**铝及铝合金化学分析方法**

**第27部分：铈、镧、钪含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

编制说明

(送审稿)

贵州省分析测试研究院

2016.5

铝及铝合金化学分析方法

第27部分：铈、镧、钪含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（送审稿）

**一 工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）**

1 任务来源

随着国家建设和市场经济的发展，对铝合金型材品种、性能、质量的要求越来越高，铝合金材料在很多行业的应用中其力学性能达不到使用需求。由于镧、铈、钪元素的特殊化学性质，在铝合金中加入铈、镧和钪混合稀土元素，能产生净化、活化、细化、合金化作用，不仅提高铝合金的力学性能，还可大大提高铝合金耐蚀、耐磨及蠕变等性能。在现行的检测标准中，即GB/T 20975中只有稀土总量的测定，没有对稀土中单个元素的测定方法标准，给生产检验、贸易、使用等带来不便，特别是在国际贸易中对合金中各元素、杂质含量的检验更为严格，然而目前ISO、ASTM相关标准中均没有镧含量的测定方法标准。为了满足生产、贸易、用户使用的需要，2015年6月，全国有色金属标准化技术委员会以国家标准计划项目形式，下达了制订《铈、镧、钪含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准的任务。

2 起草单位情况

贵州省分析测试研究院，是依法设立的为社会提供公正科学数据的第三方检测机构，是政府财政全额拨款的公益型科研事业单位。创建于1935年9月，是由一批留学德、日等国从海外归国的爱国知识分子在贵州省自然科学领域最早建立的工科研究机构，八十年悠久的历史为测试院积淀了分析学丰富的实践经验和坚实的基础。测试院在1990年就通过了省级《计量资格认证》（CMA）2700余项省级计量认证，并于2009年通过了《国家实验室认可》（CNAS资格认可）400多项，建立了一套完整的符合国际和国家标准的ISO/IEC17025.2005的质量管理体系，成为贵州省乃至西南地区最具综合分析研究优势的检测科学研究与服务机构之一。

 贵州测试院现有专业技术人员200多人，具有高级职称20余人、中级职称80余人和一批具有博士、硕士组成的年轻研究团体。测试院拥有HPLC、HPLC-MS、GC、GC-MS、ICP-AES、GPC、TOC、DOC、FTIR等各类仪器设备共计400余台（件），价值近8000万元，实验室面积达20000余平方米。测试院承担并完成国家支撑计划、863课题、国家自然基金等多项国家级、省级科研项目。现有分析测试新方法和新技术研究成果80多项，在国内外重要期刊发表相关研究论文300余篇，参与起草和修订国家标准十余项，获得发明专利15项，出版专著500多篇（部）。

3 主要工作过程

（1）2014年开始标准起草项目申报，组建了该标准起草项目组

（2）2015年6月25日～27日于浙江温州，在全国有色金属标准化技术委员会主持下，来自全国十几个单位的20余名代表对草案稿进行讨论并落实任务，铝及铝合金产品中La、Ce、Sc元素测定，按5个梯度对样品收集，苏州有色院配合贵州分析测试院进行5个梯度样品的熔炼、收集；

（3）2015年6月接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，制定了工作计划和进度安排，确定了各成员的工作职能，填写了“推荐性国家标准项目任务书”；

（4）2015年9月编制小组收集、整理相关文献资料，形成了分析方法的整体思路并开始了方法试验等工作；

（5）2016年3月完成试验报告及讨论稿，昆明冶金研究院、苏州有色金属研究院、中国铝业郑州有色金属研究院、长沙矿冶研究院进行验证并征求意见；

（6）2016年4月，广泛进行调研和征求意见和建议工作，由征求意见稿形成了预审稿；

（7）2016年5月，在贵阳市对征求意见稿进行了标准预审，经过与会人员的讨论和论证，形成了送审稿。

**二 标准的制定原则、标准的主要内容**

1 标准制定原则

（1）以满足我国铝合金行业的实际生产和使用的需要为原则，不断提高标准的适用性；

（2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性；

（3）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求；

（4）完全按照GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 1.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求对本部分进行了编写。

2 标准的主要内容

2.1范围

本部分规定了铝及铝合金中铈、镧、钪含量的测定方法。

本部分适用于铝及铝合金中：铈、镧含量的测定，测定范围0.005%～0.50%；钪含量测定范围：0.0002%～0.020%。

2.2方法提要

试料用盐酸和过氧化氢溶解，在稀盐酸介质中，用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES），测定铝及铝合金中铈、镧、钪元素含量，以基体匹配法校正基体对测定结果的影响。

2.3 试剂

2.3.1分析用水 采用高纯水（电导率>18.0MΩ⋅cm）。

2.3.2过氧化氢（ρ1.10 g/mL）。

2.3.3盐酸（ρ1.19 g/mL），优级纯。

2.3.4硝酸（ρ1.42 g/mL），优级纯。

2.3.5 氩气（>99.99%）。

2.3.6 盐酸（1+1）。

2.3.7 氢氧化钠 (20g/L）

2.3.8高纯铝（Al≥99.999%，使用前用少量酸浸洗，再用水洗除酸后，以无水乙醇冲洗2~3次，晾干）。

2.3.9铝基体溶液的制备（20 mg/mL）：称取10.00 g高纯铝（2.3.8）置于500 mL烧杯中，盖上表面皿，分次加入总量为300 mL盐酸（2.3.6），待剧烈反应停止后，加入数滴过氧化氢（2.3.2），缓慢加热至完全溶解，然后煮沸数分钟，分解过量的过氧化氢，冷却，将溶液移入500 mL的容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

2.3.10 铈标准贮存溶液：称取0.3071 g氧化铈（CeO2≥99.99%，预先在1000 ℃灼烧1 h，置于干燥器中冷却，备用）于100 mL烧杯中，加入15 mL硝酸（2.3.4），放置片刻加热煮沸，在加入1mL过氧化氢（2.3.2），低温加热反复4~5次直至溶解完全，加热煮沸破坏过剩的过氧化氢，冷却。移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含1mg铈。此溶液也可使用铈的有证国家标准物质（1mg/mL）。

2.3.11 镧标准贮存溶液：称取0.2932 g三氧化二镧（La2O3≥99.99%，预先在1000 ℃灼烧1 h，置于干燥器中冷却，备用）于100 mL烧杯中，加入50 mL盐酸（2.3.6），加热溶解完全，冷却，移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg镧。此溶液也可使用镧的有证国家标准物质（1mg/mL）。

2.3.12 钪标准贮存溶液：称取0.3835g三氧化二钪（Sc2O3≥99.99%，预先在800 ℃灼烧1 h，置于干燥器中冷却，备用），置于100ml烧杯中，加25ml硝酸（2.3.4），滴过氧化氢（2.3.2）至完全溶解。然后沸煮赶尽过氧化氢，冷却，移入250mL容量瓶中，加25mL硝酸（2.3.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液也可使用钪的有证国家标准物质（1mg/mL）。

2.3.13 铈标准液：移取10.0 mL铈标准贮存溶液（2.3.10）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液铈的浓度为100 μg/mL，以同样方法逐级稀释可得浓度为10 μg/mL的铈标准溶液。

2.3.14 镧标准液：移取10.0 mL镧标准贮存溶液（2.3.11）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液镧的浓度为100μg/mL，以同样方法逐级稀释可得浓度为10 μg/mL的镧标准溶液。

2.3.15 钪标准溶液：移取10.0 mL钪标准贮存溶液（2.3.12）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液钪的浓度为100μg/mL，以同样方法逐级稀释可得浓度为10 μg/mL的钪标准溶液。

2.4 仪器

2.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

2.4.2 分析天平，准确至0.0001g 。

2.5 试样

将试样加工成厚度不大于1mm的碎屑。

2.6 分析步骤

2.6.1 试料

称取0.10g试样（精确至0.0001g）。

2.6.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.6.3空白试验

称取与试料相同量的高纯铝（2.3.8），随同试料做空白试验。

2.6.4 测定

（1） 试样中硅含量≤2%时，将试料2.6.1置于100 mL烧杯中，加入10 mL盐酸（2.3.6），盖上表面皿，待剧烈反应停止后，加入数滴过氧化氢（2.3.2），缓慢加热至样品完全溶解，然后煮沸分解过量的过氧化氢，冷却。将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至度摇匀，将试液引入等离子体发射光谱仪进行分析。

试样中硅含量＞2%时，将试料2.6.1置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL氢氧化钠（2.3.7），盖上表面皿，待反应完全后，加入15 mL盐酸（2.3.6）酸化，冷却至室温。将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至度摇匀，将试液引入等离子体发射光谱仪进行分析。

当工作曲线的线性相关系数≥0.9995时，根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中铈、镧、钪元素

（2） 推荐的分析线见表1。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 分析线/nm |
| Ce | 413.765 |
| 418.660 |
| 413.380 |
| La | 408.671 |
| 379.478 |
| 407.735 |
| Sc | 361.384 |
| 363.075 |
| 357.253 |

2.6.5 工作曲线的绘制

当铈、镧、钪的含量≤0.10%时：分别移取10μg/mL的铈、镧、钪标准溶液（2.3.13~15）0、0.5，1.0，2.0，4.0，8.0，10mL，置于一组已加入5ml铝基体溶液（2.3.9）和5ml盐酸溶液（2.3.6）的100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

当铈、镧、钪的含量＞0.10%时：分别移取100μg/mL的铈、镧、钪标准溶液（2.3.13~15）0、1.0、2.0、4.0、8.0、10mL，置于一组已加入5ml铝基体溶液（2.3.9）和5ml盐酸溶液（2.3.6）的100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

按照实验优化的最佳条件，选择合适的分析线进行测定，以Ce、La、Sc的浓度为横坐标，谱线强度为纵坐标，进行标准曲线的绘制。

2.7 分析结果的计算

按公式（1）分别计算铈、镧、钪元素的质量分数（%）：

………………………（1）

式中：

*c* —被测元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

*c0*—空白试验溶液中被测元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

*V* —测定试液的体积，单位为毫升（mL）。

*m0*—试料的质量，单位为克（g）。

2.8 精密度

2.8.1重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果绝对值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表2数据采用线性内插法求得：

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 重复性限/% |
| 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0010 | 0.0003 |
| 0.0050 | 0.0006 |
| 0.020 | 0.0015 |
| 0.050 | 0.004 |
| 0.10 | 0.015 |
| 0.50 | 0.05 |

2.8.2允许差

实验室分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 允许差/% |
| 0.0002～0.001 | 0.0001 |
| 0.001～0.01 | 0.0005 |
| 0.010～0.10 | 0.001 |
| 0.10～0.50 | 0.050 |

2.9质量保证与控制

分析时，用标准样品或控制样品进行校核，或每月至少用标准样品或控制样品校核一次。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

2.10试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

——试样；

——使用的标准（包括发布和出版年号）；

——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。

**三 标准的水平分析（采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）、国际、国外同类标准水平的对比分析）**

本次制定的GB/T 20975.27 《铝及铝合金化学分析方法 镧、铈、钪含量的测定》是对GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列标准的进一步完善，既反应了当今国内铝及铝合金化学成分分析的实际发展情况，又吸纳了国外标准中的先进理念和技术，有一定的前瞻性和创新性，与其他国家标准、行业标准、企业协议等互为补充、衔接配套，已达到国际领先水平。

**四 与现行的法规 、标准的关系**

本标准的制定与现行标准没有冲突，且符合我国目前法律、法规的规定。

**五 重大分歧意见的处理和依据**

无。

**六 标准作为强制性或推荐性的建议和废止现行有关标准的建议**

建议推荐本部分为铝及铝合金中镧、铈、钪含量测定的国家标准。

由于该标准为首次制定，没有可以废止的相关标准。

**七 预期效果**

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》是铝及铝合金化学成分检测的仲裁标准，是国内镁及镁合金行业基础标准之一，也是目前世界上检测项目较全、技术水平较高的分析方法标准。随着中国金属铝工业的发展，新技术、新工艺的应用，新产品的开发，铝及铝合金的品种也随之增多，所以就必须有更加科学、准确、快速、更加适用的分析、检测方法的标准进行技术支撑，以满足各种产品化学成分分析、检测。

本部分颁布执行后，有利于生产、贸易采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，能够满足中国金属铝工业的实际使用和未来发展的需求，为中国铝业的发展提供了基础性的技术支撑。

**八 致谢**

本标准在起草过程中，得到了全国有色轻金属标准化技术委员会和其他相关单位的支持、指导与帮助，在此表示感谢！

 《铝及铝合金化学分析方法 镧、铈、钪含量的测定》标准编制组

 2016.5