铝及铝合金化学分析方法

第18部分：铬含量的测定

萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法

　编制说明

一、 工作简况

1、任务来源及计划要求

根据国标委《国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合〔2017〕128号）文件精神，《铝及铝合金化学分析方法 第18部分：铬含量的测定 萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省工业分析检测中心负责,项目计划编号为20173517-T-592，完成时间为2019年。

2018年3月14日～3月16日，全国有色金属标准化技术委员会于云南省昆明市组织召开有色金属标准工作会议，会议对国家标准《铝及铝合金化学分析方法 第18部分：铬含量的测定 萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法》进行任务落实，由广东省工业分析检测中心负责起草，参与起草单位有长沙矿冶，贵州测试院，国家再生有色金属。

2、调研和分析工作的情况

在当前国家“一带一路”、“中国制造2025”、国际产能和装备制造合作等战略发展形势下，随着国内外铁路、航空、电力和核发展等有力推动，促使轻量化结构材料---铝合金的需求量不断增长。随着铝工业的不断发展，产品质量的提高，用户需求的要求水平提高，出现了许多新增的铝合金牌号广泛应用于航空航天、国防军事装备领域及汽车等民用产品中。

现有的铝化学分析方法标准系列中铬含量的测定方法于2008年颁布，已使用11年，在标准使用过程中通过对各使用方的调研反馈，标准方法有的部分需要进行修订，根据国标委《国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合〔2017〕128号）文件精神，广东省工业分析检测中心对该标准进行了修订。

3、起草单位情况

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

4、主要工作过程

根据任务落实会议精神，我中心成立《铝及铝合金化学分析方法》起草课题小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线，完成相应的方法研究工作，完成标准相关工作。

（1）2018年3月14日～3月16日在云南省昆明市组织召开有色金属标准工作会议。对《铝及铝合金化学分析方法 第18部分：铬含量的测定 萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法》标准进行了任务落实，批准了由广东省工业分析检测中心负责修订，长沙矿冶，贵州测试院，国家再生有色金属3家单位参与修订，并确定了该标准的完成时间节点。

编制组对铝企业、用户进行了调研，征求对《铝及铝合金化学分析方法 第18部分：铬含量的测定 萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法》的意见，广泛收集国内外关于铝及铝合金中铬含量的测定技术资料，进行汇总整理，经过认真分析、研究和讨论，于2019年4月形成标准草案稿。草案稿形成后及时发送相关生产企业、用户和科研机构征求意见，相关专家对本标准的草案稿提出了宝贵意见和建议，标准编制小组对所有反馈的意见和建议讨论后进行了修改完善，形成了讨论稿。

（2）2019年1月9日～10日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《铝及铝合金化学分析方法》系列标准工作会议，就标准存在的问题及后续工作进行了充分的讨论。

（3）会后，根据会议精神，对讨论稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了征求意见稿，并发送到相关生产企业、用户和科研机构征集意见。

二、标准的编制原则

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国铝及铝合金产品实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

# 三、确定标准主要内容的依据

分光光度法法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前被国内外实验室广泛采用。广东省工业分析检测中心在标准使用11年的过程中通过对各使用方的调研反馈，现对标准进行了进行修订。

1、铝基体的使用。

根据GB/T 20975.18-2008方法一对试样进行测定，一份按标准要求加入铝基体溶液，一份不加入铝基体溶液。结果见表1。

表1 铝基体加入量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铝基体加入量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| GB/T 20975.18-2008方法一按标准要求加入铝基体溶液 | 0.00036 | 0.0045 | 0.080 | 0.35 | 0.57 |
| 0 | 0.00034 | 0.0045 | 0.083 | 0.36 | 0.57 |

由表1可见，铝基体溶液是否加入对结果无影响，本方法选择不加入铝基体溶液。

2、4-甲基-2-戊酮的选择。

根据GB/T 20975.18-2008方法一中，4-甲基-2-戊酮按下述方法提纯：于1000 mL分液漏斗中，移入250 mL预先冷却至5℃~10℃的4-甲基-2-戊酮[CH3COCH2CH（CH3）2]，并加入250 mL冷却至同一温度的盐酸，用力摇动1 min；然后静置分层，弃去水相。将4-甲基-2-戊酮收集于适宜的容器中，此试剂应冷却使用。

现根据实验方法分别加入提纯和未经提纯的4-甲基-2-戊酮进行测定，考察4-甲基-2-戊酮的情况。结果见表2。

表2 4-甲基-2-戊酮的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4-甲基-2-戊酮 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 提纯 | 0.00037 | 0.0047 | 0.082 | 0.36 | 0.56 |
| 未提纯 | 0.00036 | 0.0046 | 0.082 | 0.37 | 0.57 |

由表2可见，4-甲基-2-戊酮提纯和未提纯结果一致，本方法选择不提纯。

3、试剂温度的选择。

根据GB/T 20975.18-2008方法一中盐酸（1+1）、盐酸（1+24）、4-甲基-2-戊酮均冷却后使用。本方法对比了用冷却试剂和常温试剂按试验方法对试样进行测定。结果见表3。

表3 试剂温度的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试剂 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 冷却 | 0.00034 | 0.0045 | 0.083 | 0.37 | 0.58 |
| 常温 | 0.00035 | 0.0046 | 0.083 | 0.37 | 0.58 |

由表3可见，采用冷却试剂和常温试剂结果一致，本方法选择常温试剂。

4 铬标准溶液的配制

根据GB/T20975.18-2008中铬标准贮存溶液：称取0.5666g预先在140℃烘干并于干燥器中冷却的基准重铬酸钾，置于400 mL烧杯中，加入100 mL水溶解。加入10 mL盐酸和25 mL乙醇[95%（体积分数）]，加热煮沸并浓缩溶液至10 mL~20 mL。加入10 mL硫酸和5 mL硝酸。将溶液加热至刚有三氧化硫白烟冒出后，取下冷却。用水吹洗杯壁，摇匀后继续加热至毛三氧化硫白烟，取下冷却。用水溶解并加热至溶液清晰为止，冷却。将溶液移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含0.20 mg铬。铬标准溶液：移取50.00 mL铬标准贮存溶液至500 mL容量瓶内，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20.00 μg铬。铬标准溶液：移取50.00 mL铬标准溶液至500 mL容量瓶内，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含2.00 μg铬。

在本方法中，铬标准贮存溶液：称取0.5666 g预先在140℃下烘干2h并于干燥器中冷却的重铬酸钾（基准试剂），用水溶解并移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200μg铬。铬标准溶液：移取50.00 mL铬标准贮存溶液至500 mL容量瓶内，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20μg铬。铬标准溶液：移取50.00 mL铬标准溶液至500 mL容量瓶内，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含2 μg铬。

按试验方法绘制工作曲线，二者工作曲线一致。故本方法选择直接溶解预先在140℃烘干并于干燥器中冷却的基准重铬酸钾配置铬标准贮存溶液。

5 共存元素的影响。

根据GB/T 3190-2008和GB/T8733-2016中对铬含量有要求的牌号的化学成分含量，各杂质元素的最高含量为：Si%=13.5%，Fe%=1.70%，Cu%=5.20%，Mn%=1.50%，Ni%=2.30% ，Zn%=9.00%， V%=0.10%，Ti%=0.25%，Zr%=0.25%，Ga%=0.30%，B%=0.06%，Bi%=0.70%，Sn%=0.40%，Sc%=0.50%，Be%=0.07%，Pb%=0.20%，Na%=0.003%，Sr%=0.035%。移取一定量的铬标准溶液并加入相应的杂质最大量，按试验方法进行测定。测定结果见表4。

表4 主要杂质元素影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铬量（μg） | 主要元素加入量 | 测得铬量（μg） |
| 1.00 | Al 1g Si 140 mg Fe 20 mg Cu 60 mg Mn 15 mg Ni 25 mg Zn 90 mg V 1 mg Ti 3 mg Zr 3 mg  Ga 3 mg B 600 μg Bi 7 mg Sn 4 mg Sc 5 mg  Be 700 μg Pb 2 mg Na 30 μg Sr 350 μg | 0.82 |
| 1.00 | Al 1g Si 140 mg Fe 20 mg Cu 60 mg Mn 15 mg Ni 25 mg Zn 90 mg V 1 mg Ti 3 mg Zr 3 mg  Ga 3 mg B 600 μg Bi 7 mg Sn 4 mg Sc 5 mg  Be 700 μg Pb 2 mg Na 30 μg Sr 350 μg | 0.93 |
| 600 | Al 100 mg Si 15 mg Fe 2 mg Cu 6 mg  Mn 1.5 mg Ni 2.5 mg Zn 9 mg V 0.1 mg  Ti 0.3 mg Zr 0.3 mg Ga 0.3 mg B 60 μg  Bi 0.7 mg Sn 0.4 mg Sc 0.5 mg Be 70 μg  Pb 0.2 mg Na 3 μg Sr 35 μg | 592 |
| 600 | Al 100 mg Si 15 mg Fe 2 mg Cu 6 mg  Mn 1.5 mg Ni 2.5 mg Zn 9 mg V 0.1 mg  Ti 0.3 mg Zr 0.3 mg Ga 0.3 mg B 60 μg  Bi 0.7 mg Sn 0.4 mg Sc 0.5 mg Be 70 μg  Pb 0.2 mg Na 3 μg Sr 35 μg | 608 |

由表5可见，共存离子对铬含量的测定无影响。

7 方法准确性

称取试料，采用拟定的分析方法对试样进行11次独立地测定。测定结果见表5。

表5试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入铬量 /μg | 测定结果(%) |
| 1# | 0.00 | 0.00036 0.00036 0.00035 0.00035 0.00036 0.00033 0.00032  0.00034 0.00035 0.00034 0.00036 |
| 2# | 0.00 | 0.0044 0.0047 0.0046 0.0045 0.0043 0.0046 0.0046 0.0043  0.0044 0.0043 0.0046 |
| 3# | 0.00 | 0.080 0.082 0.085 0.082 0.084 0.083 0.084 0.084 0.081  0.080 0.080 |
| 4# | 0.00 | 0.38 0.36 0.37 0.36 0.36 0.37 0.37 0.38 0.36 0.37 0.36 |
| 4# | 200.00 | 0.56 0.56 0.58 0.57 0.57 0.56 0.57 0.57 0.56 0.58 0.58 |

采用格拉布斯检验方法，对表5数据进行异常值情况分析，结果见表6。，（其中，*X1*为最小值，*Xn*为最大值）。

表6 不同铬含量分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | /% | 标准偏差(S) /% | 相对标准差(RSD) /% | G1 | Gn | 舍弃界限值n=11，a=0.05 | 结论 |
| 1# | 0.00035 | 0.00001 | 2.86 | 2.000 | 1.000 | 2.234 | 无异常值 |
| 2# | 0.0045 | 0.00015 | 3.33 | 1.333 | 1.333 | 2.234 | 无异常值 |
| 3# | 0.082 | 0.0018 | 2.20 | 1.111 | 1.667 | 2.234 | 无异常值 |
| 4# | 0.37 | 0.0079 | 2.14 | 1.266 | 1.266 | 2.234 | 无异常值 |
| 4#+200 μg铬量 | 0.57 | 0.0083 | 1.46 | 1.205 | 1.205 | 2.234 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法， n=11，a=0.05时舍弃界限为2.234。由表7数据可知，不同铬含量水平样品11次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

8 回收率试验

对1#、2#、3#、4#试样加入一定量的铬标准溶液，按试验方法（3.4.4）进行加标回收试验，考察方法的准确度，结果见表8。

表8 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 /g | 试样中铬含量/μg | 加入铬量/μg | 测得铬量/μg | 回收率/% |
| 1# | 1.0000 | 3.50 μg | 4.00 | 7.36 | 96.5 |
| 2# | 1.0000 | 45.00 | 20.00 | 65.76 | 103.8 |
| 50.00 | 94.22 | 98.4 |
| 3# | 0.2000 | 164.00 | 100.00 | 262.44 | 98.4 |
| 200.00 | 365.83 | 100.9 |
| 4# | 0.1000 | 370.00 | 200.00 | 571.25 | 100.6 |

从表7和表8可以看出：对铬含量0.0001 %~0.60 %的试样，本方法的相对标准偏差在1.46 %~3.33 %之间，，回收率在96.5 %~103.8 %之间，该法精密度好，测定结果准确、可行。

10 精密度

按照国家标准GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求，新增了精密度要求。

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对4家单位的试验数据和验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，并通过线性拟合，得出不同含量的重复性限和再现性限。试验结果统计对比见表9。

表9试验结果对比，，

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 实验室 Cr% | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 广东省工业分析检测中心（起草） |  |  |  |  |
| 长沙矿冶 |  |  |  |  |
| 贵州测试院 |  |  |  |  |
| 国家再生有色金属 |  |  |  |  |

9 重复性限和再现性限

按照重复性和再现性的公式，计算出重复性限和再现性限，见表10。

表10 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| W Ag/% |  |  |  |  |  |  |
| r/% |  |  |  |  |  |  |
| R/% |  |  |  |  |  |  |

四、标准水平分析

本标准采用萃取分离-二苯基碳酰二肼光度法测定铬含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经查，本标准不涉及国内外专利，本标准涉及内容全面、条款详细、在制修订过程中吸纳了国内外相关新技术，该标准与其他国家、行业标准互为补充、衔接配套，整体达到国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所规定的内容，完全满足相关国家法律、法规和强制性国家标准要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

七、标准作为强制性或推荐性的建议

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

九、废止现行有关标准的建议

无

十、预期效果

标准制定了铝及铝合金中铬含量测定的分析方法。通过本标准的实施，将进一步规范铝及铝合金中铬含量测定的分析检验工作，保证检测精度。满足铝及铝合金产业的实际使用和未来发展的需求，对产品质量控制和公平贸易方面产生重要影响。

《铝及铝合金化学分析方法 第18部分：铬含量的测定》标准编制组

2019-05-30