



中华人民共和国国家标准

GB/T 13748.12—2005

代替 GB/T 13748.8—1992、GB/T 4374.1—1984

镁及镁合金化学分析方法 铜含量的测定 新亚铜灵分光光度法

Chemical analysis methods of magnesium and magnesium alloys
—Determination of low copper content

—2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline spectrophotometric 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
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铅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)、钹(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、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 12 部分。

本部分包括方法一和方法二。

本部分方法一是对 GB/T 13748.8—1992 的修订,与 GB/T 13748.8—1992 相比主要变化如下:测定范围由 0.003%~0.07% 扩展至 0.000 30%~0.200%;当 Cu 的质量分数为 0.001%~0.010%、Zn 的质量分数 \leq 4.0%时,新亚铜灵溶液(1 g/L)的用量改为 20.00 mL;方法一参照了 ASTM E 35—1988 (2002)《镁及镁合金化学分析方法》中铜含量的测定方法。

GB/T 13748—1992 中没有高含量铜的测定方法,随着我国镁加工业的不断发展,出现了各种含铜的镁合金,因而有必要制定镁合金中高含量铜的测定方法。方法二参照方法一,将三氯甲烷萃取光度法改为水相光度法测定镁合金中的高含量铜。

本部分与 GB/T 4374.1—1984《镁粉和铝镁合金粉化学分析方法 新铜试剂萃取光度法测定铜量》合并修订。

本部分代替 GB/T 13748.8—1992 和 GB/T 4374.1—1984。

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负责归口。

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。

本部分方法一由北京有色金属研究总院起草。

本部分方法二由中国铝业股份有限公司郑州研究院起草。

本部分方法一主要起草人:王爱慈、臧慕文、童坚、汪丽定。

本部分方法二主要起草人:路霞、张元克、张树朝、张爱芬。

本部分方法二主要验证人:杨丽梅。

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 13748.8—1992、GB/T 4374.1—1984。

镁及镁合金化学分析方法

铜含量的测定

新亚铜灵分光光度法

方法一 低含量铜的测定

1 范围

本方法规定了镁及镁合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于镁及镁合金中铜含量的测定。测定范围：0.000 30%~0.200%。

2 方法提要

试料用盐酸、过氧化氢溶解，用柠檬酸钠掩蔽 Fe(III)，加入盐酸羟胺将铜(II)还原至铜(I)，调节溶液酸度至 pH5，铜与 2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲生成的黄色络合物，以三氯甲烷萃取，于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

3.1 三氯甲烷。

3.2 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)，优级纯。

3.3 盐酸(1+1)，优级纯。

3.4 盐酸羟胺溶液(100 g/L)，用时现配。

3.5 柠檬酸钠溶液(300 g/L)。

3.6 氨水(1+1)，优级纯。

3.7 新亚铜灵(2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲)乙醇溶液(1 g/L)。

3.8 铜标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 铜 [$w(\text{Cu}) \geq 99.9\%$] 于 150 mL 烧杯中，用 15 mL 硝酸(ρ 1.40 g/mL)溶解，煮沸除去氮的氧化物，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 1 mg 铜。

3.9 铜标准溶液：移取 25.00 mL 铜标准贮存溶液(3.8)置于 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铜。

3.10 铜标准溶液：移取 25.00 mL 铜标准溶液(3.9)置于 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 铜。

3.11 铜标准溶液：移取 25.00 mL 铜标准溶液(3.10)置于 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 μg 铜。

3.12 精密 pH 试纸(5.0~8.0)。

4 仪器

分光光度计。

5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样(5),精确至 0.000 1 g。

表 1

| 铜的质量分数/% | 试料质量/g | 盐酸体积/mL | 分取试液体积/mL | 吸收池厚度/cm |
|----------------|--------|---------|-----------|----------|
| 0.000 30~0.001 | 1 | 30.0 | 全部 | 3 |
| >0.001~0.010 | 0.5 | 15.0 | 全部 | 1 |
| >0.010~0.050 | 0.1 | 15.0 | 全部 | 1 |
| >0.050~0.200 | 0.1 | 15.0 | 10.00 | 1 |

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

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 200 mL 烧杯中,按表 1 缓慢加入盐酸(3.3),滴加 3~5 滴过氧化氢(3.2),缓缓加热至试料完全溶解,煮沸除去过量的过氧化氢,蒸至约 5 mL,冷却。

6.4.2 将试液(6.4.1)置于 125 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 30 mL。(铜质量分数大于 0.05%时,将试液移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取 10.00 mL 试液置于 125 mL 分液漏斗中)。

6.4.3 于分液漏斗中加入 15 mL 柠檬酸钠溶液(3.5)、5 mL 盐酸羟胺溶液(3.4),用氨水(3.6)调节溶液酸度至 pH=5,按表 2 加入新亚铜灵溶液(3.7)(每加入一种试剂,均需混匀)。加入 10.00 mL 三氯甲烷(3.1),振荡 2 min,静置分层后,将有机相用滤纸过滤于干燥的 10 mL 比色管中。

表 2

| 铜的质量分数/% | 锌的质量分数/% | 新亚铜灵体积/mL |
|----------------|----------|-----------|
| 0.000 30~0.001 | — | 5.0 |
| >0.001~0.010 | ≤4.0 | 20.0 |
| >0.010~0.050 | ≤7.0 | 5.0 |
| >0.050~0.200 | ≤7.0 | 5.0 |

6.4.4 将部分溶液(6.4.3)按表 1 移入干燥的吸收池中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查得相应的铜量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.8,1.0 mL 铜标准溶液(3.10)(铜的质量分数小于 0.001%时,移取 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mL 铜标准溶液(3.11)),分别置于一组 125 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 30 mL,以下按 6.4.3 进行。

6.5.2 将部分溶液(6.5.1)移入 1 cm 干燥的吸收池中(铜的质量分数小于 0.001%时,移入 3 cm 吸收池),以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。以铜量为横坐标,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)计算铜的质量分数(%):

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

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的铜量,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:

铜的质量分数/%: 0.000 35 0.008 0 0.200

重复性限 r /%: 0.000 02 0.000 8 0.005

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表 3

| 铜的质量分数/% | 允许差/% |
|-------------------|----------|
| 0.000 30~0.000 60 | 0.000 05 |
| >0.000 6~0.001 2 | 0.000 1 |
| >0.001 2~0.002 5 | 0.000 4 |
| >0.002 5~0.005 0 | 0.000 7 |
| >0.005 0~0.007 5 | 0.001 1 |
| >0.007 5~0.010 0 | 0.001 5 |
| >0.010~0.025 | 0.002 5 |
| >0.02 5~0.050 | 0.005 |
| >0.050~0.075 | 0.007 |
| >0.075~0.100 | 0.010 |
| >0.10~0.200 | 0.015 |

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。

方法二 高含量铜的测定

10 范围

本方法规定了镁合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于镁合金中铜含量的测定。测定范围:2.00%~4.00%。

11 方法原理

试料用盐酸和过氧化氢溶解,在柠檬酸铵存在下用盐酸羟胺将 Cu(II)还原为 Cu(I),在 pH=6 左右的酸度下,Cu(I)与新亚铜灵生成 1:2 的黄色络合物,于分光光度计波长 455 nm 处测量其吸光度。

12 试剂

12.1 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。

12.2 盐酸(1+1)。

12.3 硝酸(1+1)。

12.4 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

12.5 新亚铜灵(2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲)乙醇溶液(1 g/L)。

12.6 柠檬酸铵溶液(500 g/L)。

12.7 铜标准溶液:称取 0.050 0 g 铜 [$w(\text{Cu}) \geq 99.9\%$] 于 300 mL 烧杯中,加入 200 mL 水及 100 mL 硝酸(12.3),低温加热至完全溶解,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铜。

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)做空白试验。

15.4 测定

15.4.1 将试料(15.1)置于 200 mL 烧杯中,缓慢加入 15 mL 盐酸(12.2),滴加过氧化氢(12.1),缓慢加热至试样完全溶解,煮沸除去过量的过氧化氢,冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

15.4.2 移取 10.00 mL 试液(15.4.1)于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 柠檬酸铵溶液(12.6),混匀,加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(12.4),混匀,静置片刻,边摇边加入 10 mL 新亚铜灵乙醇溶液(12.5),用水稀释至刻度,混匀。

15.4.3 将部分溶液(15.4.2)移入 1 cm 吸收池中,以空白试验(15.3)溶液为参比,于分光光度计波长 455 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的铜量。

15.5 工作曲线的绘制

15.5.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00 mL 铜标准溶液(12.7),分别加入 5 mL 柠檬酸铵溶液(12.6),混匀,以下按 15.4.2 进行。

15.5.2 将部分溶液(15.5.1)移入 1 cm 吸收池中,以水为参比,于分光光度计波长 455 nm 处测量其吸

光度,将测得系列标准溶液的吸光度减去试剂空白溶液的吸光度后,以铜量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的计算

按公式(2)计算铜的质量分数(%):

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

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的铜量,单位为微克(μg);

V_0 ——试液的总体积,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)。

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)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:

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| 铜的质量分数/%: | 2.11 | 3.00 | 3.88 |
| 重复性限 r /%: | 0.03 | 0.05 | 0.08 |

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表4所列允许差。

表 4

| 铜的质量分数/% | 允许差/% |
|------------|-------|
| 2.00~3.00 | 0.10 |
| >3.00~4.00 | 0.15 |

18 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。