



中华人民共和国国家标准

GB/T 4324.9—2012
代替 GB/T 4324.1—1984

钨化学分析方法 第9部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和 火焰原子吸收光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten—
Part 9: Determination of cadmium content—
Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry
and flame atomic absorption spectrometry

2012-12-31 发布

2013-10-01 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 4324《钨化学分析方法》分为 28 个部分：

- 第 1 部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：铋量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 3 部分：锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 4 部分：锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 5 部分：砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第 7 部分：钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 8 部分：镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法；
- 第 9 部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 11 部分：铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 12 部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法；
- 第 13 部分：钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：氯化挥发后残渣量的测定 重量法；
- 第 15 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 16 部分：灼烧损失量的测定 重量法；
- 第 17 部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 18 部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 19 部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第 20 部分：钒量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 21 部分：铬量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 22 部分：锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 23 部分：硫量的测定 燃烧电导法和高频燃烧红外吸收法；
- 第 24 部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 25 部分：氧量的测定 脉冲加热带气熔融-红外吸收法；
- 第 26 部分：氮量的测定 脉冲加热带气熔融-热导法和奈氏试剂分光光度法；
- 第 27 部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第 28 部分：钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

本部分为 GB/T 4324 的第 9 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分部分代替 GB/T 4324.1—1984《钨化学分析方法 方波极谱法连续测定铅、镉量》中镉量的测定，与 GB/T 4324.1—1984 相比主要技术变化如下：

- 测定方法改为电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法，取消了方波极谱法；
- 适用范围中增加了碳化钨、蓝钨、紫钨及偏钨酸铵；
- 将“测定次数”中“三次”改为“两次”。

本部分的方法一为仲裁分析方法。

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:株洲硬质合金集团有限公司、广州有色金属研究院、西北有色金属研究院。

本部分主要起草人:陈秋莲、张颖、熊晓燕、杨平平、汪灵珍、易建波、杨建国、赵声志、王津、唐维学、孙宝莲、张丹莉、禄妮。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 4324.1—1984。

钨化学分析方法

第9部分：钼量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法和 火焰原子吸收光谱法

1 范围

GB/T 4324 的本部分规定了钨粉、钨条、碳化钨、三氧化钨、钨酸、蓝钨、紫钨、仲钨酸铵及偏钨酸铵中钼量的测定方法。

本部分适用于钨粉、钨条、碳化钨、三氧化钨、钨酸、蓝钨、紫钨、仲钨酸铵及偏钨酸铵中钼量的测定。方法一测定范围为 0.000 2%~0.030%；方法二测定范围为 0.000 4%~0.003 0%。

2 总则

2.1 除非另有说明，本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为蒸馏水。

2.2 钨条应粉碎并通过 0.12 mm 筛网。

2.3 细颗粒碳化钨平均粒度为 $1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$ ，中颗粒碳化钨平均粒度为大于 $3\ \mu\text{m}$ ~ $9\ \mu\text{m}$ ，粗颗粒碳化钨平均粒度大于 $9\ \mu\text{m}$ 。

3 方法一 电感耦合等离子体原子发射光谱法

3.1 方法提要

钨粉、钨条、细颗粒碳化钨用过氧化氢溶解，三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵及偏钨酸铵用氨水溶解，蓝钨用过氧化氢及氨水溶解，紫钨、粗颗粒碳化钨氧化成三氧化钨后用氨水溶解，柠檬酸络合钨，加入盐酸溶解钼，于电感耦合等离子体发射光谱仪上测定钼量。

3.2 试剂

3.2.1 过氧化氢($\rho=1.10\ \text{g/mL}$)。

3.2.2 硝酸(1+1)。

3.2.3 氨水(1+1)。

3.2.4 柠檬酸溶液(500 g/L)。

3.2.5 盐酸(1+1)。

3.2.6 钼标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属钼($w_{\text{Cd}}\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中，以少量水润湿，加入 20 mL 硝酸(3.2.2)，盖上表面皿，低温加热至完全溶解，冷却至室温，将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钼。

3.2.7 钼标准溶液：移取 5.00 mL 钼标准贮存溶液(3.2.6)置于 100 mL 容量瓶中，加入 1 mL 硝酸(3.2.2)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 钼。

3.2.8 钨基体：钼的质量分数小于 0.000 1%。

3.3 仪器和设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

称取 0.50 g~1.00 g 试样,精确至 0.000 1 g。

3.4.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.4.3 空白试验

称取与试料等量的钨基体(3.2.8),随同试料做空白试验。

3.4.4 测定

3.4.4.1 试料的处理

3.4.4.1.1 钨粉、钨条和碳化钨

将试料(3.4.1)置于 200 mL 烧杯中,用水润湿,分次加入 10 mL 过氧化氢(3.2.1),待激烈反应停止后,盖上表面皿,低温加热至试料完全溶解并蒸至近干,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(3.2.1),1 mL 柠檬酸溶液(3.2.4),加热煮沸。

3.4.4.1.2 三氧化钨、钨酸

将试料(3.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL~45 mL 氨水(3.2.3),盖上表面皿,加热使试料完全溶解,并蒸至体积 3 mL~5 mL。取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(3.2.1),1 mL 柠檬酸溶液(3.2.4),加热煮沸。

3.4.4.1.3 蓝钨

将试料(3.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 过氧化氢(3.2.1),低温加热溶解并蒸至近干,取下,加入 30 mL 氨水(3.2.3),低温加热至溶液清亮,蒸至体积约 3 mL~5 mL,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(3.2.1),1 mL 柠檬酸溶液(3.2.4),加热煮沸。以下按 3.4.4.2 进行。

3.4.4.1.4 紫钨、粗颗粒碳化钨

将试料(3.4.1)置于 200 mL 石英烧杯中,置于 750 °C 的高温炉中灼烧成三氧化钨。以下按 3.4.4.1.2 进行。

3.4.4.1.5 仲钨酸铵、偏钨酸铵

将试料(3.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入约 30 mL 水,3 mL~5 mL 氨水(3.2.3),加热煮沸至完全溶解,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(3.2.1),加入 1 mL 柠檬酸溶液(3.2.4),加热煮沸。

3.4.4.2 分析试液的制备

3.4.4.2.1 取下稍冷后,用水吹洗表面皿及杯壁,并控制体积约 20 mL~30 mL。加入 5 mL 盐酸

(3.2.5),低温加热煮沸 10 min~15 min,取下稍冷,加入 12 mL 氨水(3.2.3),低温加热煮沸,取下,加入 1 mL 柠檬酸溶液(3.2.4),加热煮沸至溶液清亮。取下冷却。

3.4.4.2.2 将试液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.4.4.3 测量

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,于 226.502 nm 波长处,测定试液及随同试料空白的发射强度。从工作曲线上计算经空白校正的镉的质量浓度。

3.4.5 工作曲线的绘制

3.4.5.1 称取六份与试料等量的钨基体(3.2.8)于一组 200 mL 烧杯中,按 3.4.4.1~3.4.4.2 处理后,移入 50 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.0 mL、3.0 mL 镉标准溶液(3.2.7),用水稀至刻度,混匀。

3.4.5.2 将标准系列溶液在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,于 226.502 nm 波长处,测定镉的发射强度。以镉的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.5 分析结果的计算

镉含量以镉的质量分数 w_{Cd} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{Cd} = \frac{\rho \cdot V \times 10^{-5}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上计算得到试液中经空白校正的镉的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

3.6 精密度

3.6.1 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 1 数据采用线性内插法求得。

表 1

镉的质量分数/%	0.000 41	0.015	0.030
重复性限/%	0.000 11	0.002	0.003

3.6.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表 2 所列允许差。

表 2

镉的质量分数/%	允许差/%
0.000 20~0.000 4	0.000 15
>0.000 4~0.001 0	0.000 2

表 2 (续)

镉的质量分数/%	允许差/%
>0.001 0~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.005 0	0.000 6
>0.005 0~0.010	0.001
>0.010~0.020	0.002
>0.020~0.030	0.003

4 方法二 火焰原子吸收光谱法

4.1 方法提要

钨粉、钨条、细(中)颗粒碳化钨用过氧化氢分解;蓝钨用过氧化氢和氨水分解;三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵用氨水分解;紫钨、粗颗粒碳化钨灼烧成三氧化钨后用氨水分解。以盐酸溶解镉,过氧化氢、柠檬酸络合钨后,于原子吸收光谱仪上测定镉量。

4.2 试剂

4.2.1 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)。

4.2.2 氨水(1+1)。

4.2.3 柠檬酸溶液(500 g/L)。

4.2.4 盐酸(1+1)。

4.2.5 镉标准贮存溶液:称取 1.000 g 金属镉($w_{\text{Cd}}\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,低温加热溶解,取下,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镉。

4.2.6 镉标准溶液 A:移取 10.00 mL 镉标准贮存溶液(4.2.5)于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 镉。

4.2.7 镉标准溶液 B:移取 10.00 mL 镉标准贮存溶液(4.2.5)置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 镉。

4.2.8 钨基体:镉的质量分数小于 0.000 1%。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪,附镉空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用:

- 特征浓度:在与测量溶液的基体相一致的溶液中,镉的特征质量浓度不大于 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。
- 精密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.5%;用最低浓度的标准溶液(不是“零浓度”标准溶液)测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。
- 工作曲线线性:将工作曲线按浓度等分为 5 段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应不小于 0.7。

4.4 分析步骤

4.4.1 试料

称取 0.5 g~1 g 试样,精确至 0.000 1 g。

4.4.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

4.4.3 空白试验

称取与试料等量的钨基体(4.2.8),随同试料做空白试验。

4.4.4 测定

4.4.4.1 试料的处理

4.4.4.1.1 钨粉、钨条、细(中)颗粒碳化钨:将试料(4.4.1)置于 200 mL 烧杯中,用水润湿,分次加入 10 mL 过氧化氢(4.2.1),待激烈反应停止后,盖上表面皿,低温加热至试料完全溶解并蒸至近干,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(4.2.1),1 mL 柠檬酸溶液(4.2.3),加热煮沸。

4.4.4.1.2 三氧化钨、钨酸:将试料(4.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL~45 mL 氨水(4.2.2),盖上表面皿,加热使试料完全溶解,并蒸至体积 3 mL~5 mL。取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(4.2.1),1 mL 柠檬酸溶液(4.2.3),加热煮沸。

4.4.4.1.3 仲钨酸铵、偏钨酸铵:将试料(4.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入约 30 mL 水,3 mL~5 mL 氨水(4.2.2),加热煮沸至完全溶解,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2 mL 过氧化氢(4.2.1),加入 1 mL 柠檬酸溶液(4.2.3),加热煮沸。

4.4.4.1.4 蓝钨:将试料(4.4.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 过氧化氢(4.2.1),低温加热溶解并蒸至近干,取下,加入 30 mL 氨水(4.2.2),低温加热至溶液清亮,蒸至体积约 3 mL~5 mL,取下冷却,用水吹洗杯壁,加入 2.0 mL 过氧化氢(4.2.1),1.0 mL 柠檬酸溶液(4.2.3),加热煮沸。以下按 4.4.4.2 进行。

4.4.4.1.5 紫钨、粗颗粒碳化钨:将试料置于 200 mL 石英烧杯中,在 750 °C 的高温炉中灼烧成三氧化钨。以下按 4.4.4.1.2 进行。

4.4.4.2 分析试液的制备

4.4.4.2.1 取下稍冷后,用水吹洗表面皿及杯壁,并控制体积约 20 mL~30 mL。加入 5 mL 盐酸(4.2.4),低温加热煮沸 10 min~15 min,取下稍冷,加入 12 mL 氨水(4.2.2),低温加热煮沸,取下,加入 1 mL 柠檬酸溶液(4.2.3),加热煮沸至溶液清亮。取下冷却。

4.4.4.2.2 将试液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.4.4.3 测量

在原子吸收光谱仪上,使用空气-乙炔火焰,于 228.80 nm 波长处,以水调零,测定试液及随同试料空白的吸光度。从工作曲线计算得到经空白校正的钨的质量浓度。

4.4.5 工作曲线的绘制

4.4.5.1 称取五份与试料等量的钨基体(4.2.8)于一组 200 mL 烧杯中,按 4.4.4.1~4.4.4.2 处理

后,移入 50 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 镉标准溶液 B(4.2.7),用水稀至刻度,混匀。

4.4.5.2 将标准系列溶液在原子吸收光谱仪上,使用空气-乙炔火焰,以水调零,于 228.80 nm 波长处,测定镉的吸光度,减去标准系列中“零”质量浓度溶液的吸光度。以镉的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4.5 分析结果的计算

镉含量以镉的质量分数 w_{Cd} 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_{Cd} = \frac{\rho_1 \cdot V_1 \times 10^{-5}}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_1 ——从工作曲线计算得到试液中经空白校正的镉的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试料的质量,单位为克(g)。

4.6 精密度

4.6.1 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 3 数据采用线性内插法求得。

表 3

镉的质量分数/%	0.000 41	0.001 2	0.003 0
重复性限/%	0.000 10	0.000 3	0.000 3

4.6.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表 4 所列允许差。

表 4

镉的质量分数/%	允许差/%
0.000 4~0.001 0	0.000 2
>0.001 0~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.003 0	0.000 4

5 试验报告

试验报告包括以下内容:

- 试样;
- 使用的标准(包括发布或出版年号);
- 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。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钨化学分析方法
第 9 部分:钼量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法和
火焰原子吸收光谱法
GB/T 4324.9—2012

*

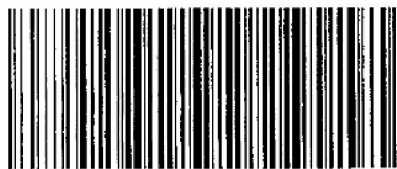
中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2013 年 5 月第一版 2013 年 5 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47173 定价 16.00 元



GB/T 4324.9-2012

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

打印日期: 2013年5月14日 F009