



中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.6—2006

钢铁及合金 痕量元素的测定 第6部分:没食子酸-示波极谱法测定锗含量

Steel and alloy—Determination of trace element contents—
Part 6: Determination of germanium content by gallic acid oscillopolarographic method

2006-03-02 发布

2006-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 20127《钢铁及合金 痕量元素的测定》分为 13 个部分：

- 第 1 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定银含量；
- 第 2 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量；
- 第 3 部分：电感耦合等离子体光谱法测定钙、镁和钡含量；
- 第 4 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量；
- 第 5 部分：萃取分离-罗丹明 B 光度法测定镉含量；
- 第 6 部分：没食子酸-示波极谱法测定锗含量；
- 第 7 部分：示波极谱法测定铅含量；
- 第 8 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量；
- 第 9 部分：电感耦合等离子体光谱法测定钪含量；
- 第 10 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量；
- 第 11 部分：电感耦合等离子体质谱法测定铟和铊含量；
- 第 12 部分：火焰原子吸收光谱法测定锌含量；
- 第 13 部分：碘化物萃取-苯基荧光酮光度法测定锡含量。

本部分为 GB/T 20127 的第 6 部分。

本部分的附录 A 是资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：钢铁研究总院。

本部分参加起草单位：北京航空材料研究院、北京矿冶研究总院。

本部分主要起草人：余定志、钱承敬、阎冬霞。

钢铁及合金 痕量元素的测定

第6部分：没食子酸-示波极谱法测定锆含量

1 范围

本部分规定了用没食子酸-示波极谱法测定高温合金中的锆含量。

本方法适用于高温合金中质量分数为 0.000 05%~0.010% 的锆的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

GB/T 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)

3 原理

试料以氢氟酸、硝酸溶解。在 9 mol/L 盐酸溶液中，用四氯化碳萃取锆与其他元素分离，用水反萃取有机相中的锆。在稀硫酸介质中，锆(IV)-没食子酸络合物在钒(IV)及 EDTA 存在下产生灵敏度极高的催化电流，以此进行示波极谱测定。于示波极谱仪(导数)，峰电位为 -0.61 V 处，测量锆的极谱峰高。当锆含量 > 0.001% 时，采用标准加入法进行直接测定。

4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用优级纯的试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

- 4.1 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。
- 4.2 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。
- 4.3 磷酸, ρ 约 1.87 g/mL。
- 4.4 氢氟酸, ρ 约 1.14 g/mL。
- 4.5 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL。
- 4.6 盐酸, 1+1。
- 4.7 硫酸, 1+1。
- 4.8 硫酸, 0.4 mol/L。
- 4.9 四氯化碳, ρ 约 1.60 g/mL, 分析纯。
- 4.10 抗坏血酸, 100 g/L。

由分析纯的抗坏血酸配制, 用时现配。

- 4.11 抗坏血酸, 20 g/L。

由分析纯的抗坏血酸配制, 用时现配。

- 4.12 钒(V)溶液, 0.1 mol/L。

称取 11.7 g 偏钒酸铵溶于 300 mL~400 mL 将沸的水中。冷却后, 加入 50 mL 盐酸(4.6), 90 mL 抗坏血酸(4.10), 完全溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

- 4.13 没食子酸溶液, 10 g/L。

贮存于棕色瓶中,避光保存。

4.14 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液,0.1 mol/L,分析纯。

4.15 锆标准溶液

4.15.1 锆储备液,100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 0.144 1 g 二氧化锆(优级纯)于 50 mL 烧杯中,加入 5 粒氢氧化钠,加水溶解完全后,用硫酸(4.7)中和至中性并过量 1 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 锆。

4.15.2 锆标准溶液 A,1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

移取 10.00 mL 锆储备液(4.15.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1.00 μg 锆。

4.15.3 锆标准溶液 B,0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$

移取 10.00 mL 锆标准溶液(4.15.2)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 毫升含 0.010 μg 锆。

5 仪器

示波极谱仪:

滴汞、饱和甘汞、铂丝三电极体系。

6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

7 分析步骤

7.1 试料量

根据锆含量,按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg

表 1

锆含量/%	试料质量/g	移取试液体积/mL
0.000 05~0.000 2	0.20	10.00
>0.000 2~0.001	0.10	5.00
>0.001~0.010	0.05	1.00

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 锆含量 $\leq 0.001\%$ 时

7.3.1.1 试料处理

将试料(7.1)置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 2 mL 氢氟酸(4.4)、2 mL 硝酸(4.2)、1 mL 磷酸(4.3),盖上塑料盖,低温加热溶解。试料分解完全后,移去盖子,蒸发至溶液剩 1 mL 左右。加 2 mL 水溶解盐类,移入 50 mL 分液漏斗中,用 15 mL 盐酸(4.1)分数次洗涤烧杯,再加 2 mL 水洗涤烧杯,洗涤液并入分液漏斗中。加入 10 mL 四氯化碳(4.9),振荡 1 min,静置分层后,将有机相放入另一 50 mL 分液漏斗中,将水相重复萃取一次,将有机相合并于分液漏斗中,弃去水相。加 10 mL 水,振荡 1 min,静置分层后,将有机相移入 50 mL 分液漏斗中,对有机相重复萃取一次,将水相合并于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,弃去有机相。

7.3.1.2 测量

按表1移取试液于25 mL容量瓶中,加入2 mL硫酸(4.8)、3.5 mL没食子酸溶液(4.13)、4 mL钒(V)溶液(4.12)、3 mL EDTA溶液(4.14)、1 mL抗坏血酸溶液(4.11),用水稀释至刻度,混匀。

在示波极谱仪上,原点电位 -0.4 V ,记录二次导数极谱电流,测量 -0.61 V (us. SCE)处电流峰高 h ,记录倍率 S 。

试样溶液的电流峰值($h_i \times S_i$)减去空白溶液的电流峰值($h_0 \times S_0$),得到净电流峰值($h_{\text{净}} \times S_{\text{净}}$),从工作曲线上查出相应的锆的质量。

注:在极谱仪上测量时要保持测定溶液温度不变。

7.3.1.3 工作曲线的绘制

移取0.20 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL锆标准溶液(4.15.3)于25 mL容量瓶中,以下操作按7.3.1.2进行。

以锆的质量为横坐标,测得的电流峰值($h \times S$)减去零校准溶液的电流峰值后得到的净电流峰值为纵坐标,绘制工作曲线。

7.3.2 锆含量 $>0.001\%$ 时

7.3.2.1 试料处理和测量

将试料(7.1)置于50 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入2 mL氢氟酸(4.4)、2 mL硝酸(4.2)、1 mL磷酸(4.3),盖上塑料盖,低温加热溶解。试料分解完全后,移去盖子,蒸发至溶液剩1 mL左右。加少量水溶解盐类,移入50 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。以下操作按7.3.1.2进行测定。

7.3.2.2 工作曲线的绘制

称取6份锆含量低的相同试样0.050 0 g分别置于50 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入0.050 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL锆标准溶液(4.15.2),以下操作按7.3.2.1进行。

以锆的质量为横坐标,测得的电流峰值($h \times S$)减去零校准溶液的电流峰值后得到的净电流峰值为纵坐标,绘制工作曲线。

8 结果计算

锆含量以质量分数 w_{Ge} 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w_{\text{Ge}} = \frac{m_1 \times V \times 10^{-6}}{m \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——从工作曲线上查得的锆含量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留2位有效数字。

9 精密度

本部分的精密度数据是在2003年由6个实验室对锆含量的4个水平进行共同试验所确定的。按照GB/T 6379的规定各实验室对锆含量的每个水平测定4次完成的。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录A(资料性附录)。原始数据按照GB/T 6379进行统计分析,精密度见表2。

表2 精密度

锆含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.000 01~0.01	$\lg r = -1.282\ 5 + 0.869\ 2 \lg m$	$R = -5.332 \times 10^{-7} + 0.260\ 9 m$

重复性限 r 、再现性限 R 按以上表 1 给出的方程求得。

式中： m 是两个测定值的平均值，单位为 %（质量分数）。

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r)，大于重复性限(r)的情况以不超过 5% 为前提；

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R)，大于再现性限(R)的情况以不超过 5% 为前提。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- b) 参考本部分所用的方法；
- c) 试验结果及表示；
- d) 试验中观察到的异常现象；
- e) 任何本部分中未规定的操作，或任何可能影响结果的操作。

附录 A

(资料性附录)

没食子酸-示波极谱法测定锗含量精密度试验原始数据

表 A.1

实验室	锗含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.000 009 8	0.001 40	0.003 80	0.007 43
	0.000 010 0	0.001 38	0.003 68	0.007 52
	0.000 011 0	0.001 20	0.003 30	0.007 54
	0.000 009 9	0.001 10	0.003 30	0.007 30
2	0.000 012 0	0.001 34	0.003 98	0.007 39
	0.000 009 4	0.001 34	0.003 88	0.007 70
	0.000 010 0	0.001 42	0.003 91	0.007 48
	0.000 009 6	0.001 44	0.004 03	0.007 50
3	0.000 010 0	0.001 60	0.003 74	0.006 82
	0.000 011 0	0.001 72	0.003 86	0.006 93
	0.000 010 0	0.001 55	0.003 89	0.007 40
	0.000 011 0	0.001 62	0.003 80	0.007 12
4	0.000 010 0	0.001 94	0.004 10	0.007 56
	0.000 009 0	0.001 82	0.004 10	0.007 36
	0.000 010 0	0.002 05	0.004 04	0.007 31
	0.000 011 0	0.001 94	0.004 14	0.007 46
5	0.000 010 0	0.001 20	0.003 69	0.007 30
	0.000 010 0	0.001 31	0.003 56	0.007 18
	0.000 009 0	0.001 30	0.003 80	0.007 00
	0.000 009 0	0.001 40	0.003 91	0.007 10
6	0.000 011 0	0.001 90	0.003 86	0.007 20
	0.000 010 0	0.001 88	0.003 82	0.007 30
	0.000 010 0	0.001 53	0.004 09	0.007 51
	0.000 011 0	0.001 63	0.004 13	0.007 79