



中华人民共和国国家标准

GB/T 13748.16—2005

镁及镁合金化学分析方法 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法

Chemical analysis methods of magnesium and magnesium alloys
—Determination of calcium content
—Flame atomic absorption spectrometric method

2005-07-26 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准共分为 19 部分,包括 20 个元素的 25 项化学分析方法。

本标准是对 GB/T 13748.1~13748.10—1992 的修订,本次修订主要有如下变化:

- 根据新的国家标准 GB/T 3499—2003《原生镁锭》、GB/T 5153—2004《变形镁及镁合金牌号和化学成分》、GB/T 19078—2003《铸造镁合金锭》以及相关的国际标准和国外标准的规定,本次修订新增分析方法 12 项,其中增加了 10 个元素的分析方法,分别为:Sn(GB/T 13748.2)、Li(GB/T 13748.3)、Y(GB/T 13748.5)、Ag(GB/T 13748.6)、Pb(GB/T 13748.13)、Ca(GB/T 13748.16)、K 和 Na(GB/T 13748.17)、Cl(GB/T 13748.18)、Ti(GB/T 13748.19)、以及锰含量的测定(GB/T 13748.4 的方法三)、高含量铜的测定(GB/T 13748.12 的方法二)、低含量锌的测定(GB/T 13748.15 的方法二)。
- 重新起草了铭天青 S-氯化十四烷基吡啶分光光度法测定铝含量(GB/T 13748.2 的方法二)、重量法测定稀土含量(GB/T 13748.8)。
- 对二甲苯酚橙分光光度法测定锆含量进行了修订并扩展了测定范围(GB/T 13748.7)。
- 扩展了锰(GB/T 13748.4 的方法一)、铁(GB/T 13748.9)、硅(GB/T 13748.10)、铍(GB/T 13748.11)、铜(GB/T 13748.12)、镍(GB/T 13748.14)等元素的测定范围。
- 《8-羟基喹啉分光光度法测定铝含量》(GB/T 13748.1 的方法一)、《8-羟基喹啉重量法测定铝含量》(GB/T 13748.1 方法三)、《高碘酸盐分光光度法测定锰含量方法二》(GB/T 13748.4 的方法二)、《火焰原子吸收光谱法测定锌含量》(GB/T 13748.15)为编辑性整理后予以确认的方法。

本标准修订后代替了 GB/T 4374—1984《镁粉和铝镁合金粉化学分析方法》中的相关部分,即 GB/T 13748.9、GB/T 13748.10、GB/T 13748.12、GB/T 13748.18 分别代替 GB/T 4374.2—1984、GB/T 4374.3—1984、GB/T 4374.1—1984、GB/T 4374.5—1984。

本标准共有 7 个部分的 9 项分析方法等效采用国际标准,分别为:

- GB/T 13748.1;NEQ ISO 791;1973;
- GB/T 13748.4;NEQ ISO 2353;1972;ISO 809;1973;ISO 810;1973;
- GB/T 13748.8;NEQ ISO 2355;1972;
- GB/T 13748.9;NEQ ISO 792;1973;
- GB/T 13748.10;NEQ ISO 1975;1973;
- GB/T 13748.14;NEQ ISO 4058;1977;
- GB/T 13748.15;NEQ ISO 4194;1981。

本标准中采用国际标准的各部分,其标准名称和标准文本结构为了与系列标准协调一致,均与所采用的国际标准不完全相同。

本标准代替 GB/T 13748.1~13748.10—1992。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本标准由中国铝业股份有限公司郑州研究院、中国有色金属工业标准化计量质量研究所负责起草。

本标准由中国铝业股份有限公司郑州研究院、北京有色金属研究总院、洛阳铜加工集团有限责任公司、抚顺铝厂、西南铝业(集团)有限责任公司、东北轻合金有限责任公司起草。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13748.1~13748.10—1992、GB/T 4374.1~4374.3—1984、GB/T 4374.5—1984。

前 言

GB/T 13748—2005 共分为 19 部分,本部分为第 16 部分。

GB/T 13748—1992 中没有钙含量的测定方法。相关的国际标准中也没有钙含量的分析方法。但部分镁及镁合金产品对钙的含量有要求,为了满足这一要求,需要制定镁及镁合金中钙含量分析方法的国家标准。

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归口。

本部分由中国铝业股份有限公司郑州研究院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分由抚顺铝厂起草。

本部分由中国铝业股份有限公司郑州研究院、东北轻合金有限责任公司参加起草。

本部分主要起草人:冯颖新、郭阳、李志辉。

本部分主要验证人:张炜华、周兵、石磊、董晓林。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

镁及镁合金化学分析方法

钙含量的测定

火焰原子吸收光谱法

1 范围

本部分规定了镁及镁合金中钙含量的测定方法。

本部分适用于镁及镁合金中钙含量的测定。测定范围：0.002 0%~0.050%。

2 方法提要

试料以盐酸溶解，于原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 处，在氯化镧存在下，以空气-乙炔富燃性火焰进行钙含量的测定。

3 试剂

3.1 镁 [$w(\text{Mg}) \geq 99.9\%$ ，不含钙]。

3.2 氢氟酸 ($\rho 1.14 \text{ g/mL}$)：优级纯。

3.3 过氧化氢 ($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)：优级纯。

3.4 硝酸 ($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)：高纯。

3.5 高氯酸 ($\rho 1.67 \text{ g/mL}$)：优级纯。

3.6 盐酸 (1+1)：蒸馏提纯。

3.7 氯化镧溶液 (200 g/L)：称取 100 g 氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 以水定容于 500 mL 容量瓶中。

3.8 8-羟基喹啉溶液 (50 g/L)：称取 25 g 8-羟基喹啉置于 200 mL 烧杯中，加入 50 mL 盐酸 (3.6) 微热溶解，冷却，移入 500 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度混匀。

3.9 镁溶液 (40 mg/mL)：称取 20.00 g 镁 (3.1) 于 1 000 mL 烧杯中，盖上表皿，分次加入总量为 400 mL 的盐酸 (3.6)，待剧烈反应停止后，缓慢加热至完全溶解，低温蒸发至盐类刚好析出，稍冷，加适量水溶解盐类，冷却，移入 500 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.10 钙标准贮存溶液：称取 1.248 6 g 预先于 105℃ 烘干的碳酸钙，置于 250 mL 烧杯中，盖上表皿，加 50 mL 水后，加 10 mL 盐酸 (3.6) 微热，待反应完全后，冷却，移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度混匀，此溶液 1 mL 含 500 μg 钙。

3.11 钙标准溶液：移取 20.00 mL 钙标准贮存溶液 (3.10) 于 500 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 钙。

4 仪器

原子吸收光谱仪，附钙空心阴极灯。

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：在与测量试样溶液的基体相一致的溶液中，钙的特征浓度应不大于 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 。

——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 1.0%，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成五段，最高段的吸光度差值与最低段吸光度差值之比

应不小于0.7。

5 试样

厚度不大于1 mm的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

称取1 g 试样(5),精确至0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

称取1 g 镁(3.1),随同试料(6.1)做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于250 mL 烧杯中,盖上表皿,加10 mL~20 mL 水,分次加入总量为20 mL 的盐酸(3.6),待剧烈反应停止后,缓慢加热至试料完全溶解,必要时滴加2~3 滴过氧化氢(3.3)煮沸,缓慢蒸发至刚好析出盐类,稍冷,加20 mL~30 mL 水,加热至盐类溶解,冷却。

6.4.2 如没有不溶物,按6.4.3 进行。如有不溶物,过滤(过滤用漏斗和滤纸须用盐酸和去离子水清洗,以除去其中带人的钙)洗涤,将残渣连同滤纸置于铂坩锅中灰化,于550℃灼烧,冷却,加2 mL 高氯酸(3.5),5 mL 氢氟酸(3.2),并逐滴加入硝酸(3.4)至溶液清亮,加热蒸发至干,于700℃灼烧数分钟,冷却,用尽量少的盐酸(3.6)溶解残渣(必要时过滤),将此试液合并于滤液中。

6.4.3 根据试料中钙质量分数分别按6.4.3.1 或6.4.3.2 进行。

6.4.3.1 钙的质量分数为0.002 0%~0.010%时,将试液(6.4.1)或(6.4.2)移入100 mL 容量瓶中,加10 mL 氯化镧溶液(3.7),用水稀释至刻度,混匀。

注:对于试样中铝的质量分数大于6%的镁合金试样还需在试液中加入10 mL 8-羟基喹啉溶液(3.8),工作曲线中随同加入。

6.4.3.2 钙的质量分数为0.010%~0.050%时,将试液(6.4.1)或(6.4.2)移入100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取20.00 mL 此溶液于100 mL 容量瓶中,加入5 mL 氯化镧溶液(3.7),用水稀释至刻度,混匀。

6.4.4 将随同试料所作的空白试验溶液(6.3)及根据试料中钙的质量分数而制备的试液(6.4.3)于原子吸收光谱仪波长422.7 nm 处,用空气-乙炔富燃性火焰,以水调零,测量钙的吸光度,从工作曲线上查得相对应的钙量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 钙的质量分数为0.002 0%~0.010%时:移取0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 钙标准溶液(3.11)分别置于一组100 mL 容量瓶中,各加入25 mL 镁溶液(3.9),10 mL 氯化镧溶液(3.7),以水稀释至刻度,混匀。

6.5.2 钙的质量分数为0.010%~0.050%时:移取0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 钙标准溶液(3.11)分别置于一组100 mL 容量瓶中,各加入5 mL 镁溶液(3.9),5 mL 氯化镧溶液(3.7),以水稀释至刻度,混匀。

6.5.3 使用空气-乙炔富燃性火焰,于原子吸收光谱仪波长422.7 nm 处,以水调零,测量系列标准溶液的吸光度,减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度,以钙量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按公式(1)计算钙的质量分数(%):

$$w(\text{Ca}) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_2 ——自工作曲线上查得的试料溶液中的钙量,单位为微克(μg);
- m_1 ——自工作曲线上查得的随同试料所做的空白试验溶液的钙量,单位为微克(μg);
- V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- m_0 ——试料的质量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两个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)按以下数据采用线性内插法求得。

钙的质量分数/%:	0.003 9	0.020	0.040
重复性限 r /%:	0.000 3	0.001	0.002

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表1所列允许差。

表 1

钙的质量分数/%	允许差/%
0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005~0.010	0.001
>0.010~0.025	0.002
>0.025~0.050	0.003

9 质量保证与控制

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。