

文章编号: 1001-3849(2005)02-0040-04

分光光度法测定铝合金中的硅和镁

许 旋¹, 罗一帆², 陈子超³, 陈学文²

(1. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 2. 中山大学北校区 化学教研室, 广东 广州 510089; 3. 佛山教育学院 化学系, 广东 佛山 510000)

摘要: 采用分光光度法测定铝合金中硅、镁元素的含量, 并对酸度和试剂的选择、显色剂的用量、显色反应条件的控制、形成的有色络合物的稳定性等进行分析与讨论。结果表明, 分析条件较易控制, 适用于铝合金中硅、镁元素含量的测定。

关键词: 分光光度法; 铝合金; 硅; 镁

中图分类号: TG115.335 **文献标识码:** B

Determinations of Si and Mg Content in Aluminum Alloy by the Spectrophotometry

XU Xuan¹, LUO Yi-fan², CHEN Zhi-chao³, CHEN Xue-wen²

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 2. Department of Chemistry, Zhongshan University (North District), Guangzhou 510089, China; 3. Department of Chemistry, Foshan Education College, Foshan 510000, China)

Abstract: Si and Mg content in aluminum alloy were determined by spectrophotometry. The experimental conditions, such as choice of the acidity and reagents dosage of developer, control of developing reaction condition, stability of colored complex compound, were discussed. The results showed that accuracy and precision of the method could meet the requirement of determination of Si and Mg content in aluminum alloy in production, and the experimental conditions could be easily controlled. The method is suitable for use to determine Si and Mg content in aluminum alloy.

Keywords: spectrophotometry; aluminum alloy; silicon; magnesium

引 言

铝合金材料中 Si 的质量分数为 0.35% ~ 0.45%, 镁的质量分数为 0.60% ~ 0.65%, 在 6063 铝合金中 Mg 与 Si 主要形成强化相 Mg_2Si 化合物^[1]。当镁与硅的质量比大于 1.73 时, 除形成 Mg_2Si 外, 还有过剩的镁, 过剩的镁降低 Mg_2Si 在固

态铝中的溶解度, 造成强化相从基体中析出, 使铝合金出现黑斑点^[1,2], 降低合金抗腐蚀性能。当镁与硅的质量比小于 1.73 时, 就有过剩的硅, 过剩的硅不会降低 Mg_2Si 在铝基体中的溶解度, 但会影响合金的抗腐蚀性和氧化着色能力^[1,2], 而且还会导致晶间腐蚀发生。因此, 在铝型材的生产过程中, 必须严格控制铝型材中镁与硅的添加量, 对铝合金中镁与硅

收稿日期: 2003-12-22

基金项目: 华南师范大学测试基金和横向课题基金资助项目 (340026)

作者简介: 许旋 (1964-), 女, 广东澄海人, 广州华南师范大学化学系教授, 硕士。

测定方法的应用则显得异常重要。如果测定结果不准确,添加量也不准确,则会使铝材的结晶不好,性能大大降低,影响铝型材的质量。对铝合金中镁与硅含量进行测定,提高测定的准确度,为铝材的生产质量提供了必要的保证^[3,4]。本文采用分光光度法对铝合金中镁与硅的含量进行测定,并对测定的条件进行了探讨。结果表明,其准确度和精密度均能满足铝合金生产的分析要求,为铝材中硅、镁的测定提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

752 型分光光度计;氢氧化钠;硝酸(1+1);亚硝酸钠(10%);尿素(10%);过氧化氢(30%);钼酸铵溶液(5%);硫酸-草酸混酸(1:3);硫酸与 3% 草酸等体积混合。5 g/L 硫酸亚铁铵溶液,硅标准溶液;(1+1)盐酸;(1:2)三乙醇胺溶液;(0.025%)偶氮氯膦 I;(0.4%)邻菲罗啉溶液;pH=10.50 缓冲溶液;0.002 5 mol/L EGTA(二乙醇二乙醚二胺四乙酸)-Pb 溶液;0.02 mol/L CYDTA(环己二胺四乙酸)溶液;镁标准溶液;0.5 mg/mL 纯铝基体溶液。

1.2 分析步骤

1.2.1 硅的测定

1) 样品溶液的制备

称取试样 0.100 0 g 放入 200 mL 的银烧杯中,加入 30% 的 NaOH 13 mL,加热溶解,待溶液无气泡后加入 30% H₂O₂ 3~5 滴,继续加热,并煮沸 2~3 min,冷却,用洗瓶加适量水冲稀,小心倾入已盛有 34 mL 硝酸(1+1)的 250 mL 锥形瓶中,加入 1~3 滴 10% 亚硝酸钠溶液,充分摇匀,使气泡跑掉,冷却至室温,转移至 100 mL 的容量瓶中,稀释至刻度。

2) 测定

吸取 20.00 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,加入 5% 钼酸铵溶液 5 mL,在沸水浴中加热 30 s,取下,迅速冷却至室温,加入硫酸草酸混酸 34 mL,6% 硫酸亚铁铵溶液 10 mL,用水稀释至 100 mL,摇匀,作为样品溶液。另外,取 20.00 mL 不含硅的纯铝基体溶液加入相同的试剂,用水稀释至 100 mL,摇匀,作为空白参比溶液。将上述溶液分别移入 1 cm 比色皿中,在分光光度计上,于波长 660 nm 处,测其吸光度。从工作曲线上查出相应的硅的质量

m_1 ,即可计算出合金中硅的质量分数 $w(\text{Si})$

$$w(\text{Si}) = \frac{5m_1}{m} \times 100\%$$

式中: m 为测定时所称取的样品的质量。

3) 工作曲线的绘制

准确移取硅标准溶液 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL,各加入纯铝基体溶液 5.00 mL,并用水稀释至 100 mL,按上述方法加入其它溶液,测定其吸光度,并绘制工作曲线(见图 1)。

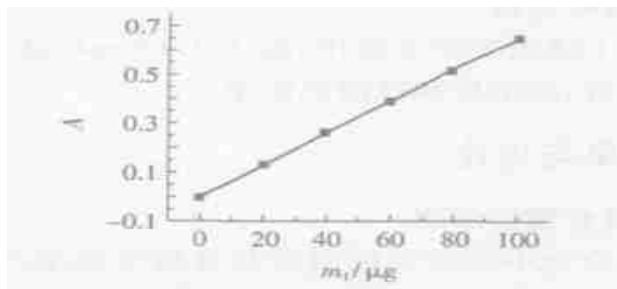


图 1 硅标准溶液的工作曲线

1.2.2 镁的测定

1) 样品溶液的制备

称取试样 0.100 0 g 放入 200 mL 的容量瓶中,加入(1:1)盐酸 10 mL,加热溶解,待溶液反应停止后,煮沸,冷却,用水稀释至刻度。

2) 测定

吸取 2.50 mL 此溶液置于 50 mL 的容量瓶中,加入 1:2 三乙醇胺 5 mL,0.4% 邻菲罗啉溶液 5 mL,EGTA-Pb 溶液 2 mL,pH=10.50 缓冲溶液 5 mL,0.025% 偶氮氯膦 I 5 mL,用水稀释至刻度。将此显色液倒入 3 cm 比色皿中。在剩余的溶液中加入 0.02 mol/L CYDTA 溶液 3 滴,摇匀,以此溶液为空白参比溶液,在分光光度计上,于波长 580 nm 处,测其吸光度 A。另取纯铝空白溶液一份,重复以上操作,设测得的吸光度为 B,则试样实际吸光度为 (A-B),而后根据吸光度从标准曲线上得到试样中的镁的质量浓度 m_2 即可计算出合金中镁的质量分数 $w(\text{Mg})$ 。

$$w(\text{Mg}) = \frac{80m_2}{m} \times 100\%$$

式中: m 为测定时所称取的样品的质量。

3) 工作曲线的绘制

准确移取镁标准溶液 0.00, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 mL,各加入纯铝基体溶液 5.00 mL,并用水稀释至 50.00 mL,按上述方法加入其它溶液,

测定其吸光度,并绘制工作曲线(见图2)。

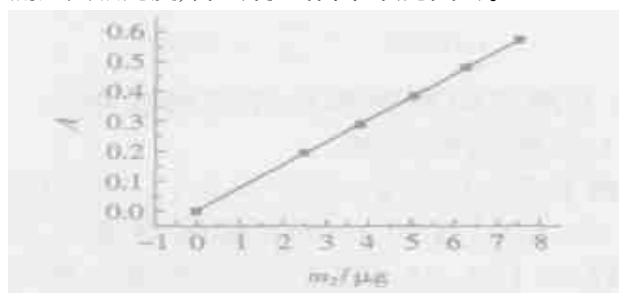


图2 镁标准溶液的工作曲线

1.3 回收试验

在上述的测定方法中,加入 1.00 mL 硅和镁的标准溶液,测定硅和镁的回收率。

2 结果与讨论

2.1 硅含量的测定

铝合金中硅含量的测定是在酸性的条件下,硅酸与钼酸生成硅钼黄,提高酸度后用硫酸亚铁铵还原为硅钼蓝络合物,通过分光光度法进行比色测定^[3~5]。

2.1.1 硫酸及草酸用量的选择

从表1可知,在试验条件下,(1-3)硫酸的用量在 15~20 mL 范围内,吸光度都较稳定,我们的用量选择在 17 mL。在此酸度下,形成的硅钼蓝络合

表1 硫酸的用量与其吸光度的关系

(1-3) 硫酸 (mL)	10	15	17	20	22	26
A	0.385	0.398	0.401	0.396	0.388	0.382

物较稳定,利于硅含量的测定。由表2的结果来看,选用 3% 的草酸用量为 17 mL 较合适,因此,我们采用硫酸与草酸混合液。

表2 草酸的用量与其吸光度的关系

3% 草酸 (mL)	10	15	17	20	22	26
A	0.373	0.389	0.392	0.390	0.377	0.368

2.1.2 钼酸铵和硫酸亚铁铵的用量

从表3来看,我们选用 5% 的钼酸铵进行试验,不同用量的钼酸铵,其吸光度也不同,结果表明,选用 5 mL 的用量较为合适。从表4看,6% 硫酸亚铁铵用量选在 10 mL 则较好。

2.1.3 加热条件与硅钼蓝络合物的稳定性

硅钼蓝络合物的生成与加热条件有密切关系,

试验表明,在 25℃ 时,需要 10 min 才能完成,在沸水中加热则只要 30 s 就可完全生成,因此本文所作的试验均采用沸水浴 30 s。硅钼蓝络合物一旦形成后,其稳定性可保持 5 h,吸光度几乎没有发生变化,因此在 5 h 之内进行测定对结果没有影响。

表3 钼酸铵的用量与其吸光度的关系

5% 钼酸铵 (mL)	3	5	8	10	15	20
A	0.453	0.465	0.461	0.429	0.367	0.313

表4 硫酸亚铁铵的用量与其吸光度的关系

6% 硫酸亚 铁铵 (mL)	5	8	10	12	15	20
A	0.556	0.562	0.565	0.532	0.512	0.493

2.2 镁的测定

镁在碱性溶液中与偶氮氯膦 I 生成紫红色络合物,因此采用分光光度法进行比色,测定其含量^[5~7]。

2.2.1 干扰离子的消除

Al^{3+} 在碱性溶液中产生沉淀而干扰镁的测定,为了提高显色反应的选择性,试验加入适当的掩蔽剂来消除共存离子的干扰。加入 (3+7) 三乙醇胺 5.0 mL,可掩蔽 Al^{3+} ; 加入邻菲罗啉 5.0 mL,可掩蔽 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子; 加入 EGTA-Pb 混合溶液 2.0 mL 可掩蔽 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子的干扰。根据 6063 铝材干扰离子的含量,选用以上试剂的用量完全可以消除这些离子对镁离子测定的影响。

2.2.2 pH 值的控制

镁与偶氮氯膦 I 只有在碱性条件下才能生成稳定的紫红色络合物,经试验酸碱度的范围为 pH=10 左右较稳定,吸光度基本不变,络合物吸光度基本平稳。测定时用 pH=10.5 的硼砂缓冲溶液控制酸度,缓冲液用量为 5.0 mL。酸度太高会使发色体系不稳,甚至不发色。

2.2.3 络合物的稳定性

Mg^{2+} 与偶氮氯膦 I 在室温下生成紫红色的络合物。络合物显色后 5 h 内,吸光度稳定不变,24 h 后则有所下降。

此外,在测定过程中,将测定溶液倒入 3 cm 比色皿中作测定用,剩余的溶液则加入 (0.02 mol/L) CYDTA 溶液 3 滴,作空白参比溶液,主要是因为测

定时, 此空白溶液是让 Mg^{2+} 与偶氮氯膦 I 形成的络合物分解, Mg^{2+} 与偶氮氯膦 I 不再结合, 而与 CYDTA 结合形成比与偶氮氯膦 I 结合更稳定的络合物, 所以加入 CYDTA 后则可作空白参比溶液。

2.3 分析结果

采用上述分析方法对同一铝棒进行测定硅和镁

时, 对同一样品都平行测定了 5 次, 并对 5 次测定的数据进行了误差分析, 分别计算了其平均值、平均偏差、标准偏差和变异系数, 最后以平均值和标准偏差来表示分析的结果, 其有关数据见表 5。分析结果表明, 其准确性和测定结果均较好, 回收率也较高, 上述方法均能满足铝棒分析和生产的要求。

表 5 硅和镁的分析结果和回收率

w (%)	平均值	分析结果	标准偏差	变异系数	回收率
Si	0.412	0.412 ± 0.007	0.007 4	0.638%	96.9%
Mg	0.605	0.605 ± 0.005	0.004 8	0.549%	97.8%

注: 上述样品都取自同一铝棒进行了 5 次测定的结果。

参考文献:

- [1] 王祝堂, 张振录. 铝合金的组织与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 702-704.
- [2] 武恭, 姚良均. 铝及铝合金材料手册[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 223.
- [3] GB 6987. 5-86, 铝及铝合金化学分析方法重量法测定硅量[S].
- [4] GB 6987. 6-86, 铝及铝合金化学分析方法钼蓝光度法

测定硅量[S].

- [5] 李映明, 陈志涛, 陈蓉玉. 进出口铝及铝合金中 Fe, Cu, Si, Mn, Mg, Cr, Zn, Ti, Ga 等元素的测定[J]. 光谱实验室, 1997, 14(2): 33-36.
- [6] 范哲锋, 张水利. ICP-AES 法测定铝合金中铜、锰、钛、锌、硅、铬、铁、镁的含量[J]. 浙江师大学报(自然科学版), 1999, 22(3): 55-57.
- [7] 崔雅容. 铝合金中镁的直接测定——偶氮氯膦 I 吸光度法[J]. 光电信息, 1995, 12(10): 29-30.

电镀车间防火问题

1 使用有机易燃物

1) 运输 按《危险品运输条例》规定办理, 注意包装完整, 防止碰撞, 装卸时远离火源, 防止潮湿日晒。

2) 有机溶剂除油槽, 不能与其它槽子排风合并。

3) 浸擦过有机溶剂的棉纱, 不能随便丢弃, 应及时处理。

4) 操作区不准使用明火, 严禁吸烟, 应选用防爆电器并可靠接地。

5) 烘箱顶部应装有通风管, 在烘箱有 $1.5 m^3$ 容积时即应设有 $1 m^2$ 的防爆门。

6) 操作人员不准携带火种, 严禁穿有铁钉的皮鞋进入现场。

以上指有机溶剂除油、挂具绝缘漆、电泳漆、除氢等操作、干燥等。

2 化学品库房

1) 化学品应分类存放, 先进先出。

2) 库房应干燥、通风、阴凉, 保持 $18 \sim 25$, 相对湿度 $55\% \sim 75\%$ 。

3 试验室

要防止化学品反应及电热装置发生火灾事故。

4 生产车间

1) 镀铬槽、硝酸槽应单独设排风装置, 要注意镀铬槽、电解除油槽产生爆鸣。

2) 喷砂及磨光车间粉尘应有良好排尘装置, 砂轮机、磨光机与布轮抛光机的排风不能合并。

3) 车间应防止电线短路、老化引发火灾, 还要注意水冷装置(如水冷整流器, 水泵, 过滤机的轴封)的水压保护装置是否有效。

4) 建筑的防雷击起火, 防火墙, 消防栓, 防火通道, 消防工具等的设置应齐全有效。

5 火警处理

1) 发生火灾应及时向 119 报警, 组织人员采取正确灭火方法和适当工具积极扑救。

2) 在未准备充足的灭火器材时, 对密闭屋内起火, 不要打开门窗, 防止由于空气流通, 扩大火势。

3) 关闭各转动设备电气开关和邻近车间铁门。

6 灭火器材

1) 泡沫灭火器扑救油类及易燃液体火灾。

2) CO_2 灭火器扑救油类、易燃液体、电器的火灾及不可用水扑救的火灾。

3) 黄砂用于不能用水扑救的有机易燃物。

碌 碌