼含量的测定方法。

——第16部分：氯量的测定 氯化银浊度法和离子选择性电极法。目的在于确立氯含量的测定方法。

——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。目的在于确立钒含量的测定方法。

——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原子发射光谱法。目的在于确立钛含量的测定方法。

——第20部分：钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钪含量的测定方法。

——第21部分：氢量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法。目的在于确立氢含量的测定方法。

——第22部分：氧量和氮量的测定 惰气熔融红外吸收法/热导法。目的在于确立氧含量和氮含量的测定方法。

——蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量。目的在于确立氮含量的测定方法。

——第24部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法。目的在于确立碳含量的测定方法。

——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原子发射光谱法。目的在于确立铌含量的测定方法。

——第26部分：合金及杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立合金及杂质元素含量的测定方法。

——第27部分：痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立痕量杂质元素含量的测定方法。

本文件完善了铅及铅合金的生产产业链，对提高铅及铅合金产品质量、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 13 部分：铅、铀和镅含量的测定

### 极谱法

#### 1 范围

本文件描述了极谱法测定锆及锆合金中铅、铀和镅含量的方法。

本文件适用于锆及锆合金中铅、铀和镅含量的测定。铅的测定范围：0.00050%~0.030%；铀的测定范围：0.00010%~0.00050%；镅的测定范围：0.00002%~0.00050%。

#### 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 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
- GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

#### 3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

#### 4 原理

试料用氢氟酸及硝酸溶解。在 pH 约为 10 的氨性介质中，用双硫脲-三氯甲烷萃取分离铅、镅；在硝酸介质中，用磷酸三丁脂-甲苯萃取分离铀。使用极谱法分别测得铅量、镅量、铀量。

#### 5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 5.1 水，GB/T 6682，二级
- 5.2 氢氟酸（ $\rho=1.13\text{ g/mL}$ ）。
- 5.3 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ）。
- 5.4 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ）。
- 5.5 高氯酸（ $\rho=1.68\text{ g/mL}$ ）。
- 5.6 氨水（ $\rho=0.9\text{ g/mL}$ ）。
- 5.7 乙二胺四乙酸二钠溶液（100 g/L）。
- 5.8 硝酸铵溶液（50 g/L）。

5.9 硝酸铵溶液（700 g/L）。

5.10 柠檬酸三铵溶液（300 g/L）：称取150 g柠檬酸三铵溶于300 mL 水中，加入100 mL 饱和硼酸溶液，以水稀释至500 mL，混匀。

5.11 双硫脲-三氯甲烷萃取剂（0.5 g/L），称取2.5 g 双硫脲溶于400 mL 三氯甲烷中，移入1000 mL分液漏斗中。加入200 mL 氨水（1+9），振荡3 min，静置分层，有机相放入另一个分液漏斗中，水相放入500 mL 烧杯中保留。有机相中再加入200 mL 氨水（1+9），振荡3 min，静置分层，弃去有机相，合并水相，用脱脂棉滤去不溶物。滴加盐酸使水相酸化，双硫脲沉淀完全后移入分液漏斗中分两次共加入500 mL 三氯甲烷振荡提取，使双硫脲溶于有机相。合并有机相，用500 mL 水振荡洗涤一次。有机相置于棕色瓶中密封保存。此有机相1 L含5 g 双硫脲。用时以三氯甲烷稀释至0.5 g/L。

5.12 柠檬酸三铵-氨水洗涤液：称取3.0 g 柠檬酸三铵于150 mL 烧杯中，加入50 mL 水，1 mL 氨水（5.6），移入100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.13 磷酸三丁脂（TBP）-甲苯萃取剂：将60 mL TBP与500 mL 甲苯混合于1000 mL分液漏斗中，每次加入120 mL硝酸铵溶液（5.8），萃取两次，加入120 mL水萃取一次，加入120 mL硝酸（1+3）萃取一次。每次萃取振荡 3min，静置分层，弃去水相，合并有机相贮存于磨口试剂瓶中。

5.14 乙二胺四乙酸二钠-硝酸洗涤液：称取13 g 乙二胺四乙酸二钠溶于500 mL热水中，加入135g硝酸铵，溶解后再加入60 mL硝酸（5.3），以水稀释至1000 mL，混匀。

5.15 混合底液：称取47.6 g 乙酸钠（ $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），12.5g乙二胺四乙酸二钠，3g草酸钠，溶于400mL热水中，冷却后加入20mL冰乙酸，以水稀释至500mL，混匀。

5.16 铜铁试剂（0.5g/L）：称取0.05g 铜铁试剂溶于50mL水中，移入100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用时现配。

5.17 铅标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属铅（ $w_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$ ）于 150 mL 烧杯中，加入 30mL 硝酸（1+2），加热溶解，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铅。也可采用市售能够量值溯源的有证标准溶液。

5.18 镉标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属镉（ $w_{\text{Cd}} \geq 99.99\%$ ）于 150 mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（1+1），加热溶解，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  镉。也可采用市售能够量值溯源的有证标准溶液。

5.19 铀标准贮存溶液：称取 0.1179 g 经 105℃烘干 1h 并干燥至室温的八氧化三铀（ $\text{U}_3\text{O}_8$ ）于 100mL 烧杯中，加入 10mL 硝酸（1+1）加热至完全溶解，冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铀。也可采用市售能够量值溯源的有证标准溶液。

5.20 铅标准溶液：移取10.00 mL 铅标准贮存溶液（5.17）于100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL 含10  $\mu\text{g}$  铅。

5.21 镉标准溶液：移取1.00 mL 镉标准贮存溶液（5.18）于100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL 含1  $\mu\text{g}$  镉。

5.22 铀标准溶液：移取1.00 mL 铀标准贮存溶液（5.19）于100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL 含1  $\mu\text{g}$  铀。

5.23 氮气（体积分数不小于99.99%）。

## 6 仪器设备

示波极谱仪。

## 7 样品

将样品加工成长度不大于 5mm 的碎屑。



## 8 试验步骤

### 8.1 试料

称取 0.50g 样品 (7), 精确至 0.0001g。

### 8.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

### 8.3 空白试验

随同试料 (8.1) 做空白试验。

### 8.4 分析试液的制备

将试料 (8.1) 置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入约 10 mL 水, 分次滴加约 2 mL 氢氟酸 (5.2) 溶解试料。滴加 2~3 滴硝酸 (5.3) 加热至完全溶解。

#### 8.4.1 测试铅、镉的分析试液

8.4.1.1 加入 7 mL 柠檬酸三铵溶液 (5.10), 用水稀释至约 40 mL, 用氨水 (5.6) 调节 pH 为 9~10。

8.4.1.2 将溶液移入 100 mL 塑料分液漏斗中, 加入 10 mL 双硫脲-三氯甲烷萃取剂 (5.11), 振荡 3 min。静置分层, 将有机相放入另一个塑料分液漏斗中, 再向水相中加入 10 mL 双硫脲-三氯甲烷萃取剂 (5.11), 重复萃取一次 (若有机相呈暗绿色, 需重复萃取操作, 直到萃取后有机相呈稳定的亮绿色)。合并有机相, 弃去水相。

8.4.1.3 加入 15 mL 柠檬酸三铵-氨水洗涤液 (5.12), 振荡洗涤 1 min, 静置分层, 有机相放入干燥的 50 mL 烧杯中。

8.4.1.4 将有机相低温加热蒸干。加入 6 mL 高氯酸 (5.5), 加热冒烟至近干。冷却后加入 2.00 mL 盐酸 (5.4) 溶解盐类 (如溶液混浊可置于 50 °C ~ 60 °C 水浴中放置 1 min, 使溶液澄清), 混匀。

#### 8.4.2 测试铀的分析试液

8.4.2.1 将溶液加热蒸干, 加入 2 mL 硝酸 (5.3) 湿润盐类, 再蒸干。加入 15 mL 硝酸 (1+3), 加热至盐类完全溶解。冷却后移入 100 mL 塑料分液漏斗中, 用少量水洗净烧杯, 使溶液总体积约 25 mL。

8.4.2.2 加入 10 mL 硝酸 (1+1), 5 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液 (5.7), 5 mL 硝酸铵溶液 (5.9), 混匀, 加入 15 mL 磷酸三丁脂 (TBP)-甲苯萃取剂 (5.13), 振荡 3 min, 静置分层, 弃去水相。加入 15 mL 乙二胺四乙酸二钠-硝酸洗涤液 (5.14), 振荡洗涤 1 min, 静置分层, 弃去水相。

8.4.2.3 加入 15 mL 水, 反萃取振荡 3 min。静置分层后, 水相放入 50 mL 烧杯中。再以 15 mL 水反萃取振荡 3 min, 合并水相, 弃去有机相。

8.4.2.4 将水相低温加热蒸干。加入 4 mL 高氯酸 (5.5), 加热冒烟至近干。冷却, 加入 5.00 mL 混合底液 (5.15) 溶解盐类, 加入 0.50 mL 铜铁试剂 (5.16), 混匀。

### 8.5 工作曲线溶液的制备

#### 8.5.1 测试铅的工作曲线溶液

##### 8.5.1.1 铅的工作曲线溶液 I

移取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 铅标准溶液 (5.20) 分别置于一组 50 mL 烧杯中, 低温加热蒸干, 各加入 2 mL 高氯酸 (5.5), 加热冒烟至干。冷却后加入 2.00 mL 盐酸 (5.4)

溶解盐类，混匀。此曲线适用于铅含量为 0.0005%~0.0060%的测定。

#### 8.5.1.2 铅的工作曲线溶液II

移取 0mL、0.30mL、0.60mL、0.90mL、1.20mL、1.50mL 铅标准溶液（5.17）分别置于一组 50 mL 烧杯中，低温加热蒸干，各加入 2mL 高氯酸（5.5），加热冒烟至干。冷却后加入 2.00mL 盐酸（5.4）溶解盐类，混匀。此曲线适用于铅含量为 0.0060%~0.030%的测定。

#### 8.5.2 测试铀的工作曲线溶液

移取 0mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL 铀标准溶液（5.22）分别置于一组 100 mL 塑料分液漏斗中，加入 15mL 硝酸（1+3），加水至溶液总体积约 25mL。以下按 8.4.2.2~8.4.2.4 进行。

#### 8.5.3 测试镉的工作曲线溶液

移取 0mL、0.10mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL 镉标准溶液（5.21）分别置于一组 50 mL 烧杯中，低温加热蒸干，各加入 2mL 高氯酸（5.5），加热冒烟至干。冷却后加入 2.00mL 盐酸（5.4）溶解盐类，混匀。

铅含量大于 0.005%时，对镉的测定产生干扰。在工作曲线溶液中加入与分析试液等同浓度的铅量以消除干扰。

### 8.6 测定

在示波极谱仪上，仪器运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，引入待测元素的工作曲线溶液（8.5）、空白试液（8.3）与分析试液（8.4），以适当的电流倍率分别测量铅、铀的一次导数波高，镉的二次导数波高。以工作曲线溶液中待测元素的质量浓度为横坐标，极谱波高为纵坐标，绘制工作曲线。从工作曲线上查得相应的铅量、铀量、镉量。

## 9 试验数据处理

待测元素的含量以质量分数  $w_x$  计，按式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho_x$ ——分析试液中待测元素的量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$\rho_0$ ——空白试液中待测元素的量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$m$ ——试料的质量，单位为克（g）。

当质量分数小于 0.00050%时，计算结果保留至小数点后五位；当质量分数不小于 0.00050%时，计算结果保留两位有效数字。数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 10 精密度

### 10.1 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，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1数据采用线性内插法或外延法求得。

表 1 重复性限

| 测定元素 | 质量分数/%  | 重复性限/%  |
|------|---------|---------|
| Pb   | 0.00066 | 0.00014 |
|      | 0.0029  | 0.0004  |
|      | 0.0061  | 0.0004  |
|      | 0.0121  | 0.0005  |
|      | 0.0233  | 0.0011  |
| U    | 0.00011 | 0.00002 |
|      | 0.00031 | 0.00003 |
|      | 0.00048 | 0.00005 |
| Cd   | 0.00005 | 0.00001 |
|      | 0.00031 | 0.00004 |
|      | 0.00050 | 0.00005 |

10.2 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，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2数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 再现性限

| 测定元素 | 质量分数/%  | 再现性限/%  |
|------|---------|---------|
| Pb   | 0.00066 | 0.00022 |
|      | 0.0029  | 0.0006  |
|      | 0.0061  | 0.0008  |
|      | 0.0121  | 0.0010  |
|      | 0.0233  | 0.0012  |
| U    | 0.00011 | 0.00003 |
|      | 0.00031 | 0.00004 |
|      | 0.00048 | 0.00006 |
| Cd   | 0.00005 | 0.00002 |
|      | 0.00031 | 0.00005 |
|      | 0.00050 | 0.00006 |

11 试验报告

- 试验报告至少给出以下内容：
- 试验对象；
  - 本文件编号；
  - 分析结果及其表示；
  - 与基本分析步骤的差异；
  - 测定中观察到的异常现象；
  - 试验日期