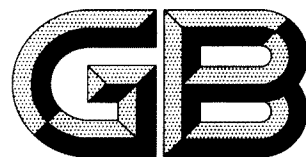


ICS 77.120.20
H 12



中华人民共和国国家标准

GB/T 13748.15—2005
代替 GB/T 13748.10—1992

镁及镁合金化学分析方法 锌含量的测定

Chemical analysis methods of magnesium and magnesium alloys
—Determination of zinc content

(NEQ ISO 4194:1981)

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
中国国家标准化管理委员会

发布

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)。
- 重新起草了铬天青 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 项分析方法非等效采用国际标准,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

GB/T 13748. 15—2005

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。

 **美析仪器**
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

前 言

GB/T 13748—2005 共分为 19 部分,本部分为第 15 部分。

本部分包括方法一和方法二。

本部分方法一是对 GB/T 13748. 10—1992 的重新确认,并进行了编辑性整理。

本部分方法一非等效采用国际标准 ISO 4194:1981《镁合金—锌含量的测定—火焰原子吸收光谱法》。

GB/T 13748—1992 中没有小于 0. 100% 锌含量的测定方法,根据我国原生镁锭的实际质量水平,制定了方法二《PAN 分光光度法》测定小于 0. 100% 的锌含量。

本部分代替 GB/T 13748. 10—1992。

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。

本部分方法一由中国铝业股份有限公司郑州研究院起草。

本部分方法二由东北轻合金有限责任公司起草。

本部分方法二由中国铝业股份有限公司郑州研究院和宁夏华源冶金实业有限公司参加起草。

本部分方法一主要起草人:冯敬东、王淑华、马文民。

本部分方法二主要起草人:周兵、刘双庆、庞淑萍、董晓林。

本部分方法二主要验证人:石磊、王秀荣、张炜华。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 13748. 10—1992。

镁及镁合金化学分析方法

锌含量的测定

方法一 火焰原子吸收光谱法

1 范围

本方法规定了镁合金中锌含量的测定方法。

本方法适用于镁合金中锌含量的测定。测定范围:0.10%~7.00%。

2 方法提要

试料用盐酸、过氧化氢和氢氟酸分解,以空气-乙炔贫燃性火焰、于原子吸收光谱仪波长 213.9 nm 处测量锌的吸光度。

3 试剂

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

3.2 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

3.3 氢氟酸($\rho 1.14 \text{ g/mL}$)。

3.4 过氧化氢($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)。

3.5 锌标准贮存溶液,按下述方法之一制备。

3.5.1 称取 1.000 0 g 金属锌 [$w(\text{Zn}) \geq 99.9\%$] 置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 50 mL 水,加入 25 mL 的盐酸(3.2),低温加热使其完全溶解。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 锌。

3.5.2 称取 1.260 0 g 基准试剂氧化锌(预先在 1 000℃ 灼烧 1 h,并于干燥器中冷却至室温)置于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 25 mL 的盐酸(3.2)溶解。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 锌。

3.6 锌标准溶液:移取 10.00 mL 锌标准贮存溶液(3.5)于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 锌。

3.7 锌标准溶液:移取 10.00 mL 锌标准贮存溶液(3.5)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 锌。

3.8 镁基体溶液(1 mg/mL):称取 1.000 0 g 镁(3.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 50 mL 水,分次加入总量为 20 mL 的盐酸(3.2),低温加热使其完全溶解。加入 5 滴过氧化氢,煮沸 5 min,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4 仪器

原子吸收光谱仪,附锌空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下述指标的原子吸收光谱仪均可使用。

——特征浓度:在与测量试样溶液的基体相一致的溶液中,锌的特征浓度不大于 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 。

——精密密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差不应超过平均吸光度的 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,其标准偏差不应超过最高浓度平均吸光度的 0.5%。

——工作曲线线性:将工作曲线按浓度分为五段,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。

5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 1.0 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 1.000 g 金属镁(3.1),随同试料(6.1)作空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加水约 50 mL,分次加入 20 mL 盐酸(3.2),低温加热至完全溶解,滴加 5 滴过氧化氢(3.4),加入 2 滴氢氟酸(3.3),煮沸 5 min,冷却(必要时过滤),将试液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 按表 1 移取、稀释试液。

表 1

锌的质量分数/%	分取试液(6.4.1)体积/mL	稀释体积/mL
0.10~1.00	10.00	500
>1.00~7.00	5.00	1 000

6.4.3 使用空气-乙炔贫燃性火焰,于原子吸收光谱仪波长 213.9 nm 处,以水调零,与相应的标准溶液同时测量锌的吸光度,减去空白试验(6.3)溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的锌浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 标准溶液系列的制备

6.5.1.1 适用于锌的质量分数为 0.10%~1.00%:移取 0,1.00,3.00,5.00,7.00,9.00,10.00 mL 锌标准溶液(3.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 20.0 mL 镁基体溶液(3.8),用水稀释至刻度,混匀。

6.5.1.2 适用于锌的质量分数为 1.00%~7.00%:移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00 mL 锌标准溶液(3.6)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 5.0 mL 镁基体溶液(3.8),用水稀释至刻度,混匀。

6.5.2 测定

在与试液测定相同条件下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,以锌的浓度为横坐标,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)计算锌的质量分数(%):

$$w(\text{Zn}) = \frac{c \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——从工作曲线上查得的锌浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——测量时试液的体积,单位为毫升(mL);

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 ——分取试液的体积,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)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:

锌的质量分数/%:	0.174	3.16	6.94
重复性限 r /%:	0.010	0.07	0.12

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2

锌的质量分数/%	允许差/%
0.10~0.30	0.02
>0.30~1.00	0.05
>1.00~3.00	0.10
>3.00~5.00	0.15
>5.00~7.00	0.20

9 质量保证和控制

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。

方法二 PAN 分光光度法

10 范围

本方法规定了镁及镁合金中锌的测定方法。

本方法适用于原生镁锭中锌含量的测定。测定范围:0.005%~0.100%。

11 方法提要

试料以盐酸-过氧化氢溶解,用三正胺萃取锌,以硝酸钾-碘化钾混合液将锌反萃入水相。在 pH=10 左右,用三氯甲烷萃取 PAN 与锌的有色络合物,于分光光度计波长 550 nm 处测量其吸光度。

12 试剂

12.1 三氯甲烷。

12.2 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。

12.3 盐酸(1+1);优级纯。

12.4 氨水(1+1)。

12.5 盐酸(1+5);优级纯。

12.6 盐酸(1+10);优级纯。

12.7 碳酸钠溶液(0.5 mol/L)。

12.8 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)乙醇溶液(1 g/L)。

12.9 三正辛胺二甲苯溶液(1+20):50 mL 三正辛胺用二甲苯稀释至 1 000 mL。

提纯方法:将配好的三正辛胺与等体积碳酸钠溶液(12.7)振荡,弃去水相。再加等体积盐酸(12.6)振荡,弃去水相,依次反复振荡数次,最后一次与碳酸钠溶液振荡后用水洗涤至水相中无金属离子反应(PAN 检查洗涤过的水应为黄色)为止。再与等体积盐酸溶液(12.5)振荡 2 min,静置后弃去水相,有机相贮存备用。

使用过的三正辛胺溶液可用上述步骤处理后,循环使用。因使用过的三正辛胺溶解有少量碘而呈黄色,所以在用碳酸钠溶液(12.7)洗涤时,加入适量硫代硫酸钠将碘还原。

12.10 硝酸钾-碘化钾混合溶液:硝酸钾 50 g 和碘化钾 10 g 溶于水后稀释至 1 000 mL。提纯方法:于混合溶液中加 3 mL~5 mL PAN 溶液(12.8),用三氯甲烷(12.1)萃取二次(每次 30 mL~50 mL),弃去有机相,水溶液过滤于瓶中贮存备用。

12.11 磺基水杨酸溶液(100 g/L)。

12.12 双环己酮草酰二腙(BCO)乙醇溶液(1 g/L):称取 0.5 g BCO 溶于 250 mL 乙醇中,用水稀释至 500 mL 容量瓶中。

12.13 锌标准贮存溶液:称取 0.500 0 g 金属锌[$w(\text{Zn})\geq 99.9\%$]于烧杯中,加 10 mL 盐酸(12.3),加热使之溶解完全,冷却。移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锌。

12.14 锌标准溶液:移取 4.00 mL 锌标准贮存溶液(12.13)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 4 μg 锌。

13 仪器

分光光度计。

14 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 0.5 g 试样(14),精确至 0.000 1 g。

15.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

15.3 空白试验

随同试料(15.1)作空白试验。

15.4 测定

15.4.1 将试料(15.1)置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(12.3)溶解,滴加 3~4 滴过氧化氢(12.2),加热使之溶解完全。蒸发至近干,用盐酸(12.5)溶解,冷却。

15.4.2 按表 3 将试液移入容量瓶中,用盐酸(12.5)稀释至刻度,混匀,移取 15.00 mL 试液于 125 mL 分液漏斗中。

表 3

锌的质量分数/%	试液总体积/mL	移取试液体积/mL
0.005~0.010	100	15.00
0.010~0.050	250	
0.050~0.100	500	

15.4.3 加入 20 mL 三正辛胺溶液(12.9),振荡 1 min,分层后弃去水相。有机相中加入 10 mL 盐酸(12.5),振荡 10 s,分层后弃去水相。

15.4.4 有机相(15.4.3)加 20 mL 硝酸钾-碘化钾混合溶液(12.10),振荡 1 min。分层后,水相移入另一分液漏斗,有机相再加 5 mL 硝酸钾-碘化钾混合溶液(12.10),振荡 10 s。分层后,合并水相,弃去有机相。

15.4.5 水相(15.4.4)加 5 mL 磺基水杨酸溶液(12.11)摇匀,2 mL 氨水(12.4)摇匀,1 mL LBCO 溶液(12.12)摇匀,放置 3 min~5 min。加 1.00 mL PAN 溶液(12.8)摇匀,放置 30 s。加 25.00 mL 三氯甲烷(12.1),振荡 2 min,静置分层后将有机相过滤于 1 cm 吸收池中。

15.4.6 以空白试验溶液(15.3)作参比,于分光光度计波长 550 nm 处测量吸光度。从工作曲线上查得相应的锌量。

15.5 工作曲线的绘制

15.5.1 移取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锌标准溶液(12.14),分别置于 125 mL 分液漏斗中,加 7 mL 盐酸(12.3),用水稀释至 20 mL,加 20 mL 三正辛胺溶液(12.9),以下按 15.4.3~15.4.5 进行。

15.5.2 以试剂空白溶液作参比,于分光光度计波长 550 nm 处测定吸光度,以锌量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的计算

按公式(2)计算锌的质量分数(%):

$$w(\text{Zn}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的锌量,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 ——移取试液体积,单位为毫升(mL)。

17 精密度

17.1 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:

锌的质量分数/%:	0.008	0.030	0.080
重复性限 r /%:	0.001	0.003	0.006

17.2 允许差

实验室之间的分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

锌的质量分数/%	允许差/%
0.005 0~0.010 0	0.001 3
>0.010~0.050	0.004
>0.050~0.100	0.008

18 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。