

中华人民共和国国家标准

工业硅化学分析方法 钙量的测定

GB/T 14849.3—93

Silicon metal—Determination
of calcium content

第一篇 方法1 火焰原子吸收光谱法测定钙量

1 主题内容与适用范围

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:0.05%~1.20%。

2 引用标准

GB 1.4 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

3 编写的基本要求

本方法按照 GB 1.4、GB 1467 和 GB 7728 的规定编写。

4 方法原理

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。

5 试剂

5.1 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

5.2 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

5.3 硝酸(1+1)。

5.4 盐酸(1+1)。

5.5 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(5.4),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。

5.6 钙标准贮存溶液: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烧杯中,加约 20 mL 水,然后滴加盐酸(5.4)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 μ g 钙。

5.7 钙标准溶液:移取 25.00 mL 钙标准贮存溶液(5.6)于 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μ g 钙。

6 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:在与测量试料溶液的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浓度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,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应不小于 0.7。
仪器工作条件见附录 A(参考件)。

7 分析步骤

7.1 试样
试样粒度通过 0.149 mm 筛孔直径,用磁铁吸去铁粉。

7.2 试料
称取 0.500 0 g 试样(7.1)。

7.3 空白试验
随同试料做空白试验。

7.4 测定
7.4.1 将试料(7.2)置于 100 mL 铂皿中,加入 10 mL 氢氟酸(5.2),分次滴加硝酸(5.3)至试料大部分溶解。加入 1 mL 高氯酸(5.1),加热至试料完全溶解并冒尽白烟。取下,冷却。
7.4.2 加入 5 mL 盐酸(5.4),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。
7.4.3 按表 1 移取试液(7.4.2)置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 镧盐溶液(5.5),以水稀释至刻度,混匀。

表 1

钙 含 量,%	移取试液体积,mL
0.05~0.20	50.00
>0.20~1.20	10.00

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

7.5 工作曲线的绘制
7.5.1 钙含量为 0.05%~0.20%时,移取 0.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 钙标准溶液(5.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 镧盐溶液(5.5)及 2.5 mL 盐酸(5.4),以水稀释至刻度,混匀。
7.5.2 钙含量为 0.20%~1.20%时,移取 0.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00,12.00 mL 钙标准溶液(5.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 镧盐溶液(5.5)及 0.5 mL 盐酸(5.4),以水稀释至刻度,混匀。
7.5.3 在与试液测定相同条件下测量标准溶液(7.5.1)和(7.5.2)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。

8 分析结果的表述

按下式计算钙的百分含量：

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

式中：c₀——自工作曲线上查得试液中钙的浓度，μg/mL；
c₁——自工作曲线上查得空白试验溶液中钙的浓度，μg/mL；
V₀——试液的总体积，mL；
V₁——移取试液的体积，mL；
V₂——被测试液的体积，mL；
m——试料的质量，g。

9 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2		%
钙 含 量	允 许 差	
0.050~0.250	0.020	
>0.250~0.450	0.030	
>0.450~0.700	0.040	
>0.700~1.200	0.050	

第二篇 方法 2 偶氮氯膦 I 分光光度法测定钙量

10 主题内容与适用范围

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：0.05%~1.20%。
对分析结果有争议时，以《方法 1 火焰原子吸收光谱法测定钙量》为仲裁分析方法。

11 引用标准

- GB 1.4 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定
- GB 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定
- GB 7729 冶金产品化学分析 分光光度法通则

12 编写的基本要求

本标准按照 GB 1.4、GB 1467 和 GB 7729 的规定编写。

13 方法原理

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 pH10~10.5 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。

14 试剂

14.1 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

14.2 硝酸(1+1)。

14.3 硫酸(1+1)。

14.4 盐酸(1+1)。

14.5 三乙醇胺(1+3)。贮存于聚乙烯瓶中。

14.6 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。

14.7 乙酰丙酮(1+40)。

14.8 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。

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

14.10 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。

14.11 钙标准贮存溶液:称取 2.4970 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(14.4)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。

14.12 钙标准溶液:移取 10.00 mL 钙标准贮存溶液(14.11)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μ g 钙。

15 仪器

15.1 分光光度计。

15.2 酸度计。

16 分析步骤

16.1 试样

试样粒度通过 100 网目,用磁铁吸去铁粉。

16.2 试料

称取 1.000 0 g 试样(16.1)。

16.3 空白试验

随同试料做空白试验。

16.4 测定

16.4.1 将试料置于 100 mL 铂皿中,加入 0.5 mL 硫酸(14.3)、20~25 mL 氢氟酸(14.1),分次滴加硝酸(14.2)直至试料大部分溶解。移铂皿于沙浴上,加热至试料溶解完全并蒸干。

16.4.2 将铂皿置于 450±25℃ 高温炉中冒尽硫酸烟,取出,冷却。

16.4.3 加入 5.0 mL 盐酸(14.4),沿皿壁洗入 20~30 mL 水,加热使残渣完全溶解,冷却。

16.4.4 按表 3 将试液移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 3

钙 含 量, %	试液总体积, mL	分取试液体积, mL
0.05~0.30	500	10.00
>0.30~0.60		5.00
>0.60~1.20	1 000	5.00

16.4.5 按表 1 分取试液(16.4.4)于 50 mL 容量瓶中。

16.4.6 加入 6.0 mL 三乙醇胺(14.5)、4.0 mL 1,10-二氮杂菲乙醇溶液(14.6)、3.0 mL 乙酰丙酮(14.7)、10.0 mL 缓冲溶液(14.8)、5.0 mL 偶氮氯膦 I 溶液(14.9)。每加一种试剂均需混匀。用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min。

16.4.7 将溶液(16.4.6)移入 2 cm 吸收皿中,在剩余的溶液中加入 3~5 滴 EGTA-Pb 溶液(14.10),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。

16.4.8 减去空白试验溶液(16.3)的吸光度,从工作曲线上查出相应的钙的质量。

16.5 工作曲线的绘制

16.5.1 移取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mL 钙标准溶液(14.12)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(16.3),以下按 16.4.6 和 16.4.7 进行。

16.5.2 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。

17 分析结果的表述

按下式计算钙的百分含量:

$$\text{Ca}(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的钙的质量, μg ;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

18 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

%

钙 含 量	允 许 差
0.050~0.250	0.030
>0.250~0.450	0.040
>0.450~0.700	0.050
>0.700~1.200	0.060

附 录 A
仪器工作条件
(参考件)

使用 WYX-401 原子吸收光谱仪测量钙的参考工作条件见表 A1。

表 A1

波 长 nm	单色器通带 nm	灯电流 mA	燃烧器高度 mm	空气流量 L/min	乙炔气流量 L/min
422.7	0.2	8	2	6	1.2

附加说明:

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由抚顺铝厂负责起草。

本标准由郑州轻金属研究院起草方法 1, 抚顺铝厂起草方法 2。

本标准方法 1 起草人李建、郑文良; 方法 2 起草人官本亭。

自本标准实施之日起, 原中华人民共和国冶金工业部发布的 YB 95—76《工业硅化学分析方法》作废。