**铝及铝合金化学分析方法**

 **第6部分：镉含量的测定**

编制说明

(审定稿)

《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》编制组

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司

2019年9月

铝及铝合金化学分析方法

第6部分：镉含量的测定

审定稿编制说明

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

2015年全国有色金属标准化技术委员会年会会议精神（2015年11月）和2016年8月在河北省邯郸市召开的全国有色金属标准化技术委员会会议精神，确定将GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》和YS/T 807《铝中间合金化学分析方法》等标准进行整合，补充完善GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系。2016年11月全国有色金属标准化技术委员会会议精神，明确了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系中涵盖的测定元素及制修订项目原则。

根据全国有色金属标准化技术委员会于2018年3月在云南省昆明市召开了《铝及铝合金化学分析方法》国家标准任务落实会，来自云南冶金研究院、广东省工业分析测试中心、贵州测试院、东北轻合金有限公司等30余家的50名代表对GB/T20975.6—201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》进行了讨论，并进行了制修订任务落实，会上确定了《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》的起草基本思路。根据会议讨论安排，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》，该标准中包括2个方法，方法一：火焰原子吸收光谱法和方法二：Na2EDTA滴定法。方法一：火焰原子吸收光谱法，测定范围：0.01%～0.60%，分别由国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心、北京有色金属与稀土应用研究所、中铝材料应用研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、昆明冶金研究院、华南理工大学、中铝洛阳铜业有限公司、江苏北矿金属循环利用科技有限公司进行验证;方法二：Na2EDTA滴定法，测定范围：4.00% ～11.00%。由国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心、中铝洛阳铜业有限公司、北京有色金属与稀土应用研究所、有研亿金新材料有限公司、中铝材料应用研究院有限公司、西北有色院、山东南山铝业股份有限公司进行验证。

全国有色金属标准化技术委员会2017年下达标准制（修）定计划（国标委综合〔2017〕128号），本标准项目计划编号为20173484-T-610，项目完成时间为2019年12月。

2 项目编制工作组单位简介

**2.1 国标（北京）检验认证有限公司**

国标（北京）检验认证有限公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

**2.2 国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心**

国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心（安徽）是国家质检总局批准在阜阳市产品质量监督检验所基础上成立的第三方法定检验机构，主要承担国家再生有色金属橡塑材料质量检验、有关标准的试验验证及制（修）订、检测技术研究开发等工作。中心已通过国家认监委和认可委组织的计量认证、审查认可和实验室认可“三合一”现场评审并获得授权，具有较成熟的技术能力和质量管理体系。现可开展再生有色金属、再生塑料、再生橡胶、再生纤维四大类22个产品176个项目的检验检测，达到国家质检中心的B级水平。中心拥有扫描电镜/能谱仪、波长色散X荧光光谱、直读光谱、红外光谱、热重分析仪、差热分析仪、凝胶色谱、原子吸收、材料试验机等一批国内外先进大中型设备，拥有两个国内外先进恒温恒湿实验室，主要设备达到国内先进水平，关键设备达到国际先进水平。中心现承担多项省部级、地市级科研项目，获得多项国家专利，主导和参与制定各级地方标准和行业标准多项，具有较强的科研能力。

**2.3有色金属技术经济研究院**

有色金属技术经济研究院是我国有色金属行业的标准研究权威单位。馆藏有齐全的镁材国际、国外先进标准和先进工艺资料，有齐全的镁合金国际国外锻件的先进标准与我国镁合金锻件标准的对比资料。本单位积极参加各项编制工作，积极配合主编单位分配各项标准任务，协调各成员单位之间的关系，指导编制组正确采用国际、国外先进标准，为本标准的科学性、先进性把关和提供了充分的标准依据和相关资料，在编制组中贡献巨大。

**2.4北京有色金属与稀土应用研究所**

北京有色金属与稀土应用研究所始建于1963年，2000年转制为全民所有制企业。研究所坚持自主创新，形成了稀贵金属功能材料与焊接材料、铝合金功能材料与焊接材料、其他有色金属材料研发生产体系。产品广泛应用于航空航天、电子信息、电力机械、兵器、环保、交通等国民经济主要行业和国家重点项目。为我国国防工业的发展做出了重要贡献，尤其在神舟系列飞船、嫦娥一期、嫦娥二期等发射任务中，作为运载火箭和卫星的重要基础材料供应单位，为国家的航天事业作出了突出贡献。研究所建立了理化检测分析平台拥有先进分析检测仪器，如质谱仪、原子吸收光谱仪、电感耦合等离子发射光谱仪、水浸超声扫描探伤仪、扫描电镜、显微硬度仪、热导率仪、热膨胀仪、热重天平等高端检测仪器50余台套。依托研究所建立了北京有色金属与稀土应用研究所理化中心（北京市冶金产品质量监督检验站）通过了中国合格评定国家认可委员会实验室认可和北京市检验检测机构资质认定，主要从事铝合金、铜合金、贵金属、钢铁、锡合金等6大类110种产品的检验检测和相关检测的技术支持服务。

**2.5中铝材料应用研究院有限公司**

 中铝材料应用研究院有限公司成立于 2017 年 3 月，为中国铝业集团有限公司全资子公司。前身为中铝科学技术研究院，是中铝集团按照中组部和国务院国资委要求入驻北京未来科学城的 15 家央企科研单位之一。本部设有“五部四所两中心”，四个科研所，两个专项中心。下设苏州分公司、中铝广州有色金属应用研究院。2018 年 1 月合资成立浙江中铝汽车轻量化科技有限公司。拥有以钣金成形试验机、双向拉伸试验机、滚边机器人等设备为代表的材料制备、热处理、形变加工、机械加工到冲压/拉弯/液压成形、焊接、表面处理工艺各类试验设备以及以 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、板材成形试验机、辉光光谱仪为代表的化学分析、力学性能分析、物理性能分析、金相分析以及微束分析各类检测仪器共计168台（套）。试验检验中心和苏州分析测试中心为国家CNAS认可机构，具备开展有色金属材料研究和应用技术开发的基本硬件条件。

**2.6昆明冶金研究院**

 昆明冶金研究院是云南冶金集团股份有限公司技术中心的核心研发机构，是云南省选冶新技术重点实验室、国家博士后科研工作站、国家科技部国际合作基地的依托单位，同时也是云南省湿法冶金工程技术研究中心、云南省铝电解节能减排工程技术研究中心、云南省铅冶金工程技术研究中心、云南省锰系列产品工程技术研究中心及云南省多晶硅产业化关键技术工程研究中心的主要依托单位，拥有云南省锗铜系列高新技术产品的技术开发创新团队、云南省铝电解冶金新技术创新团队、云南省加压湿法冶金技术应用研究创新团队、昆明市低成本多晶硅技术创新团队和昆明市铜及铜产品开发科技创新团队。分析测试研究部研究开发的分析方法汇编成方法集共23部，具有优良的科研传统和较强的研究能力；配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICCU-AES、ICCU-MS、GD-MS（辉光放电质谱）、X射线荧光光谱仪、X射线衍射仪、MLA（矿物解离度定量测定仪）、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。

**2.7 中铝洛阳铜业有限公司**

中铝洛阳铜业有限公司是我国综合实力最强的有色金属加工企业，是国家特大型骨干企业和有色金属材料出口基地，建有国家级的技术中心。中铝洛阳铜业有限公司检测中心是承担理化检测、计量检定和环境监测业务的专业检测机构，是国内较早通过国家认可的实验室。中国有色金属工业重金属加工材质检站是国内唯一一家从事重有色金属加工材检测的第三方实验室 ，挂靠在中铝洛阳铜业有限公司检测中心。主要从事有色金属材料及矿冶产品的化学成分、组织结构、力学性能、物理性能、无损探伤等检测和试验研究。实验室设有生产技术科、商质检办公室、设备科、综合办公室、化学分析室、光谱分析室、金属物理室、力学性能室和试样制备室。实验室主持或参与了《铜及铜合金化学分析方法》、《铜及铜合金室温拉伸试验方法》等多项国家标准检验方法的起草和验证工作，是国家工业与信息化产业部认可的有色金属标准样品研制单位。出版发行了《铜及铜合金金相图谱》等多本专著。

**2.8 有研亿金新材料有限公司**

有研亿金新材料有限公司（以下简称“有研亿金”）成立于2000年，现为北京有研科技集团有限公司控股公司有研新材料股份有限公司全资子公司。有研亿金主要研发、生产、销售微电子光电子用薄膜新材料、贵金属材料及制品，并开展稀有及贵金属材料信息咨询、技术服务和套期保值等业务。有研亿金是国内规模最大、门类最全、技术能力最强的高纯金属溅射靶材制造企业，也是国内唯一具备从超高纯原材料到溅射靶材、蒸发膜材垂直一体化研发和生产的产业化平台。有研亿金历年承担国家级、省部级科技开发项目近百项，获部级奖56项，国家专利81项，国家科技进步奖3项，国家发明奖9项，全国科学大会奖2项，国家科技进步奖特等奖子项奖1项。“十一五”、“十二五”期间，公司承担了国家02专项、国家国际重点合作项目、国家高技术产业化项目以及国家科技支撑项目，863项目等36项国家重点项目，为我国新材料产业的发展起到巨大支撑作用。测试中心作为有研亿金新材料有限公司的下属部门，是一个业务相对独立，不受公司各级行政部门制约的检测服务机构，在2018年9月通过CNAS认可。中心拥有各类检测设备18台套，涉及金属材料化学分析、金属材料机械性能及物理性能检测，认可涉及的检测能力包含17个检测对象，37个检测项目，可以开展金属材料的杂质含量、气体含量、微观组织形貌、金相组织分析、硬度及材料取向方面的检测业务，检测设备齐全，具备了按照国际认可准则开展检测服务的技术能力。

**2.9西安汉唐分析检测有限公司**

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材和铝及铝合金生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会(CMA)、中国合格评定国家认可委员会(CNAS)和国防科技工业实验室认可委员会(DILAC)认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

**2.10 山东南山铝业股份有限公司**

山东南山铝业股份有限公司形成了从能源-热电-氧化铝-电解铝-铝型材、熔铸-热轧-冷轧-箔轧的完整铝加工产业链，成为世界唯一一家短距离内拥有完整产业链的铝加工企业。 南山铝业中心实验室承担山东南山铝业股份有限公司氧化铝、氢氧化铝、铝及铝合金、高精度铝板带箔制品、铝型材、碳素制品、铝土矿、石灰石等产品、原材料的质量检测工作及水、大气、噪声等环境条件的监测。实验室作为氧化铝和铝锭生产控制过程及生产用原材料质量检测的专门机构。

**2.11北矿检测技术有限公司**

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

**2.12东北轻合金有限责任公司**

东北轻合金有限责任公司隶属于中国铝业公司，始建于1956年，是新中国第一个铝镁合金加工企业，是我国飞机、火箭、导弹、卫星、宇宙飞船等航空航天铝材保障基地，舰船、装甲车辆等军工产品保障基地，中国铝材出口加工基地之一。拥有各类铝及铝合金加工设备5700多台（套），生产的品种有：铝及铝合金管材、板材、带材、铝箔、型材、棒材、线材、粉材、锻件和深加工制品等。

东轻公司在标准起草方面有着非常丰富的经验，累计主起草或修订标准150余项，标准涵盖了国家标准、国家军用标准及行业标准等，起草的标准覆盖了整个铝加工行业。东轻公司积极参加各项编制工作，积极配合主编单位分配各项标准任务，协调各成员单位之间的关系，在编制组中起到重要作用。

3 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

3.1 调研

调研工作是从铝合金的生产企业和用户两个方面进行的，标准编制小组征集关于铝及铝合金中镉的测定要求和测定范围，通过调研确定该标准中包括2个方法，方法一：火焰原子吸收光谱法，测定范围：0.01%～0.60%；方法二：Na2EDTA滴定法，测定范围：4.00% ～11.00%。

3.2征求意见

从项目申报开始，国标（北京）检验认证有限公司就组建了GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的教授级高工、高级工程师、工程师及硕士组成。2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在昆明市召开了任务落实会，根据会上的讨论，形成征求意见稿，之后广泛征求相关单位意见，再根据各单位意见形成预审稿。

3.3 讨论会

2017年12月国标（北京）检验认证有限公司组织召开专题会议，对本公司负责制修订的GB/T 20975系列部分进行了讨论，对各个标准测定范围、方法提要、测定步骤、精密度等部分进行了详细的论证，基本达成了统一。

2018年7月全国有色金属标准化技术委员会在内蒙古自治区省霍林郭勒市召开了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中GB/T 20975.28、GB/T 20975.29、GB/T 20975.30、20975.31等4个部分的审定会议，同时对其余部分进行了讨论。

2019年1月，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GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》讨论会议，对各个部分的测定范围、适用范围及制修订过程进行了再次讨论，根据国家标准制修订要求再次确定了制修订原则。

2019年1月，全国有色金属标准化技术委员会在云南省大理市召开了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》预审会议，对各个部分的测定范围、适用范围及制修订过程进行了再次讨论，根据国家标准制修订要求再次确定了制修订原则。

3.3 主要工作过程

2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在云南省昆明市召开了GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》起草第一次工作会议，会上增加了方法二：Na2EDTA滴定法，确定该方法中镉的测定范围为4.0%～11.0%。

我们在总结过去工作经验的基础上，认真地进行了条件试验，对样品溶解方法、基体分离、共存离子分离方法进行了试验，对方法进行了样品分析，在此基础上我们编制完成了《实验报告》，并进行了充实完善。

2019年2月，项目组编制了GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》的讨论稿、研究报告和征求意见稿，通过发函征求了相关单位对研究报告提出意见和建议，单位包括由国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心、中铝材料应用研究院有限公司、北京有色金属与稀土应用研究所、中铝洛阳铜业有限公司、西北有色金属研究院、昆明冶金研究院、华南理工大学、江苏北矿金属循环利用科技有限公司、有研亿金新材料有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、山东南山铝业股份有限公司等。

2019年2月-6月，参与单位对标准进行复验和复核验证。参与单位对征求意见稿和试验报告提出了一些中肯的意见和建议。截止2019年6月，起草项目组汇总上述意见和建议，对征求意见稿进行了修改，形成了预审稿。

2019年8月，根据预审会上与会专家对标准提出的问题进行修改完善形成了审定稿。

二、 标准编制原则

从该标准起草项目申报开始，国标（北京）检验认证有限公司就组建了GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》起草项目组，撰写开题报告，落实项目组长及参与组员的起草任务，确定标准编审原则如下：

1）以满足我国铝行业的实际生产和使用的需要为原则，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）GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》和有色加工产品标准和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

三、确定标准主要内容的依据

方法一：火焰原子吸收光谱法

通过大量的条件试验确定了《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法》中测定范围的选择、称样量的选择、共存离子的影响等内容，通过铝合金标准样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简便、准确度较好等优点。具体工作内容如下：

1 检出限及特征质量浓度

在给定的仪器工作条件下，配制铝基体浓度为5mg/mL及镉质量浓度为0.50µg/mL标准溶液，连续测定11次，按以下公式计算检出限。



式中ρL－被测元素的检出限（μg/mL）；

SB－含基体的空白溶液吸光度的标准偏差(n=11)；

ρA－被测元素标准溶液的质量浓度（μg/mL）；

xA－被测元素标准溶液吸光度的平均值(n=11)与含基体的空白溶液吸光度的平均值(n=11)的差值。

经计算当铝基体浓度为5mg/mL时，此时镉元素的检出限为0.0014µg/mL。能够满足分析要求。

2 溶解方法

由于铝及铝合金由基体铝和微量的杂质元素组成盐酸即可溶解，微量杂质，滴加少量硝酸或双氧水至试样溶解完全，故实验考察盐酸、硝酸或盐酸、双氧水两种方法的用量条件试验。选择样品6#进行溶样酸用量考察试验。分别称取0.5g样品，改变盐酸（3.4）、硝酸和双氧水用量，观察试样溶解情况。从表1可以看出：当盐酸用量分别为5.0mL和10.0 mL时，待剧烈反应后，后续低温加热试样溶解较慢；当盐酸用量不小于15.0 mL时，低温加热试样溶解迅速；但当盐酸用量为20.0 mL时，室温试样溶解剧烈易迸溅。最后滴加硝酸或双氧水至溶液清亮。除硝酸根需蒸小溶液体积，易蒸干；除尽双氧水只需加热至溶液冒大泡即可。考虑实验的安全性及可操作性，实验选择加入分别加入15.0 mL盐酸（3.4）、带剧烈反应停止后加入0.5 mL双氧水低温加热至溶解完全。

表1 不同溶解条件试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | HCl/mL | HNO3/mL | H2O2/mL | 实验现象 |
| 2# | 5.0 | — | — | 低温加热，反应缓慢  |
| 10.0 | — | — | 低温加热，反应缓慢 |
| 10.0 | 0.5 | — | 低温加热，反应迅速 |
| 10.0 | — | 0.5 | 低温加热，反应迅速 |
| 15.0 | 0.5 | — | 低温加热，反应迅速 |
| 15.0 | — | 0.5 | 低温加热，反应迅速 |
| 20.0 | — | — | 室温，反应剧烈易迸溅 |

3铝基体干扰试验

配制2.0 ug/mL镉标准溶液，分别含铝0、0.5、2.5、5.0 mg/mL，其他条件一致。考察铝基体对镉含量测定结果的影响，结果见表2。

表2 铝基体的影响

|  |  |
| --- | --- |
| Cd加入量μg/mL | 铝基体浓度/mg/mL |
| 0 | 0.5 | 2.5 | 5.0 |
| 2.0 | 测定值 | 2.005 | 1.973 | 1.846 | 1.657 |

由表5可知，结果表明当铝基体含量越高时对镉元素的测定有影响；本方法应采取集体匹配，以消除铝基体对测定的影响。

4其他共存元素的干扰试验

 根据GB/T 1197-2017《重熔用铝锭》 、GB/T 3190-2008《变形铝及铝合金化学成分》 、GB/T 8733-2016《铸造铝合金锭》 、GB/T 27677-2017《铝中间合金》 、YS/T 282-2000《铝中间合金锭》等5个成分标准，确定了主要共存元素的种类和含量。主要共存元素如表3所示。我们主要考虑基体铝和其他共存元素的干扰及消除试验。

表3 共存元素含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量/% | 元素 | 含量/% |
| Fe | 0.3 | V | 0.05 |
| Si | 0.2 | Cr | 0.05 |
| Mn | 0.05 | Cu | 0.05 |
| Ni | 0.05 | Ti | 0.05 |
| B | 0.05 |  |  |

根据铝及铝合金中中可能存在的杂质元素的最高含量，配制2.0 ug/mL镉标准溶液，按上述浓度加入共存元素，其他条件不变，结果见表4。

表4 共存元素的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 待测元素Cdμg/mL | 测定值μg/mL |
| 0.5 | 0.0503 | 0.0492 | 0.496 | 0.502 | 0.504 | 0.502 | 0.494 | 0.508 | 0.506 |
| 2.0 | 0.206 | 0.193 | 0.195 | 0.206 | 0.204 | 0.195 | 0.198 | 0.207 | 0.204 |

由表6可知，结果表明当合金中上述金属元素含量不超过以上各值时，对镉元素的测定基本无影响。

5工作曲线线性考察

5.1适用于质量分数0.01%～0.05%镉含量的工作曲线1

按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于0.7。工作曲线1见图1。测定数据见表5。

图1 工作曲线1

表5 工作曲线实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镉标（ug/ml） | 0 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 |
| 吸光度（A） | 0.0049 | 0.0534 | 0.0995 | 0.143 | 0.186 | 0.229 |
| 工作曲线线性 | y=0.0892x+0.0077, R2=0.9994，此时比值为0.89〉0.7，符合要求 |

5.2适用于质量分数>0.05%～0.2%镉含量工作曲线2

按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于0.7。工作曲线2见图2。测定数据见表6。

图2 工作曲线2

表6 工作曲线实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镉标（ug/ml） | 0 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |
| 吸光度（A） | 0.0008 | 0.0581 | 0.1212 | 0.184 | 0.235 | 0.288 |
| 工作曲线线性 | y=0.0579x+0.0015, R2=0.9995，此时比值为0.92〉0.7，符合要求 |

5.2适用于质量分数>0.2%～0.6%镉含量工作曲线3

按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于0.7。工作曲线3见图3。测定数据见表7。

图3 工作曲线2

表7 工作曲线实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镉标（ug/ml） | 0 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |
| 吸光度（A） | 0.002 | 0.0629 | 0.1247 | 0.190 | 0.251 | 0.305 |
| 工作曲线线性 | y=0.0614x+0.0027, R2=0.9994，此时比值为0.89〉0.7，符合要求 |

6方法精密度试验

分别对不同镉量的铝合金样品1#～5#共5个分别进行了9次独立实验，结果见表8。

表8 精密度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  样品编号测定值（%） | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0196 | 0.0414 | 0.0865 | 0.171 | 0.468 |
| 2 | 0.0190 | 0.0422 | 0.0832 | 0.172 | 0.455 |
| 3 | 0.0194 | 0.0430 | 0.0846 | 0.166 | 0.449 |
| 4 | 0.0193 | 0.0413 | 0.0867 | 0.167 | 0.460 |
| 5 | 0.0205 | 0.0409 | 0.0859 | 0.171 | 0.458 |
| 6 | 0.0198 | 0.0415 | 0.0866 | 0.173 | 0.457 |
| 7 | 0.0194 | 0.0420 | 0.0843 | 0.172 | 0.462 |
| 8 | 0.0190 | 0.0407 | 0.0852 | 0.169 | 0.442 |
| 9 | 0.0206 | 0.0430 | 0.0861 | 0.168 | 0.451 |
| 平均值/% | 0.0196 | 0.0418 | 0.0855 | 0.170 | 0.454 |
| RSD/% | 2.98 | 2.00 | 1.52 | 1.47 | 1.30 |

**7**方法准确度实验

表9 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1g试料中镉含量/ug | 加入的镉含量/ ug | 测定溶液中镉质量（测定值）/ug/ | 回收率（%） |
| 1# | 196 | 100 | 293 | 97.0 |
| 196 | 200 | 389 | 96.5 |
| 2# | 418 | 200 | 62 | 103.0 |
| 418 | 400 | 811 | 98.3 |
| 3# | 855 | 800 | 1665 | 101.3 |
| 855 | 1500 | 2332 | 98.6 |
| 4# | 1700 | 1000 | 2677 | 97.7 |
| 1700 | 2000 | 3752 | 102.6 |
| 5# | 4540 | 1500 | 6055 | 101.0 |

按照试验方法对5个样品进行了加标回收实验，测定结果见表9。加标回收率96.5%-103.0%。

本方法采用原子吸收法测定铝及铝合金中的镉含量，测定范围：0.010 %~0.60 %。

2 各实验室实验数据表

表10 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 2 | 国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心 |
| 3 | 北京有色金属与稀土应用研究所 |
| 4 | 中铝材料应用研究院有限公司 |
| 5 | 西安汉唐分析检测有限公司 |
| 6 | 昆明冶金研究院 |
| 7 | 华南理工大学 |
| 8 | 中铝洛阳铜业有限公司 |
| 9 | 江苏北矿金属循环利用科技有限公司 |

表10 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.0196 | 0.0414 | 0.0865 | 0.171 | 0.468 |
| 0.0190 | 0.0422 | 0.0832 | 0.172 | 0.455 |
| 0.0194 | 0.0430 | 0.0846 | 0.166 | 0.449 |
| 0.0193 | 0.0413 | 0.0867 | 0.167 | 0.460 |
| 0.0205 | 0.0409 | 0.0859 | 0.171 | 0.458 |
| 0.0198 | 0.0415 | 0.0866 | 0.173 | 0.457 |
| 0.0194 | 0.0420 | 0.0843 | 0.172 | 0.462 |
| 0.0190 | 0.0407 | 0.0852 | 0.169 | 0.442 |
| 0.0206 | 0.0430 | 0.0861 | 0.168 | 0.451 |
|  |  |  |  |  |
| 2 | 0.0162 | 0.0414 | 0.0835 | 0.171 | 0.461 |
| 0.0159 | 0.0417 | 0.0838 | 0.172 | 0.473 |
| 0.0161 | 0.0415 | 0.0857 | 0.172 | 0.458 |
| 0.0160 | 0.0414 | 0.0822 | 0.169 | 0.461 |
| 0.0155 | 0.0413 | 0.0849 | 0.173 | 0.460 |
| 0.0159 | 0.0409 | 0.0834 | 0.168 | 0.455 |
| 0.0175 | 0.0415 | 0.0841 | 0.169 | 0.459 |
| 0.0168 | 0.0412 | 0.0845 | 0.167 | 0.465 |
| 0.0167 | 0.0413 | 0.0851 | 0.169 | 0.459 |
|  |  |  |  |  |
| 3 | 0.0199 | 0.0401 | 0.0842 | 0.173 | 0.451 |
| 0.0198 | 0.0405 | 0.0849 | 0.168 | 0.46 |
| 0.0196 | 0.0404 | 0.0847 | 0.172 | 0.453 |
| 0.0194 | 0.0409 | 0.0851 | 0.173 | 0.452 |
| 0.0199 | 0.0420 | 0.0857 | 0.170 | 0.464 |
| 0.0203 | 0.0415 | 0.0852 | 0.168 | 0.477 |
| 0.0197 | 0.0411 | 0.0836 | 0.167 | 0.458 |
| 0.0195 | 0.0422 | 0.0840 | 0.168 | 0.462 |
| 0.0199 | 0.0427 | 0.0839 | 0.171 | 0.461 |
|  |  |  |  |  |
| 4 | 0.0157 | 0.0417 | 0.0808 | 0.178 | 0.446 |
| 0.0155 | 0.0426 | 0.0786 | 0.177 | 0.447 |
| 0.0161 | 0.0427 | 0.0791 | 0.182 | 0.446 |
| 0.0151 | 0.0423 | 0.0791 | 0.182 | 0.447 |
| 0.0150 | 0.0422 | 0.0799 | 0.181 | 0.448 |
| 0.0151 | 0.0418 | 0.0801 | 0.173 | 0.444 |
| 0.0150 | 0.0416 | 0.0811 | 0.179 | 0.455 |
| 0.0153 | 0.0423 | 0.0802 | 0.175 | 0.453 |
| 0.0159 | 0.0420 | 0.0791 | 0.172 | 0.445 |
|  |  |  |  |  |
| 5 | 0.0197 | 0.0423 | 0.0867 | 0.1756 | 0.4513 |
| 0.0197 | 0.0417 | 0.0867 | 0.1735 | 0.452 |
| 0.0199 | 0.0421 | 0.0845 | 0.1776 | 0.4553 |
| 0.0201 | 0.0423 | 0.0871 | 0.1797 | 0.458 |
| 0.0197 | 0.0421 | 0.0864 | 0.1735 | 0.46 |
| 0.0199 | 0.0425 | 0.0873 | 0.1765 | 0.4593 |
| 0.0197 | 0.0427 | 0.0872 | 0.1776 | 0.45 |
| 0.0199 | 0.0423 | 0.0867 | 0.1797 | 0.4613 |
| 0.0201 | 0.0421 | 0.0864 | 0.1725 | 0.452 |
| 0.0201 | 0.0423 | 0.0865 | 0.1704 | 0.4533 |
| 0.0199 | 0.0427 | 0.0862 | 0.1776 | 0.4613 |
|  |  |  |  |  |
| 6 | 0.0202  | 0.0420  | 0.0833  | 0.165  | 0.446  |
| 0.0192  | 0.0422  | 0.0865  | 0.173  | 0.453  |
| 0.0193  | 0.0403  | 0.0855  | 0.166  | 0.467  |
| 0.0196  | 0.0414  | 0.0836  | 0.172  | 0.450  |
| 0.0205  | 0.0432  | 0.0845  | 0.168  | 0.453  |
| 0.0206  | 0.0422  | 0.0858  | 0.172  | 0.462  |
| 0.0198  | 0.0416  | 0.0867  | 0.176  | 0.461  |
| 0.0195  | 0.0409  | 0.0859  | 0.171  | 0.460  |
| 0.0190  | 0.0421  | 0.0864  | 0.169  | 0.450  |
|  |  |  |  |  |
| 7 | 0.0201 | 0.0425 | 0.0869 | 0.173 | 0.468 |
| 0.0190 | 0.0413 | 0.0851 | 0.176 | 0.451 |
| 0.0189 | 0.0412 | 0.0879 | 0.165 | 0.435 |
| 0.0212 | 0.0409 | 0.0845 | 0.163 | 0.445 |
| 0.0209 | 0.0403 | 0.0864 | 0.159 | 0.434 |
| 0.0183 | 0.0428 | 0.0838 | 0.172 | 0.461 |
| 0.0211 | 0.0416 | 0.0852 | 0.179 | 0.456 |
| 0.0206 | 0.0410 | 0.0834 | 0.162 | 0.437 |
| 0.0201 | 0.0431 | 0.0887 | 0.159 | 0.471 |
|  |  |  |  |  |
| 8 | 0.0202 | 0.0424 | 0.0848 | 0.168 | 0.460 |
| 0.0198 | 0.0421 | 0.0832 | 0.169 | 0.464 |
| 0.0204 | 0.0420 | 0.0858 | 0.173 | 0.456 |
| 0.0190 | 0.0423 | 0.0853 | 0.175 | 0.458 |
| 0.0198 | 0.0415 | 0.0867 | 0.175 | 0.452 |
| 0.0194 | 0.0422 | 0.0853 | 0.168 | 0.436 |
|  |  |  |  |  |
| 9 | 0.0148 | 0.0420 | 0.0806 | 0.175 | 0.470 |
| 0.0144 | 0.0424 | 0.0807 | 0.177 | 0.466 |
| 0.0148 | 0.0422 | 0.0810 | 0.176 | 0.468 |
| 0.0138 | 0.0415 | 0.0800 | 0.178 | 0.469 |
| 0.0154 | 0.0415 | 0.0802 | 0.176 | 0.465 |
| 0.0152 | 0.0417 | 0.0788 | 0.175 | 0.465 |
| 0.0155 | 0.0417 | 0.0812 | 0.175 | 0.465 |
| 0.0157 | 0.0418 | 0.0820 | 0.176 | 0.463 |
| 0.0154 | 0.0420 | 0.0809 | 0.178 | 0.459 |

表11 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.0196 | 0.0418 | 0.0855 | 0.170 | 0.454 |
| 2 | 0.0163 | 0.0414 | 0.0841 | 0.170 | 0.461 |
| 3 | 0.0198 | 0.0413 | 0.0846 | 0.170 | 0.460 |
| 4 | 0.0154 | 0.0421 | 0.0798 | 0.178 | 0.448 |
| 5 | 0.0199 | 0.0423 | 0.0865 | 0.1758 | 0.4558 |
| 6 | 0.0197  | 0.0418  | 0.0854  | 0.170  | 0.456  |
| 7 | 0.0200 | 0.0416 | 0.0858 | 0.168 | 0.451 |
| 8 | 0.0198 | 0.0421 | 0.0852 | 0.171 | 0.454 |
| 9 | 0.0150 | 0.0419 | 0.0806 | 0.176 | 0.466 |

表12 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 2.98 | 2.00 | 1.52 | 1.47 | 1.30 |
| 2 | 3.73 | 0.54 | 1.25 | 1.21 | 1.12 |
| 3 | 1.35 | 2.16 | 0.83 | 1.38 | 1.73 |
| 4 | 2.66 | 0.92 | 1.07 | 1.84 | 0.84 |
| 5 | 0.0166 | 0.0289 | 0.0756 | 0.3021 | 0.4295 |
| 6 | 2.911  | 2.014  | 1.480  | 2.072  | 1.527  |
| 7 | 5.30 | 2.29 | 2.12 | 4.49 | 3.13 |
| 8 | 2.03 | 0.53 | 0.93 | 1.75 | 1.52 |
| 9 | 4.07 | 0.74 | 1.10 | 0.68 | 0.71 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=5，p=8，科克伦检验5%临界值为0.391，1%临界值为0.463。本次实验n=5，按p=8时的临界值进行离群值的排除。按柯克伦检验统计量计算结果如表5。

表13 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Smax值 | 0.0011  | 0.0010  | 0.0018  | 0.0076  | 0.0141  |
| ∑S2 | 3.06×10-6 | 3.59×10-6 | 1.15×10-5 | 1.10×10-4 | 5.36×10-4 |
| C | 0.3649  | 0.2532  | 0.2909  | 0.5189  | 0.3709  |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | Y | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | Y | N |
| C临界 | 5%临界值为0. 391，1%临界值为0.463 |

柯克伦检验的结果，实验室7的水平4有离群值，剔除。

3.2 格拉布斯检验

表14 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0184 | 0.0418 | 0.0842 | 0.172 | 0.456 |
| 均值的标准差*s* | 0.0021 | 0.0003 | 0.0024 | 0.0035 | 0.0053 |
| 最大均值 | 0.0200 | 0.0423 | 0.0865 | 0.178 | 0.466 |
| 最小均值 | 0.0150 | 0.0413 | 0.0798 | 0.168 | 0.448 |
| Gmax | 0.760  | 1.417  | 1.004  | 1.577  | 1.733  |
| Gmin | 1.580  | 1.546  | 1.858  | 1.277  | 1.587  |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.221；上5%点时为2.032。 |

格拉布斯检验显示，无离群值。

4重复线限和再现线限

实验室数p=8时，

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 1.4701 | 3.3438 | 6.7339 | 12.268 | 36.512 |
| T2 | 0.0273 | 0.1398 | 0.5672 | 2.1205 | 16.6660 |
| T3 | 80 | 80 | 80 | 71 | 80 |
| T4 | 724 | 724 | 724 | 643 | 724 |
| T5 | 2.40×10-5 | 2.99×10-5 | 9.25×10-5 | 9.00×10-4 | 4.35×10-3 |
| Sr2 | 3.39×10-7 | 4.21×10-7 | 1.30×10-6 | 1.45×10-5 | 6.13×10-5 |
| SL2 | 2.98×10-4 | 7.78×10-6 | 3.67×10-4 | 7.32×10-4 | 1.82×10-3 |
| SR2 | 2.98×10-4 | 8.20×10-6 | 3.68×10-4 | 7.46×10-4 | 1.88×10-3 |

本标准方法的重复线限r和再现性限R见表15。

表15 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cd/% | 0.0196 | 0.0414 | 0.0865 | 0.171 | 0.468 |
| 重复性限r/% | 0.0020 | 0.0030 | 0.0040 | 0.020 | 0.030 |
| 再现性限R/% | 0.0030 | 0.0040 | 0.0050 | 0.030 | 0.040 |
| 注：重复性（г）为2.8×Sг，Sг为重复性标准差。 |

方法二：Na2EDTA滴定法

 查阅了相关资料，拟定了试验方案，通过大量的条件试验确定了《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定　Na2EDTA滴定法》中测定范围的选择、称样量的选择、共存离子的影响等内容，通过铝合金标准样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简便、准确度较好等优点。具体工作内容如下：

1溶解方法

由于铝及铝合金由基体铝和微量的杂质元素组成，铝为活泼金属，盐酸即可溶解，微量杂质，滴加少量硝酸或双氧水至试样溶解完全，故实验考察盐酸、硝酸和盐酸、双氧水两种方法的用量条件试验。选择样品2#进行溶样酸用量考察试验。分别称取1.0g样品，改变盐酸（1+1）、硝酸和双氧水用量，观察试样溶解情况。从表1可以看出：当盐酸用量分别为2.0mL和4.0 mL时，低温加热试样溶解较慢；当盐酸用量不小于6.0 mL时，低温加热试样溶解迅速；但当盐酸用量为10.0 mL时，室温，试样溶解剧烈易迸溅。最后滴加硝酸或双氧水至溶液清亮。而滴定中需将溶液中的氧化性酸除尽，避免破坏指示剂，影响终点判断。除尽硝酸根需蒸小溶液体积，易蒸干；除尽双氧水只需加热至溶液冒大泡即可。考虑实验的安全性及可操作性，实验选择加入分两次加入10.0 mL盐酸（1+1）、0.5 mL双氧水溶解试样。

表16不同溶解条件试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | HCl/mL | HNO3/mL | H2O2/mL | 实验现象 |
| 2# | 2.0 | — | — | 低温加热，反应缓慢  |
| 4.0 | — | — | 低温加热，反应缓慢 |
| 6.0 | 0.5 | — | 低温加热，反应迅速 |
| 6.0 | — | 0.5 | 低温加热，反应迅速 |
| 8.0 | 0.5 | — | 低温加热，反应迅速 |
| 8.0 | — | 0.5 | 低温加热，反应迅速 |
| 10.0 | — | — | 室温，反应剧烈易迸溅 |

2称样量

由于铝及铝合金产品标准中镉质量分数分别有5%和10%，此方法规定镉测定范围4-11%，当镉含量较低时，加大称样量大，样品不易溶解，分离基体费时，易包裹待测元素。选择样品1#和2#，对称样量在1.0～3.0g范围内进行试验。

表17 不同称样量对测定结果的比较

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 称样量/g | ω（Cd） % | RSD/% |
| 测定值1 | 测定值2 | 测定值3 | 测定值4 | 平均值 |
| 1#-Cd | 1.0 | 3.52 | 3.57 | 3.54 | 3.55 | 3.54 | 0.59 |
| 3.0 | 3.54 | 3.49 | 3.52 | 3.50 | 3.51 | 0.63 |
| 2#-Cd | 1.0 | 4.47 | 4.48 | 4.47 | 4.48 | 4.48 | 0.13 |
| 2.0 | 4.45 | 4.43 | 4.42 | 4.43 | 4.43 | 0.28 |

结果表明，样品量为1.0 g时，试样易溶解、杂质元素含量低易分离，稀释试液体积合适；样品量为2.0-3.0g时，试样溶解需反复补加盐酸、耗时较长，且后期分离杂质元素难。在保证方法的准确度的前提下，实验选择称样量为1.0 g，不同含量试样采取不同分取体积的方法进行实验。

3干扰元素对测定结果的影响

 根据GB/T 1197-2017《重熔用铝锭》 、GB/T 3190-2008《变形铝及铝合金化学成分》 、GB/T 8733-2016《铸造铝合金锭》 、GB/T 27677-2017《铝中间合金》 、YS/T 282-2000《铝中间合金锭》等5个成分标准，确定了主要共存元素的种类和含量。主要共存元素如表3所示。在pH5.5滴定条件下，铁、铝、铜与EDTA络合，干扰测定。由表所列各元素含量可知，在直接法滴定时，我们主要考虑铝、铁的干扰及消除试验。

表18 共存元素含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量/% | 元素 | 含量/% |
| Al | 余量 | B | 0.05 |
| Cd | 5-10.0 | V | 0.05 |
| Fe | 0.3 | Cr | 0.05 |
| Si | 0.2 | Cu | 0.05 |
| Mn | 0.05 | Ti | 0.05 |
| Ni | 0.05 | 其他合计 | 0.15 |

3.1铝、铁的干扰试验及影响消除

 (一)氢氧化钠先沉淀再溶解分离法

 铝作为基体含量较高，干扰EDTA滴定镉，根据铝具有两性性质，本试验采用饱和氢氧化钠先沉淀铝再加入过量饱和氢氧化钠溶解铝，将镉与铝进行分离。实际样品中铝的含量最高为95.0%，沉淀明显，本实验采用补加镉50mg，将滤液过滤至100mL容量瓶中，利用ICP-AES进行测定，研究了滤液中残留镉的情况。

 表19 镉的分离的情况

|  |
| --- |
| 残留镉量/mg |
| <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |

ICP-AES测定结果表明，滤液中没有检测到镉。说明氢氧化钠沉淀分离法可以将全部的镉分离。

 （二）氨水二次分离法

表20 铝的残留的情况

|  |
| --- |
| 残留铝量/% |
| 0.18 | 0.16 | 0.18 | 0.17 |

表21 铁的残留的情况

|  |
| --- |
| 残留铁量/% |
| <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |

试验证明，经过过量氢氧化钠的分离，铝有一定的残留，经过氨水二次沉淀分离后，铝、铁残留量很少（<0.2%），且可以满足本实验的要求。

本实验进一步研究了铝对镉的干扰。按基本试验方法进行，取镉标准溶液10.00mg，改变铝的加入量，试验结果见表7。

表22 铝干扰试验及影响消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铝加入量(mg) Cd10.00mg | 0 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.6 | 0.75 |
| 0 | 相当于0.1% | 相当于0.2% | 相当于0.3% | 相当于0.4% | 相当于0.5% |
| Cd测定值（mg） | 9.98 | 9.97 | 10.02 | 10.16 | 10.22 | 10.35 |
| 回收率（%） | 99.99 | 99.98 | 100.01 | 100.11 | 100.15 | 100.23 |
| 补加10ml三乙醇胺 |
|  | —— | —— | —— | 10.01 | 10.03 | 9.97 |
|  | —— | —— | —— | 100.01 | 100.02 | 99.98 |

由表22结果可知，0.2% 以内的铝对测定无影响。当铝≥0.2%，加10ml三乙醇胺掩蔽铝，效果满意。所以，试验采用两次分离铝的方案。

4滴定条件的选择

4.1六次甲基四胺用量对镉测定的影响

移取镉标准溶液10.00mg，按照实验步骤进行测定，根据六次甲基四胺的体积不同，结果见表23。

表23 六次甲基四胺体积对镉测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 六次甲基四胺体积/mL | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 镉测定值/mg | 10.00 | 9.96 | 9.95 | 10.03 |

由此可知，六次甲基四胺量5mL~20mL对镉的测定均无明显影响，实验选定体积为六次甲基四胺10mL。

4.2指示剂的用量对镉测定的影响

移取镉标准溶液10.00mg，按照实验步骤进行测定。通过改变指示剂的用量观察其指示终点的灵敏度。

表24 指示剂的用量对镉测定终点的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 指示剂用量/d | 5 | 10 | 15 |
| 终点颜色 | 亮黄色明显 | 橘黄色不易观察 | 橘黄色不易观察 |

 由表24结果可知，5滴指示剂指示终点明显、易观察。

**5**精密度试验

分别对不同镉量的铝合金样品进行了9次独立实验，结果见表10。（注：4#为合成样，准确移取15.00mL10mg/mL镉标准溶液与17.0mL50mg/mL铝标准溶液混合而成）

表25 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  样品名称测定值（%） | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 3.49 | 4.47 | 9.53 | 14.98 |
| 2 | 3.52 | 4.48 | 9.50 | 15.00 |
| 3 | 3.55 | 4.48 | 9.51 | 14.96 |
| 4 | 3.50 | 4.47 | 9.52 | 15.03 |
| 5 | 3.51 | 4.45 | 9.55 | 15.00 |
| 6 | 3.51 | 4.46 | 9.56 | 15.01 |
| 7 | 3.54 | 4.47 | 9.53 | 14.97 |
| 8 | 3.49 | 4.50 | 9.56 | 14.98 |
| 9 | 3.55 | 4.49 | 9.57 | 15.03 |
| 平均值/% | 3.52 | 4.47 | 9.54 | 15.00 |
| RSD/% | 0.68 | 0.34 | 0.26 | 0.17 |

**6**准确度实验

表26 加标回收率试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  样品名称测定值（%） | 2#+20mgCd | 2#+40mgCd | 2#+50mgCd |
| 1 | 6.46 | 8.47 | 9.47 |
| 2 | 6.43 | 8.49 | 9.50 |
| 3 | 6.47 | 8.48 | 9.46 |
| 4 | 6.47 | 8.47 | 9.45 |
| 5 | 6.48 | 8.46 | 9.45 |
| 6 | 6.44 | 8.48 | 9.48 |
| 7 | 6.45 | 8.50 | 9.45 |
| 8 | 6.49 | 8.46 | 9.49 |
| 9 | 6.45 | 8.47 | 9.47 |
| 平均值/% | 6.46 | 8.48 | 9.47 |
| 加标回收率/% | 99.5 | 100.2 | 100 |
| RSD/% | 0.30 | 0.16 | 0.19 |

7 验证结果

国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到9个数据，分析结果见表27。

表27 样品分析及结果对照

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  样品名称测定值（%） | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 3.48 | 4.40 | 9.59 | 14.90 |
| 2 | 3.54 | 4.51 | 9.45 | 15.03 |
| 3 | 3.51 | 4.46 | 9.42 | 14.90 |
| 4 | 3.52 | 4.49 | 9.51 | 15.05 |
| 5 | 3.52 | 4.41 | 9.59 | 15.01 |
| 6 | 3.57 | 4.43 | 9.58 | 15.01 |
| 7 | 3.50 | 4.50 | 9.57 | 14.98 |
| 8 | 3.56 | 4.50 | 9.56 | 14.98 |
| 9 | 3.48 | 4.42 | 9.55 | 15.06 |
| 平均值/% | 3.52 | 4.46 | 9.54 | 14.99 |
| RSD/% | 0.91 | 0.98 | 0.66 | 0.03 |

中铝材料应用研究院有限公司按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到6个数据，分析结果见表28。

表28 样品分析及结果对照

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称测定值（%） | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 3.53 | 4.49 | 9.51 | 15.03 |
| 2 | 3.51 | 4.44 | 9.54 | 14.92 |
| 3 | 3.55 | 4.42 | 9.55 | 15.04 |
| 4 | 3.49 | 4.47 | 9.59 | 15.05 |
| 5 | 3.53 | 4.48 | 9.50 | 14.98 |
| 6 | 3.51 | 4.40 | 9.49 | 15.01 |
| 7 | \ | \ | \ | 15.06 |
| 8 | \ | \ | \ | 14.97 |
| 9 | \ | \ | \ | 15.11 |
| 平均值/% | 3.52 | 4.45 | 9.53 | 15.02 |
| RSD/% | 0.60 | 0.80 | 0.39 | 0.35 |

北京有色金属与稀土应用研究所对实验数据进行验证，对不同含镉量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到6个数据，实验结果见表29。

表29 方法精密度

|  |  |
| --- | --- |
| 测定值 | 样品名称 |
| 1# | 2# | 3# | 4#（合成） |
| 1 | 3.56 | 4.71 | 9.61 | 15.07 |
| 2 | 3.58 | 4.70 | 9.44 | 15.11 |
| 3 | 3.50 | 4.59 | 9.58 | 15.01 |
| 4 | 3.48 | 4.57 | 9.70 | 15.07 |
| 5 | 3.79 | 4.68 | 9.68 | 15.16 |
| 6 | 3.71 | 4.91 | 9.60 | 15.03 |
| 7 | 3.62 | 4.80 | 9.41 | 14.95 |
| 8 | 3.59 | 4.70 | 9.40 | 14.98 |
| 9 | 3.91 | 4.87 | 9.69 | 14.81 |
| 平均值 | 3.64 | 4.72 | 9.57 | 15.02 |
| RSD/% | 2.87 | 1.90 | 1.27 | 0.70 |
| 备注：标红数据为参与RSD计算 |

有研亿金新材料有限公司按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到9个数据，分析结果见表30。

表30 样品分析结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值（%） | 平均值 | 标准偏差/% | 相对标准偏差/% |
| 1# | 3.51  | 3.54  | 3.55  | 3.50  | 3.53  | 3.54  | 3.55  | 3.51  | 3.52  | 3.53  | 0.017  | 0.50  |
| 2# | 4.45  | 4.42  | 4.43  | 4.41  | 4.45  | 4.42  | 4.41  | 4.44  | 4.43  | 4.43  | 0.014  | 0.33  |
| 3# | 9.57  | 9.56  | 9.55  | 9.53  | 9.54  | 9.56  | 9.53  | 9.54  | 9.53  | 9.52  | 0.014  | 0.15  |
| 4# | 15.03  | 15.01  | 14.98  | 14.99  | 15.02  | 15.04  | 15.03  | 15.01  | 15.00  | 15.01  | 0.019  | 0.12  |

西安汉唐分析检测有限公司按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到9个数据，分析结果见表31。

表31 样品分析结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称测定值（%） | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 3.46 | 4.45 | 9.52 | 14.86 |
| 2 | 3.40 | 4.46 | 9.46 | 15.01 |
| 3 | 3.46 | 4.43 | 9.39 | 14.92 |
| 4 | 3.52 | 4.42 | 9.43 | 14.93 |
| 5 | 3.47 | 4.38 | 9.46 | 15.03 |
| 6 | 3.46 | 4.49 | 9.36 | 14.83 |
| 7 | 3.43 | 4.46 | 9.37 | 15.09 |
| 8 | 3.45 | 4.42 | 9.31 | 14.86 |
| 9 | 3.43 | 4.53 | 9.42 | 14.92 |
| 平均值/% | 3.45 | 4.45 | 9.41 | 14.94 |
| RSD/% | 0.96 | 0.99 | 0.67 | 0.59 |

中铝洛阳铜业有限公司按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的3个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到6个数据，分析结果见表32。

表32 样品分析结果

|  |  |
| --- | --- |
| 试验人员 | 寇志磊 |
| 选用仪器型号 | BSA124S型电子天平 | 仪器国别 | 中国 |
| 样品测试日期 | 2019年5月15日~6月20日 |
| 测试环境条件 | 室温：19-25 ℃；湿度：40-60 % 。  |
| 水平样品 | 1# | 2# | 3# |
| 独立测定结果/% | 1 | 3.55 | 4.51 | 9.67 |
| 2 | 3.63 | 4.34 | 9.61 |
| 3 | 3.61 | 4.52 | 9.35 |
| 4 | 3.56 | 4.47 | 9.55 |
| 5 | 3.51 | 4.62 | 9.40 |
| 6 | 3.46 | 4.58 | 9.46 |
|  | 3.55 | 4.51 | 9.51 |
| SD | 0.063 | 0.098 | 0.124 |
| RSD | 1.77 | 2.16 | 1.31 |
| 试验过程中异常情况及对标准改进建议 | 无 |
| 验证结论 | 该方法精密度好，正确度高，操作简便。建议推荐该分析方法为国家标准。 |

山东南山铝业股份有限公司按照《试验报告》进行了复验，对不同含镉量的3个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到9个数据，分析结果见表33。

表33 样品分析结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 镉测定值(%) | RSD/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 平均值 |
| 1# | 3.52 | 3.50 | 3.53 | 3.49 | 3.50 | 3.52 | 3.53 | 3.54 | 3.48 | 3.51  | 0.58 |
| 2# | 4.45 | 4.47 | 4.49 | 4.44 | 4.45 | 4.43 | 4.48 | 4.44 | 4.43 | 4.45  | 0.49 |
| 3# | 9.56 | 9.53 | 9.53 | 9.56 | 9.57 | 9.52 | 9.53 | 9.55 | 9.56 | 9.55  | 0.19 |

根据8家单位三种样品的分析数据进行统计检验确定精密度数据，见下表34；

表34 各家实验室数据统计

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  样品单位 | 1# | 2# | 3# |
| 国标 | 结果 | 3.49 3.52 3.553.50 3.51 3.51 | 4.47 4.48 4.484.47 4.45 4.46 | 9.53 9.50 9.519.52 9.55 9.56 |
| 平均值 | 3.51 | 4.47 | 9.53 |
| SD | 0.0207 | 0.0117 | 0.0232 |
| RSD/% | 0.59 | 0.26 | 0.24 |
| 国家再生 | 结果 | 3.48 3.54 3.513.52 3.52 3.57 | 4.40 4.51 4.464.49 4.41 4.43 | 9.59 9.45 9.429.51 9.59 9.58 |
| 平均值 | 3.52 | 4.45 | 9.52 |
| SD | 0.0301 | 0.0443 | 0.0753 |
| RSD/% | 0.85 | 0.99 | 0.79 |
| 中铝 | 结果 | 3.53 3.51 3.553.49 3.53 3.51 | 4.49 4.44 4.424.47 4.48 4.40 | 9.51 9.54 9.559.59 9.50 9.49 |
| 平均值 |  3.52 | 4.45 | 9.53 |
| SD | 0.0210 | 0.0358 | 0.0374 |
| RSD/% | 0.60 | 0.80 | 0.39 |
| 有色稀土 | 结果 | 3.56 3.58 3.503.48 3.79 3.71 | 4.71 4.70 4.594.57 4.68 4.91 | 9.61 9.44 9.589.70 9.68 9.60 |
| 平均值 | 3.60 | 4.69 | 9.60 |
| SD | 0.122 | 0.121 | 0.0922 |
| RSD/% | 3.39 | 2.58 | 0.96 |
| 有研亿金 | 结果 | 3.51 3.54 3.553.50 3.53 3.54 | 4.42 4.45 4.434.41 4.45 4.42 | 9.55 9.53 9.569.57 9.54 9.56 |
| 平均值 | 3.53 | 4.43 | 9.55 |
| SD | 0.0194 | 0.0167 | 0.0147 |
| RSD/% | 0.55 | 0.38 | 0.15 |
| 西安汉唐 | 结果 | 3.46 3.40 3.463.52 3.47 3.46 | 4.45 4.46 4.434.42 4.38 4.49 | 9.52 9.46 9.399.43 9.46 9.36 |
| 平均值 | 3.46 | 4.44 | 9.44 |
| SD | 0.0382 | 0.0376 | 0.0568 |
| RSD/% | 1.10 | 0.85 | 0.60 |
| 中铝洛铜 | 结果 | 3.55 3.63 3.613.56 3.51 3.46 | 4.51 4.34 4.524.47 4.62 4.58 | 9.67 9.61 9.359.55 9.40 9.46 |
| 平均值 | 3.55 | 4.51 | 9.51 |
| SD | 0.0628 | 0.0957 | 0.124 |
| RSD/% | 1.77 | 2.16 | 2.31 |
| 南山 | 结果 | 3.52 3.50 3.533.49 3.50 3.52 | 4.45 4.47 4.494.44 4.45 4.43 | 9.56 9.53 9.539.56 9.57 9.52 |
| 平均值 | 3.51 | 4.46 | 9.54 |
| SD | 0.0155 | 0.0217 | 0.0207 |
| RSD/% | 0.44 | 0.49 | 0.22 |

表35 再现性测定平均值统计

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  样品单位 | 1# | 2# | 3# |
| 平均值 | 国标 | 3.51 | 4.47 | 9.53 |
| 国家再生有色金属 | 3.52 | 4.45 | 9.52 |
| 中铝 | 3.52 | 4.45 | 9.53 |
| 有色稀土 | 3.60 | 4.69 | 9.60 |
| 有研亿金 | 3.43 | 4.43 | 9.55 |
| 西安汉唐 | 3.46 | 4.44 | 9.44 |
| 中铝洛铜 | 3.55 | 4.51 | 9.51 |
| 南山 | 3.51 | 4.46 | 9.54 |
| 总平均值 | 3.53 | 4.49 | 9.53 |

表36 重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  样品项目 | 1# | 2# | 3# |
| 总平均值 | 3.53 | 4.49 | 9.53 |
| 重复性标准差Sr | 0.053 | 0.061 | 0.067 |
| 再现性标准差SR | 0.066 | 0.11 | 0.081 |
| 重复性限r | 0.15 | 0.17 | 0.19 |
| 再现性限R | 0.19 | 0.30 | 0.23 |

表37 重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  样品项目 | 1# | 2# | 3# |
| 总平均值 | 3.53 | 4.49 | 9.53 |
| 重复性标准差Sr | 0.053 | 0.061 | 0.067 |
| 再现性标准差SR | 0.066 | 0.11 | 0.081 |
| 重复性限r | 0.15 | 0.17 | 0.19 |
| 再现性限R | 0.19 | 0.30 | 0.23 |

通过多家单位验证，结果表明：国标(北京)检验认证有限公司负责修订的GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》具有适用性和可操作性。本法操作简单快速、结果准确、精密度好，适合作为国家标准分析方法。

四、标准的水平分析

1、采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）

无

2、国际、国外同类标准水平的对比分析

GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》中方法二是火焰原子吸收光谱法，修改采用ISO5194：1981《铝及铝合金—镉含量的测定—火焰原子吸收光谱法》，镉的方法一测定范围：0.010 %~0.60 %。本标准涉及内容全面、条款详细，在制定过程中吸纳了国内、外最新相关技术；方法二是EDTA滴定法，镉的测定范围为4.0%～11.0%。本标准涉及内容全面、条款详细，在制定过程中吸纳了国内、外最新相关技术，均达到了国际先进水平。

3、与现有标准及制定中标准协调配套的情况

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，与GB/T 1196-2017《重熔用铝锭》、GB/T 8733-2016《铸造铝合金锭》、GB/T 3190-2008《变形铝及铝合金化学成分》等标准相配套，主要应用于分析铝及铝合金产品中镉含量；同时又与GB/T 20975.25《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》和GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》中方法一互相配合，互为补充、衔接配套。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

1、本标准与现行标准属于协调一致标准，锌含量的检测是满足现有产品标准的发展需求而制定，是属于为现有标准服务配套标准。

2、本标不涉及与任何国家法律、法规、规章及强制国家标准冲突问题，标准的制定符合国家相关法律、法规、规章的要求。本标准所引用的规范性文件全部是我国现行有效的国家标准或行业标准，是本标准的一部分，引用这些标准后，使本标准等要求与现行的相关法律、法规、规章及相关标准的关系不矛盾、不冲突，其相互关系非常协调。

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及任何专利或知识产权。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、标准作为强制性或推荐性的建议

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，建议本标准为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向铝及铝合金产品的设计、生产、应用单位以及有关的检测机构宣贯本标准。建议本标准尽快发布，各相关单位及科研院所尽快开始执行本标准。

组织措施：建议由国家标准化管理委员会轻金属标准化委员会组织贯彻本标准的相关活动，利用各种条件，如工作组活动、标委会管理及活动、标准化技术期刊刊登、相关官网网上发布等。

技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。

过渡办法：无。

十、废止现行有关标准的建议

本标准颁布实施后，建议废止GB/T 20975.6-2008《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》。

十一、其他应予说明的事项

 本标准遵守下列基础标准：

 GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则

 GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

 GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语 14

 GB/T 11792 测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

 GB/T 3101 有关量、单位和符合的一般原则

 GB/T 3102.8 物理化学和分子物理学的量和单位

 GB/T 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

十二、预期效果

近些年来，我国有色金属的发展日新月异，产量和质量都得到了极大的提高，其中铝作为主要的有色金属占有及其重要的地位，电解铝的产量已突破4000万吨，牢牢占据世界首位。随着我国经济的快速发展，各种牌号的铝合金产品不断涌现，铝合金的用途也日益广泛，广泛应用于建筑、食品、医药、航空航天、高铁轻轨等方方面面，其质量和分析检测方法也越来越受到多方面的关注。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标准进行技术支撑，以满足各种产品化学成分分析检测。

GB/T 20975-201X《铝及铝合金化学分析方法》是我国铝及铝合金化学成分分析测定的仲裁标准，是我国铝行业基础标准之一，也是目前世界上检测项目最全、技术水平最高的分析方法标准。GB/T 20975.6-201X《铝及铝合金化学分析方法 第6部分：镉含量的测定》是我国铝及铝合金中锌含量测定的主要标准，是我国铝工业中分析检测的基础标准之一。随着我国铝工业的发展，新技术、新工艺的应用，新产品的开发，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，以满足各种产品的化学成分分析、检测。

本次修订对原标准做了系统的修改、补充和完善，无论是在分析方法准确性还是在方法的适用性、前瞻性、可操作性上都有了很大的提高和扩充，达到国际先进水平要求。新版标准全面反映了我国铝及铝合金化学检测技术水平，有利于促进国内铝生产企业进一步完善分析检测手段，进一步提升产品质量，提升我国在军工、航空航天、食品、医药等领域的技术水平。能够满足中国铝工业的实际使用和未来发展的需求，为中国铝工业的发展提供了基础性的技术支撑。

 GB/T 20975.6国家标准起草项目组

 2019年9月