

ICS 77.120.10
H 12



中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.25—2008

铝及铝合金化学分析方法 第 25 部分：电感耦合等离子体 原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—
Part 25: Inductively coupled plasma atomic
emission spectrometric method

2008-06-09 发布

2008-12-01 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 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为 25 个部分：

- 第 1 部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：砷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 3 部分：铜含量的测定；
- 第 4 部分：铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第 5 部分：硅含量的测定；
- 第 6 部分：镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 7 部分：锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法；
- 第 8 部分：锌含量的测定；
- 第 9 部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：锡含量的测定；
- 第 11 部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 12 部分：钛含量的测定；
- 第 13 部分：钒含量的测定 苯甲酰苯胍分光光度法；
- 第 14 部分：镍含量的测定；
- 第 15 部分：硼含量的测定；
- 第 16 部分：镁含量的测定；
- 第 17 部分：锶含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 18 部分：铬含量的测定；
- 第 19 部分：锆含量的测定；
- 第 20 部分：镓含量的测定 丁基罗丹明 B 分光光度法；
- 第 21 部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 22 部分：铍含量的测定 依莱铬氰兰 R 分光光度法；
- 第 23 部分：铈含量的测定 碘化钾分光光度法；
- 第 24 部分：稀土总含量的测定；
- 第 25 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为第 25 部分。对应于 EN 14242:2004《铝及铝合金——化学分析——电感耦合等离子体发射光谱法》，一致性程度为修改采用。

本部分附录 A 为规范性附录。

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。

本部分起草单位：东北轻合金有限责任公司、西南铝业(集团)有限责任公司、包头铝业股份有限公司、中国铝业股份有限公司河南分公司。

本部分主要起草人：李跃平、石磊、张树朝、席欢、吴豫强、张洁、薛宁、马存真。

本部分参加起草人：刘双庆、邓兰洪、沈清华、梁倩、周兵、陈雄立、赵洪生、董良。

铝及铝合金化学分析方法

第 25 部分：电感耦合等离子体 原子发射光谱法

1 范围

本方法规定了铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、硅、锶、钙、锑含量的测定方法。

本方法适用于铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、硅、锶、钙、锑含量的测定，测定范围见表 1。

表 1

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
铁	0.002 0~2.00	铬	0.002 0~0.50
铜	0.000 5~5.00	锌	0.001 0~5.00
镁	0.001 0~10.00	镍	0.002 0~1.00
锰	0.001 0~3.00	镉	0.002 0~0.25
镓	0.005 0~0.050	锆	0.002 0~1.00
钛	0.001 0~5.00	铍	0.000 5~0.40
钒	0.001 0~0.30	铅	0.10~1.00
铟	0.010~0.10	硼	0.005 0~5.00
锡	0.020~0.50	硅	0.50~10.00
铋	0.010~0.50	锶	0.000 5~0.10
钙	0.020~1.00	锑	0.010~0.25

2 方法提要

根据铝及铝合金的类型及元素的含量，采用以下方法分解试样：

- 盐酸和硝酸混合酸分解试样；
- 盐酸和过氧化氢分解试样；
- 氢氧化钠分解试样。

溶液直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

3 试剂

- 3.1 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。
- 3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)，优级纯。
- 3.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)，优级纯。
- 3.4 氢氟酸(1.14 g/mL)，优级纯。
- 3.5 氩气 (>99.99%)。
- 3.6 盐酸(1+1)。

3.7 硝酸(1+1)。

3.8 硫酸(1+4)。

3.9 混合酸:3份盐酸(3.6)和1份硝酸(3.7)混合。

3.10 氢氧化钠溶液(400 g/L)。

3.11 高纯铝($Al \geq 99.999\%$)。

3.12 铝基体溶液的制备(20 mg/mL):称取 20.00 g 经酸洗过的高纯铝(3.11)置于 1 000 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入总量为 600 mL 盐酸(3.6),待剧烈反应停止后,缓慢加热至完全溶解,然后加入数滴过氧化氢(3.1),煮沸数分钟,分解过量的过氧化氢,冷却,将溶液移入 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

3.13 各分析元素标准贮备溶液的配制方法见附录 A,也可使用国家标准物质(溶液)。

3.14 标准溶液

3.14.1 多元素标准溶液的配制原则:互有化学干扰、产生沉淀及互有光谱干扰的元素应分组配制。

3.14.2 将标准贮存溶液(3.13)稀释为 100 $\mu\text{g/mL}$,并与标准贮存溶液保持一致的酸度(用时稀释)。

3.14.3 将标准贮存溶液(3.13)稀释为 10 $\mu\text{g/mL}$,并与标准贮存溶液保持一致的酸度(用时稀释)。

4 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

5 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

根据分析试液的制备方法(6.4),按要求称取表 2 或表 3 中规定质量的试样,精确至 0.000 1 g。

表 2

质量分数/%	试料/g	试液体积/mL
0.000 5~0.050	0.50	100
>0.050~1.00	0.25	250
>1.00~10.00	0.25	500

表 3

质量分数/%	试料/g	试液体积/mL
0.50~10.00	0.50	500

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

称取与试料相同量的高纯铝(3.11),随同试料做空白试验。

6.4 分析试液的制备

6.4.1 溶样方法 I

此溶样方法适用于硅含量小于 0.50% 的铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、铈、铍、铅、硼、锶、钙、铈含量的测定。

将按表 2 称取的试料(6.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 25 mL 混合酸(3.9),待剧烈反应停止后,低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入表 2 相应体积的容量瓶中用水稀释至刻度,混匀。必要时根据工作曲线范围,稀释待测溶液。

6.4.2 溶样方法 II

此方法适用于铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铅、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、硼、锶、钙含量的测定。

6.4.2.1 将按表 2 称取的试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 25 mL 盐酸(3.6),待剧烈反应停止后,低温加热分解,加入适量的过氧化氢(3.1),至试料完全溶解,煮沸分解过量的过氧化氢,冷却至室温。

6.4.2.2 硅含量大于 0.50% 时,如有不溶残渣,将试液过滤于表 2 中相应体积的容量瓶中,洗涤残渣。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中,灰化(勿使滤纸燃烧),然后在 800℃ 灼烧 5 min,冷却。加入 5 mL 氢氟酸(3.4),并逐滴加入硝酸(3.7)至溶液清亮,加热蒸发至干,冷却,用 5 mL 盐酸(3.6)溶解残渣,将此试液合并于原滤液中,稀释至刻度,混匀。必要时根据工作曲线范围,稀释待测溶液。

6.4.3 溶样方法 III

此方法适用于铝及铝合金中硅、铁、铜、镁、锰、钛、钒、铬、锌、镍、锆、铈、锡、铅、钙元素的测定。

6.4.3.1 将按表 3 称取的试料(6.1)置于 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入少许水,加入 6 mL 氢氧化钠溶液(3.9),待剧烈反应停止后,低温加热分解,加入适量的过氧化氢(3.1),缓慢加热至试料完全溶解,煮沸分解过量的过氧化氢,冷却至室温。

6.4.3.2 如果试样中硅含量大于 0.50%,将溶液蒸至浆状,稍冷,加入约 30 mL 水,缓慢加热直至完全溶解。

6.4.3.3 用水将溶液(6.4.3.2)稀释至约 100 mL,边搅拌边加入 25 mL 硝酸(3.7)和 25 mL 盐酸(3.6),低温加热使其完全溶解(出现二氧化锰棕色沉淀时,应加入无水亚硫酸钠溶液,使其分解),冷却,将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。必要时根据工作曲线范围,稀释待测溶液。

注 1: 对易水解的元素如 Ti、Sn、Zr、Sb,试液应保持 10% 的酸度。

注 2: 在做低含量的试样时,对易污染的元素如 Ca、Pb、B,应使用高纯酸和石英亚沸蒸馏水。

6.5 系列标准溶液的配制

6.5.1 根据试液中铝的含量,移取适量的铝基体溶液(3.12)于一组 100 mL 容量瓶中,使标准溶液中的铝含量与试液中的铝含量基本一致,加入适量的待测元素标准溶液(3.13)或(3.14),使溶液酸度与试液基本一致,用水稀释至刻度,混匀。以不加标准溶液的试液作为空白溶液,待测元素含量应在所做工作曲线范围之内,系列标准溶液的数量由精度要求决定,一般 3 个~5 个。

6.5.2 采用氢氧化钠分解试样时按下述方法制备标准系列:

根据样品中铝的含量,称取适量的高纯铝(3.12)与一系列聚四氟乙烯烧杯中,盖上表皿,以下操作按 6.4.3 步骤进行,在未稀释到刻度前加入适量的待测元素标准溶液(3.13)或(3.14),使标准溶液中的溶液酸度与试液基本一致,用水稀释至刻度,混匀。以不加标准溶液的试液作为空白溶液,待测元素含量应在所做工作曲线范围之内,系列标准溶液的数量由精度要求决定,一般 3 个~5 个。

6.5.3 根据样品的牌号也可选择相应的标准系列样品(国家一级标样),按分析试液的制备方法(6.4)配置系列标准溶液,系列标准溶液的数量由精度要求决定,一般 3 个~5 个。

6.6 测定

6.6.1 推荐的分析线见表 4。

6.6.2 分析条件:将系列标准溶液(6.5)引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中,输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件,在各元素选定的波长处,测定系列标准溶液中各元素的强度,当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.9995 时,即可进行分析溶液(6.4)的测定,根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

表 4

元素	分析线/nm	元素	分析线/nm
Fe	259.940,239.562	Cr	267.716,283.563
Cu	324.754	Zn	213.856,206.200
Mg	285.213,279.553	Ni	231.604
Mn	259.373,257.610	Cd	228.802
Ga	294.364	Zr	339.198,349.621
Ti	334.941,337.280	Be	234.861,313.042
V	292.402	Pb	220.353
Si	288.158,251.611	B	249.678,249.773
Sn	189.989	In	325.609
Bi	223.061	Sr	407.771,346.446
Ca	317.933,393.366	Sb	217.581

7 分析结果的计算

按公式(1)计算各待测元素的质量分数(%):

$$w(X) = \frac{(c - c_0) \times V \times R \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——自工作曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——自工作曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——测定试液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

R ——稀释系数。

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)按表5数据采用线性内插法求得。

表 5

质量分数/ %	0.000 5	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00
重复性限 r / %	0.000 1	0.000 3	0.000 6	0.001 5	0.004	0.006	0.03	0.05	0.15	0.30

8.2 再现性

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),超过再现性限(R)的情况不超过5%。再现性限(R)按表6数据采用线性内插法求得。

表 6

质量分数/ %	0.000 5	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00
再现性限 R/ %	0.000 2	0.000 4	0.000 7	0.002 0	0.006	0.012	0.04	0.08	0.20	0.35

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。

附录 A
(规范性附录)
标准贮备溶液的制备

A.1 硅标准贮备溶液(0.5 mg/mL)

准确称取 1.069 7 g 预先在 1 000℃灼烧至恒重的二氧化硅(优级纯)于铂坩埚中,盖上铂表皿,加入 5 g 碳酸钠和碳酸钾的混合物(1+1),熔融至透明,冷却。用温水溶解熔块,移入聚乙烯杯中,用水稀释至 700 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.5 mg 硅(贮存于聚乙烯瓶中)。

A.2 铁标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铁($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铁。

A.3 铜标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铜($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 硝酸(3.7),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铜。

A.4 锰标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 锰($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锰。

A.5 镁标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 镁($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镁。

A.6 镍标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 镍($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镍。

A.7 锌标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 锌($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锌。

A.8 铍标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铍($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.6),缓慢加

热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铍。

A.9 铬标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取预先在 140℃ 烘干的 2.828 5 g 重铬酸钾置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL 水和 20 mL 盐酸(3.6)溶解。滴加 20 mL 过氧化氢,放置 12 h~24 h 至溶液黄色完全消失,缓慢加热(不要煮沸)分解过量的过氧化氢,冷却,将溶液转移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铬。

A.10 钛标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属钛($\geq 99.99\%$)于铂坩埚中,加入少许水后,慢慢滴加氢氟酸使样品溶解,再滴加硝酸将低价钛完全氧化,加入 10 mL 硫酸(3.8),摇匀,加热蒸发至刚冒硫酸白烟,取下冷却后,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(5%)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钛。

A.11 镓标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 镓($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(3.7),滴加几滴硝酸,缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以 5% 的盐酸稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镓。

A.12 钒标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.785 0 g 预先在 110℃ 烘干 1 h 并在干燥器中冷却至室温的五氧化二钒($\geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 氢氧化钠(3.10),缓慢加热至完全溶解,冷却后加入 100 mL 硝酸(3.3),将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钒。

A.13 镉标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 镉($\geq 99.99\%$),置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 水,30 mL 硝酸(3.3),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镉。

A.14 铅标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铅($\geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 硝酸(3.3),缓慢加热至完全溶解,煮沸数分钟,驱除氮氧化物,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铅。

A.15 锡标准贮备溶液(0.5 mg/mL)

准确称取 0.500 0 g 锡($\geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 100 mL 盐酸(3.2),缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.5 mg 锡。

A.16 硼标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 5.717 4 g 已于真空干燥器中干燥过的硼酸(优级纯)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 300 mL 水,微热使其完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 硼。

A. 17 锆标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.766 4 g 氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、优级纯)置于 400 mL 烧杯中,加入 100 mL 水及 170 mL 盐酸(3.6)溶解,将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锆。

A. 18 铟标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铟($\geq 99.99\%$),置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 30 mL 盐酸(3.6),置于水浴上加热使其完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铟。

A. 19 锶标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 3.042 0 g 氯化锶($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)置于 250 mL 烧杯中,加入水溶解后,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锶。

A. 20 铋标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铋($\geq 99.99\%$)置于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(3.7)盖上表皿,缓慢加热使其完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,再用 50 mL 硝酸(3.7)洗涤杯壁,洗液并入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铋。

A. 21 钙标准贮备溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 2.497 1 g 碳酸钙($CaCO_3$ 、基准试剂)置于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,然后滴加盐酸(3.6)至完全溶解,并过量 20 mL,煮沸驱除二氧化碳,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钙。

A. 22 铈标准溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属铈($\geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL~30 mL 硫酸(3.8),缓慢加热至完全溶解,冷却,用硫酸(3.8)将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以硫酸(3.8)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铈。