



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB/T 20975.21—2020
代 替 GB/T 20975.21—2008

铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—
Part 21: Determination of calcium content

2020-09-29发布

2021-08-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发 布

前 言

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为37个部分：

- 第1部分：汞含量的测定；
- 第2部分：砷含量的测定；
- 第3部分：铜含量的测定；
- 第4部分：铁含量的测定；
- 第5部分：硅含量的测定；
- 第6部分：镉含量的测定；
- 第7部分：锰含量的测定；
- 第8部分：锌含量的测定；
- 第9部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第10部分：锡含量的测定；
- 第11部分：铅含量的测定；
- 第12部分：钛含量的测定；
- 第13部分：钒含量的测定；
- 第14部分：镍含量的测定；
- 第15部分：硼含量的测定；
- 第16部分：镁含量的测定；
- 第17部分：锆含量的测定；
- 第18部分：铬含量的测定；
- 第19部分：钴含量的测定；
- 第20部分：镓含量的测定 丁基罗丹明B分光光度法；
- 第21部分：钙含量的测定；
- 第22部分：铍含量的测定；
- 第23部分：铈含量的测定；
- 第24部分：稀土总含量的测定；
- 第25部分：元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第26部分：碳含量的测定 红外吸收法；
- 第27部分：铈、镧、钕含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第28部分：钼含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第29部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第30部分：氢含量的测定 加热提取热导法；
- 第31部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第32部分：铋含量的测定；
- 第33部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第34部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第35部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第36部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第37部分：铌含量的测定。

GB/T 20975.21—2020

本部分为GB/T 20975的第21部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GB/T 20975.21—2008《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》，与GB/T 20975.21—2008相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——增加了标准使用安全警示；

——修改了方法的测定范围，由0.01%~0.30%修改为0.010%~1.00%（见第1章，2008年版的第1章）；

——增加了规范性引用文件（见第2章）；

——增加了分析使用试剂和水的要求（见4.2）；

——修改了溶样方法，由碱溶修改为酸溶（见4.5.4.1, 2008年版的6.4.1）；

——修改了原子吸收分光光度法的精密度（见4.7, 2008年版的第8章）；

——删除了“质量控制与保证”（见2008年版的第9章）；

——增加了“试验报告”（见第6章）。

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(SAC/TC 243)归口。

本部分起草单位：国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检测中心、有色金属技术经济研究院、北京有色金属与稀土应用研究所、西安汉唐分析检测有限公司、贵州省分析测试研究院、北矿检测技术有限公司、河北四通新型金属材料股份有限公司、昆明冶金研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司、中铝洛阳铜加工有限公司、广东韶关市质量计量监督检测所、有研亿金新材料有限公司、东北轻合金有限责任公司。

本部分主要起草人：张晓、谢辉、席欢、刘英、董超波、徐悦、雷祖伟、姚芳、刘雷雷、李家华、韩晓、王劲榕、戎新格、李子尚、李绍文、袁齐、刘朝方、熊晓燕、王冉、王雪、李颖、刘维理、杨伟绩、陈邵龙、陈继伟、郭军、杨永刚、庞欣、童坚、周兵。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 6987.21—1986、GB/T 6987.21—2001；

——GB/T 20975.21—2008。

铝及铝合金化学分析方法

第21部分：钙含量的测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 20975的本部分规定了采用火焰原子吸收光谱法和 Na_2EDTA 滴定法测定铝及铝合金中钙含量。

本部分适用于铝及铝合金中钙含量的仲裁测定。火焰原子吸收光谱法测定范围：0.010%~1.00%； Na_2EDTA 滴定法测定范围：4.00%~30.00%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 8005.2 铝及铝合金术语第2部分：化学分析

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 8005.2 界定的术语和定义适用于本文件。

4 火焰原子吸收光谱法

4.1 方法提要

试料用盐酸、过氧化氢分解。在盐酸介质中，以镧盐作释放剂，8-羟基喹啉作保护剂，于原子吸收光谱仪波长422.7 nm处，使用空气-乙炔富燃火焰，测量钙的吸光度，计算其含量。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和实验室二级水。

4.2.1 纯铝($\text{W}_{\text{Al}} \geq 99.99\%$, $\text{W}_{\text{Ca}} \leq 0.001\%$)。

4.2.2 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

4.2.3 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

4.2.4 氢氟酸($\rho = 1.14 \text{ g/mL}$)。

4.2.5 过氧化氢($\rho = 1.10 \text{ g/mL}$)。

4.2.6 硫酸($\rho = 1.83 \text{ g/mL}$)。

4.2.7 盐酸(1+1)。

4.2.8 镧盐溶液(50 g/L)：称取25 g 氧化镧($\text{w}_{\text{Ca}} \leq 0.001\%$)，置于200 mL 烧杯中，加入40 mL 盐酸

(4.2.2), 微热溶解, 冷却, 移入500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

4.2.9 8-羟基喹啉溶液 (50 g/L): 称取25 g 的8-羟基喹啉($w_{ca} \leq 0.001\%$), 置于200 mL 烧杯中, 加入30 mL 盐酸(4.2.2), 微热溶解, 冷却, 移入500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

4.2.10 铝溶液 (20 mg/mL): 称取20.00 g 经酸洗的纯铝(4.2.1)置于500 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 分次加入总量为200 mL 盐酸(4.2.7), 待剧烈反应停止后, 缓慢加热至完全溶解, 加入数滴过氧化氢(4.2.5), 煮沸数分钟, 取下冷却。将溶液移入1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.2.11 钙标准溶液: 称取0.2497g 预先于105 °C烘干的碳酸钙(工作基准试剂), 置于300 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 加入10 mL 水, 逐滴加入盐酸(4.2.2)至完全溶解并过量20 mL, 煮沸驱除二氧化碳, 冷却, 移入1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 mL 含100 μg 钙。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪, 附钙空心阴极灯。仪器应满足下列条件:

——特征浓度: 在与测量试料溶液基体一致的溶液中, 钙的特征浓度应不大于0.20 $\mu\text{g/mL}$ 。

——精密度: 用最高浓度的标准溶液测量吸光度10次, 其标准偏差应不超过吸光度平均值的1.0%, 用最低浓度的标准溶液(不是“零”浓度溶液)测量10次吸光度, 其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性: 将工作曲线按浓度等分为五段, 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0.70。

4.4 试样

将样品加工成厚度不大于1 mm 的碎屑。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取质量(m) 为0.50 g 的试样(4.4), 精确至0.0001 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

4.5.3 空白试验

称取纯铝(4.2.1)代替试料(4.5.1), 随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于250 mL 烧杯中, 加入15 mL 盐酸(4.2.7), 待剧烈反应停止后, 加入3滴~5滴过氧化氢(4.2.5)煮沸, 继续加热至湿盐状, 稍冷, 以少量水吹洗杯壁, 加入4 mL 盐酸(4.2.7)加热至盐类溶解, 取下冷却。

4.5.4.2 如有不溶物, 将溶液(4.5.4.1)以中速定性滤纸过滤, 以水洗涤5次~8次, 将残渣连同滤纸置于铂坩埚中, 灰化, 于550°C灼烧, 冷却。加入2 mL 硫酸(4.2.6), 5 mL 氢氟酸(4.2.4), 并逐滴加入硝酸(4.2.3)至溶液清亮。加热蒸发至干, 在700°C灼烧数分钟, 冷却。用尽量少的盐酸(4.2.7)溶解残渣(必要时过滤)。将此试液合并于原滤液中, 移入100 mL 容量瓶(V), 以水稀释至刻度, 混匀。对于钙质量分数 $>0.10\% \sim 1.00\%$ 的试料, 移取10 mL 试液(V_1), 移入100 mL 容量瓶(V_1'), 补加4 mL 盐酸, 以水 稀释至刻度, 混匀。

4.5.4.3 使用空气-乙炔富燃火焰，于原子吸收光谱仪波长422.7 nm处，与系列标准溶液同时用水调零，测量空白溶液和试料溶液的吸光度，从工作曲线上查出空白溶液中钙质量浓度 p_0 和试料溶液中钙质量浓度(p)。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 根据钙质量分数，工作曲线系列标准溶液的配制分为以下两种：

- a) 钙质量分数为0.010%~0.10%时：移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL钙标准溶液(4.2.11)，分别置于100 mL容量瓶中，各加入25 mL铝溶液(4.2.10)、2 mL镧盐溶液(4.2.8)及1 mL 8-羟基喹啉溶液(4.2.9)，以水稀释至刻度，混匀。
- b) 钙质量分数为>0.10%~1.00%时：移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL钙标准溶液(4.2.11)，分别置于100 mL容量瓶中，各加入2.5 mL铝溶液(4.2.10)、2 mL镧盐溶液(4.2.8)及1 mL 8-羟基喹啉溶液(4.2.9)，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.5.2 在与试料溶液测定相同条件下，用水调零，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，以钙的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

钙含量以钙质量分数 w_{Ca} 计，按式(1)计算：

$$w_{Ca} = \frac{(\rho - \rho_0)V V_1 \times 10^{-6}}{m V_1'} \times 100\% \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

- ρ ——自工作曲线上查得试料溶液中钙的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu g/mL$)；
- ρ_0 ——自工作曲线上查得空白溶液中钙的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu g/mL$)；
- V ——试液体积，单位为毫升(mL)；
- V_1 ——移取试液体积，单位为毫升(mL)；
- m ——试料的质量，单位为克(g)；
- V_1' ——测试体积，单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。数值修约执行GB/T 8170—2008中3.2、3.3。

4.7 精密度

4.7.1 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 按表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表 1

$w_{Ca}/\%$	0.011	0.016	0.16	0.40	1.02
$r/\%$	0.002	0.002	0.02	0.03	0.07

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次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再现性限 R ，超过再现性限 R 的情况不超过5%，再现性限 R 按表2数据采用线性

内插法或外延法求得。

表 2

W _{Ca} /%	0.011	0.016	0.16	0.40	1.02
R/%	0.003	0.003	0.03	0.04	0.07

5 Na₂EDTA滴定法

5.1 方法提要

试料用氢氧化钠分解，过滤分离大部分的干扰元素。沉淀经酸溶解后用六次甲基四胺和铜试剂再次分离剩余干扰元素。过滤，移取部分滤液，在pH 值>12时以钙羧酸为指示剂，用Na₂ EDTA 标准滴 定溶液滴定，测得结果为钙锑含量，减去锑含量后即为钙含量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

- 5.2.1 氧化锌(工作基准试剂)。
- 5.2.2 氢氧化钠。
- 5.2.3 六次甲基四胺。
- 5.2.4 铜试剂。
- 5.2.5 蔗糖。
- 5.2.6 氢氧化钾。
- 5.2.7 盐酸羟胺。
- 5.2.8 三乙醇胺。
- 5.2.9 盐酸(p=1.19 g/mL)。
- 5.2.10 硝酸(p=1.42 g/mL)。
- 5.2.11 高氯酸(p=1.76 g/mL)。
- 5.2.12 氨水(p=0.90 g/mL)。
- 5.2.13 氨-氯化铵缓冲溶液(pH 值=10):称取54 g 氯化铵于1000 mL 烧杯中，加入350 mL 氨水(5.2.12),用水稀释至1000 mL,搅拌溶解完全。
- 5.2.14 氢氧化钠溶液(200 g/L)。
- 5.2.15 氢氧化钠洗液(20 g/L)。
- 5.2.16 盐酸(1+1)。
- 5.2.17 六次甲基四胺溶液(250 g/L)。
- 5.2.18 铜试剂溶液(100 g/L)。
- 5.2.19 三乙醇胺溶液(1+1)。
- 5.2.20 氢氧化钾溶液(200 g/L)。
- 5.2.21 铬 黑T 指示剂:称取0.2 g 铬黑T、20 g硫酸钾于研钵中研细混匀，存放于磨口瓶中，保存于干燥器内。
- 5.2.22 钙羧酸指示剂:称取0.2 g 钙羧酸指示剂、20 g 硫酸钾于研钵中研细混匀，存放于磨口瓶中，保存于干燥器内。
- 5.2.23 乙二胺四乙酸二钠(Na₂ EDTA) 标准滴定溶液(c≈0.030 mol/L):

——配制：称取质量为11.20 g 乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂O₁₀Na₂·2H₂O) 于400 mL 烧杯中，加

水微热溶解，冷至室温，移入1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置3天后标定。

——标定：称取质量(m₀) 为0.10 g (精确至0.0001 g) 预先于850℃灼烧至恒重的氧化锌(5.2.1) 于250 mL烧杯中，加入少量水润湿，加入3 mL 盐酸(5.2.16)，微热溶解完全，加水至100 mL，用氨水(5.2.12) 调节溶液pH 至7~8，加入20 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(5.2.13)，少量铬黑T 指示剂(5.2.21)，搅拌溶解，用Na₂ EDTA 标准滴定溶液(5.2.23) 滴定至溶液由紫色变为纯蓝色为 终点，记录消耗Na₂ EDTA 标准滴定溶液(5.2.23) 的体积(V₀')。 平行标定四份，其极差应不大 于7×10⁻⁵ mol/L， 取其平均值。随同标定做空白试验，记录消耗 Na₂ EDTA 标准滴定溶液 (5.2.23) 的体积(V₀)。

——计算：按式(2) 计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液的浓度：

$$c = \frac{m_0 \times 1\,000}{(V_0' - V_0) \times 81.38} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m₀ ——称取氧化锌质量，单位为克(g)；

V₀' —— 标定时消耗 Na₂ EDTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；

V₀ —— 空白试验消耗Na₂ EDTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；81.38——氧化锌的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

结果保留四位有效数字。数值修约执行GB/T 8170—2008中3.2、3.3。

5.3 试样

将样品加工成厚度不大于1 mm 的碎屑。

5.4 分析步骤

5.4.1 试料

按表3称取质量(m₁) 为1.00 g 的试样(5.3)，精确至0.0001 g。

表 3

质量分数W _{ca} %	移取试液体积 mL
4.00~15.00	50.00
>15.00~30.00	25.00

5.4.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.4 测定

5.4.4.1 将试料(5.4.1)置于250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入40 mL 氢氧化钠溶液(5.2.14)，待剧烈反应停止后置于低温电炉板上加热至金属试样溶解完全。用水稀释至约100 mL，低温微沸10 min 并保

持溶液体积约100 mL，取下，冷却。

5.4.4.2 用慢速定量滤纸过滤，氢氧化钠洗液(5.2.15)洗涤烧杯3次，沉淀5次。将滤纸连同沉淀一起转入250 mL 烧杯中，加入30 mL 盐酸(5.2.9), 10 mL 硝酸(5.2.10), 10 mL 高氯酸(5.2.11), 盖上表面皿，于中温电炉板上加热溶解盐类，在溶解过程中用玻璃棒捣碎滤纸，加热至冒高氯酸浓白烟时，转移至低温电炉板上，继续加热至高氯酸烟冒尽，取下，冷却。

5.4.4.3 用约50 mL 水吹洗表面皿和杯壁，加入15 mL 盐酸(5.2.9), 低温溶解盐类完全，取下，稍冷。滴加氢氧化钠溶液(5.2.14)至沉淀出现，再滴加盐酸(5.2.16)至沉淀刚好溶解，加入30 mL 六次甲基四胺溶液(5.2.17), 摇匀，转移至预先盛有10 mL 铜试剂溶液(5.2.18)的200 mL 容量瓶中，用水稀释至近刻度，至少摇匀1 min，流水冷却约10 min 后，再至少摇匀1 min，用水稀释至刻度(V₂)，混匀1 min，放置10 min。

5.4.4.4 用中速定量滤纸干过滤试液于原烧杯中，弃去最初10 mL~15 mL滤液，收集余下滤液。按表3移取部分滤液(V₃) 于250 mL 烧杯中，用水稀释至约100 mL，加入0.25 g 蔗糖(5.2.5), 0.2 g 盐酸羟胺(5.2.7), 搅拌溶解，加入2 mL 三乙醇胺溶液(5.2.19), 搅匀，加入少量钙羧酸指示剂(5.2.22), 搅拌溶解，滴加氢氧化钾溶液(5.2.20)至试液显红色(用pH 试纸测试，此时 pH 值>12), 用Na₂ EDTA 标准滴定溶液(5.2.23)滴定至溶液显纯蓝色为终点。

5.5 试验数据处理

钙含量以钙质量分数w_{Ca}计，按式(3)计算：

$$w_{Ca} = \frac{c(V_4 - V_5)V_2 \times 40.08 \times 10^{-3}}{m_1 V_3} \times 100\% - w_{Sr} \times 0.4574 \quad \dots \quad (3)$$

式中：

- c ——Na₂ EDTA 标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L);
- V₄ ----滴定试液所消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL);
- V₅ ——空白试验所消耗Na₂ EDTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL);
- V₂ ——试液总体积，单位为毫升(mL);
- 40.08 ----钙的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol);
- m₁ ——试料质量，单位为克(g);
- V₃ ----移取试液体积，单位为毫升(mL);
- W_S ——锶的质量分数，以百分数(%)表示；
- 0.4574-----锶含量换算为钙含量的系数。

计算结果表示至小数点后两位。数值修约执行GB/T 8170—2008 中3.2、3.3。

5.6 精密度

5.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次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 按表4数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4

W _{Ca} /%	5.65	13.25	28.26
r/%	0.24	0.30	0.40

5.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次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大于再现性限R，超过再现性限R 的情况不超过5%，再现性限R 按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5

Wca/%	5.65	13.25	28.26
R/%	0.27	0.36	0.52

6 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本部分编号、名称及所使用的方法；
- b) 关于识别样品、实验室、分析日期、报告日期等所有的必要的信息；
- c) 以适当的形式表达试验结果；
- d) 试验过程中出现的异常现象；
- e) 审核、批准等人员的签名。