ICS 77.120.10
H 12

中华人民共和国国家标准

GB/T 14849.3—2007
代替 GB/T 14849.3—1993

工业硅化学分析方法 第3部分:钙含量的测定

Methods for chemical analysis of silicon metal—Part 3:Determination of calcium content

2007-10-25 发布　　2008-04-01 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

GB/T 14849《工业硅化学分析方法》分为四部分：

——第1部分：铁含量的测定　1,10-二氮杂菲分光光度法

——第2部分：铝含量的测定　铬天青-S分光光度法

——第3部分：钙含量的测定

——第4部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定元素含量

本部分为第3部分。

本部分的方法一和方法二分别为火焰原子吸收光谱法和偶氮氯膦Ⅰ分光光度法。

对分析结果有争议时，以方法一为仲裁分析方法。

本部分方法一是对GB/T 14849.3—1993《工业硅化学分析方法　钙量的测定》的修订。为体现标准的协调性，实现分析方法标准与产品标准相匹配，将本部分两个方法的测定范围(质量分数)由0.05%～1.20%修改为0.02%～0.30%，并增加了“重复性”和“质量保证与控制”条款。

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归口。

本部分由抚顺铝业有限公司负责起草。

本部分方法一由中国铝业股份有限公司郑州研究院起草。

本部分方法二由抚顺铝业有限公司负责起草。

本部分方法一主要起草人：张炜华、张树朝、郑文良、石磊。

本部分方法二主要起草人：原建昌、杨宇宏、计春雷、杨丽梅。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14849.3—1993。

工业硅化学分析方法
第3部分:钙含量的测定

方法一　火焰原子吸收光谱法

1　范围

本方法规定了工业硅中钙含量的测定方法。

本方法适用于工业硅中钙含量的测定。测定范围(质量分数):0.020%～0.30%。

2　方法提要

试料用氢氟酸和硝酸分解,高氯酸冒烟除去硅、氟等,残渣用盐酸溶解。以镧盐抑制铝的干扰,于火焰原子吸收光谱仪波长422.7 nm处,用空气-乙炔火焰测量钙的吸光度。

3　试剂

3.1　高氯酸(ρ1.67 g/L)。

3.2　氢氟酸(ρ1.14 g/L)。

3.3　硝酸(1+1)。

3.4　盐酸(1+1)。

3.5　镧盐溶液(10 g/L):称取5.00 g氧化镧置于250 mL烧杯中,加入15 mL盐酸(3.4),微热溶解,冷却至室温。移入500 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.6　钙标准贮存溶液(500 μg/mL):称取0.624 3 g预先于105℃烘干并置于干燥器中冷却至室温的基准碳酸钙于300 mL烧杯中,加约20 mL水,然后滴加盐酸(3.4)至完全溶解,并过量10 mL,加热煮沸驱除二氧化碳,冷却至室温。移入500 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含500 μg钙。

3.7　钙标准溶液(50 μg/mL):移取25.00 mL钙标准贮存溶液(3.6)于250 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含50 μg钙。

4　仪器

原子吸收光谱仪,附钙空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

——灵敏度:在与测量试料溶液基体相一致的溶液中,钙的特征浓度应不大于0.042 μg/mL。

——精密度:用最高浓度的标准溶液测量吸光度10次,其标准偏差不应超过吸光度平均值的1.0%,用最低浓度的标准溶液(不是"零"标准溶液)测量吸光度10次,其标准偏差不应超过最高标准溶液吸光度平均值的0.5%。

——工作曲线线性:将工作曲线按浓度等分成五段,最高短的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应小于0.7。

5　试样

试样应通过0.149 mm的标准筛,并用磁铁吸去铁粉。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.5 g 试样(5)，精确至 0.000 1 g。

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

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 100 mL 铂皿中，加入 10 mL 氢氟酸(3.2)，分次滴加硝酸(3.3)至试料大部分溶解。加入 1 mL 高氯酸(3.1)，加热至试料完全溶解并冒尽白烟。取下，冷却。

6.4.2 加入 5 mL 盐酸(3.4)，沿皿壁洗入少许水，加热，使残渣完全溶解，冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

6.4.3 按表 1 移取试液(6.4.2)置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 镧盐溶液(3.5)，以水稀释至刻度，混匀。

表 1

钙的质量分数/%	移取试液体积/mL
0.02～0.10	50.00
>0.10～0.30	20.00

6.4.4 使用空气-乙炔火焰，于火焰原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 处与标准溶液系列同时，以水调零测量吸光度。从工作曲线上查出试液与空白试验溶液的钙浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 钙含量为 0.020%～0.10%时，移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钙标准溶液(3.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中，各加入 10 mL 镧盐溶液(3.5)及 2.5 mL 盐酸(3.4)，以水稀释至刻度，混匀。

6.5.2 钙含量为 0.10%～0.30%时，移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL钙标准溶液(3.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中，各加入 10 mL 镧盐溶液(3.5)及 1.0 mL 盐酸(3.4)，以水稀释至刻度，混匀。

6.5.3 在与试液测定相同条件下测量标准溶液(6.5.1)和(6.5.2)的吸光度，减去零浓度溶液的吸光度后，以钙的浓度为横坐标，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)计算钙的质量分数 w，数值以%表示：

$$w(\mathrm{Ca})=\frac{(c_0-c_1)\cdot V_2\cdot V_0\times 10^{-6}}{m\cdot V_1}\times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

c_0——自工作曲线上查得试液中钙的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

c_1——自工作曲线上查得空白试验溶液中钙的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_0——试液的总体积，单位为毫升(mL)；

V_1——移取试液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——被测试液的体积，单位为毫升(mL)；

m——试料的质量，单位为克(g)。

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)按表2数据采用线性内插法求得。

表2

钙的质量分数/%	重复性限 r/%
0.041	0.003
0.091	0.003
0.191	0.009

8.2 允许差

试验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3

钙的质量分数/%	允许差/%
0.02～0.080	0.005
>0.080～0.150	0.010
>0.150～0.300	0.020

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 偶氮氯膦Ⅰ分光光度法

10 范围

本部分规定了工业硅中钙含量的测定方法。

本部分适用于工业硅中钙含量的测定。测定范围(质量分数)：0.020%～0.30%。

11 方法提要

试料用氢氟酸和硝酸分解，硫酸冒烟除去硅、氟等，残渣用盐酸溶解。用三乙醇胺、1,10-二氮杂菲、乙酰丙酮掩蔽干扰元素，于pH 10～10.5时，钙与偶氮氯膦Ⅰ形成有色配合物，以EGTA-Pb褪色后的溶液为参比，于分光光度计波长580 nm处测量其吸光度。

12 试剂

12.1 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

12.2 硝酸(1+1)。

12.3 硫酸(1+1)。

12.4 盐酸(1+1)。

12.5 三乙醇胺(1+3)。贮存于聚乙烯瓶中。

12.6 1,10-二氮杂菲乙醇溶液(4 g/L):称取 4.0 g 1,10-二氮杂菲($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$),置于 1 000 mL 容量瓶中,加乙醇溶解后,用乙醇稀释至刻度,混匀。

12.7 乙酰丙酮(1+40)。

12.8 缓冲溶液:称取 21.00 g 硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)、4.00 g 氢氧化钠(优级纯),用水溶解后稀释至 1 000 mL。此溶液 pH 为 10.5。贮存于聚乙烯瓶中。

12.9 偶氮氯膦Ⅰ($C_{16}H_{18}O_{14}N_2S_2PCl$)溶液(1.0 g/L)。

12.10 EGTA-Pb 溶液(0.02 mol/L):称取 1.90 g 乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA),置于烧杯中,加约 100 mL 水,加热,滴加氢氧化钠(1 mol/L)助溶,并调至中性。另取 1.53 g 氯化铅,加约 100 mL 水,加热溶解后,趁热将两溶液混合,调至中性,冷却后用水稀释至 250 mL,混匀。

12.11 钙标准贮存溶液:称取 2.497 0 g 预先于 105℃烘干并置干燥器中冷却至室温的基准碳酸钙于烧杯中,加约 200 mL 水,然后滴加盐酸(12.4)至完全溶解并过量 20 mL,加热煮沸驱除二氧化碳,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钙。

12.12 钙标准溶液:移取 10.00 mL 钙标准贮存溶液(12.11)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 钙。

13 仪器

13.1 分光光度计。

13.2 酸度计。

14 试样

全部通过 0.175 mm 的标准筛,并用磁铁吸去铁粉。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 1 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 100 mL 铂皿中,加入 0.5 mL 硫酸(12.3)、20 mL～25 mL 氢氟酸(12.1)、分次滴加硝酸(12.2)直至试料大部分溶解,移铂皿于沙浴上,加热至试料完全溶解,并蒸干。

15.4.2 将铂皿置于 450℃±25℃的高温炉中,冒尽硫酸烟,取出,冷却。

15.4.3 于铂皿中加入 5.0 mL 盐酸(12.4),沿皿壁加入 20 mL～30 mL 水,加热至残渣完全溶解,冷却。移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

15.4.4 分取试液(15.4.3)10 mL 于 50 mL 容量瓶中。加入 6.0 mL 三乙醇胺(12.5)、4.0 mL 1,10-二氮杂菲乙醇溶液(12.6)、3.0 mL 乙酰丙酮(12.7)、10.0 mL 缓冲溶液(12.8)、5.0 mL 偶氮氯膦Ⅰ溶液(12.9)。每加一种试剂均需混匀。用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min。

15.4.5 将溶液(15.4.4)移入 2 cm 吸收池中,在剩余的溶液中加入 3 滴～5 滴 EGTA-Pb 溶液(12.10),摇匀至褪色完全,以此褪色后的溶液作参比,在分光光度计波长 580 nm 处测量其吸光度。

15.4.6 减去空白试验溶液(15.3)的吸光度,从工作曲线上查出相应的钙的质量。

15.5 工作曲线的绘制

15.5.1 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 钙标准溶液

(12.12)分别置于 50 mL 容量瓶中，加入与试液体积相等的空白试验溶液(15.3)以下按 15.4.6～15.4.7进行。

15.5.2 以钙的质量为横坐标，以减去试剂空白吸光度后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)计算钙的质量分数 w，数值以%表示：

$$w(\mathrm{Ca})=\frac{m_1 \cdot V_0 \cdot 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1}\times 100 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

m_1——自工作曲线上查得的钙质量，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求得：

表 4

钙的质量分数/%	重复性限 r/%
0.022	0.003
0.097	0.006
0.207	0.018

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 5 所列允许差。

表 5

钙的质量分数/%	允许差/%
0.020～0.080	0.005
>0.080～0.150	0.010
>0.150～0.300	0.020

18 质量保证与控制

应用国家标准样品或行业级标准样品，每六个月校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。