



中华人民共和国国家标准

GB/T 12689.4—2004

代替GB/T 12689.2—1990

GB/T 12689.9—1990

锌及锌合金化学分析方法 铜量的测定 二乙基二硫代氨基 甲酸铅分光光度法、火焰原子吸收光谱法 和电解法

The methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys—
The determination of copper content—
The lead diethyldithio-carbamate spectrophotometric method and
the flame atomic absorption spectrometric method and
the electrolytic method

2004-04-30 发布

2004-10-01 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

本系列标准共有 12 部分,本部分为第 4 部分。

本部分采用三种化学分析方法测定锌及锌合金中的铜量。方法 1 是对 GB/T 12689.2—1990《锌及锌合金化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法测定铜量》的修订。方法 2 是对 GB/T 12689.9—1990《锌及锌合金化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定铜量》中测定范围为 0.010%~1.00%的修订。方法 3 是对 GB/T 12689.9—1990《锌及锌合金化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定铜量》中测定范围为 1.00%~6.00%的修订,并修改采用 ISO 1976-1975(1)《锌合金—铜含量的测定—电解法》,只对文本格式进行了修改。

本部分与 GB/T 12689.2—1990 和 GB/T 12689.9—1990 相比,主要有如下变动:

——对文本格式进行了修改,补充了精密度、质量保证和控制条款;

——方法 2 测定范围由 0.01%~6.0%修改为 0.010%~1.00%。

——方法 3,铜含量在 1.00%~6.00%之间将火焰原子吸收光谱法修改为经典的电解法。

本部分代替 GB/T 12689.2—1990 和 GB/T 12689.9—1990。

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。

本部分由葫芦岛有色集团公司负责起草。

本部分由葫芦岛有色集团公司起草。

本部分方法 1 由白银公司西北铅锌冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂参加起草。

本部分方法 1 主要起草人:李飞、李成文、孙淑芳。

本部分方法 1 主要验证人:郭月芳、刘莹晶。

本部分方法 2 由白银公司西北铅锌冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂参加起草。

本部分方法 2 主要起草人:周伟、赵丹。

本部分方法 2 主要验证人:陈化玲、邓志辉。

本部分方法 3 由株洲冶炼集团公司、水口山有色金属公司参加起草。

本部分方法 3 主要起草人:冯志维、胡丽娜、李成文。

本部分方法 3 主要验证人:姜晴、周跃先。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 473—1976;

——GB/T 12689.2—1990。

——GB/T 12689.9—1990。

锌及锌合金化学分析方法

铜量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法、火焰原子吸收光谱法和电解法

方法 1 二乙基二硫代氨基甲酸铅分光光度法

1 范围

本部分规定了锌及锌合金中铜含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铜含量的测定。测定范围：0.000 10%~0.010%。

2 方法原理

试料用硝酸溶解。在稀硝酸溶液中，用二乙基二硫代氨基甲酸铅三氯甲烷溶液萃取铜，于分光光度计波长 440 nm 处测量二乙基二硫代氨基甲酸铜黄色络合物的吸光度。

3 试剂

3.1 市售试剂

三氯甲烷。

3.2 溶液

3.2.1 硝酸(1+1)，优级纯。

3.2.2 硝酸(1+10)，优级纯。

3.2.3 氨水(1+2)，优级纯。

3.2.4 蒸馏水：取 1 L 蒸馏水，煮沸 10 min，冷却至室温。

3.2.5 乙酸铅溶液：称取 0.1 g 乙酸铅溶于 100 mL 水(3.2.4)中。

3.2.6 硝酸钾溶液：称取 10 g 硝酸钾溶于 100 mL 水(3.2.4)中。

3.2.7 二乙基二硫代氨基甲酸铅溶液：称取 0.1 g 二乙基二硫代氨基甲酸铅溶于 20 mL 水(3.2.4)中。

3.2.8 二乙基二硫代氨基甲酸铅三氯甲烷溶液：取 100 mL 乙酸铅溶液(3.2.5)、5 mL 硝酸钾溶液(3.2.6)、20 mL 二乙基二硫代氨基甲酸铅溶液(3.2.7)于 1 000 mL 分液漏斗中，混匀，静置片刻，加入 250 mL 三氯甲烷(3.1)，振荡至白色沉淀溶解。静置分层后，将有机相用于滤纸过滤于 500 mL 干燥的容量瓶中，用三氯甲烷(3.1)稀释至刻度，混匀。放阴凉处保存。

3.3 标准溶液

3.3.1 铜标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 金属铜(>99.95%)置于 200 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸(3.2.1)，加热溶解，煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铜。

3.3.2 铜标准溶液：移取 25.00 mL 铜标准贮存溶液(3.3.1)置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 5 μg 铜。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

铜含量(质量分数)/%	试料/g
0.000 10~0.000 50	5.000
>0.000 50~0.002 0	1.000
>0.002 0~0.005 0	0.500
>0.005 0~0.010	1.000

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 200 mL 烧杯中,缓慢加入 10 mL~40 mL 硝酸(3.2.1)加热溶解,煮沸驱除氮的氧化物,浓缩至小体积,取下冷却。

5.3.2 将溶液(5.3.1)移入 125 mL 分液漏斗中,用水洗涤烧杯,洗液并入分液漏斗中(铜量>0.005%时,将溶液移入 50 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,分取 10.00 mL 溶液于 125 mL 分液漏斗中)。

5.3.3 将溶液(5.3.2)用水稀释并保持体积 40 mL,用氨水(3.2.3)和硝酸(3.2.2)调节 pH 为 1~2,加入 25.00 mL 二乙基二硫代氨基甲酸铅三氯甲烷溶液(3.2.8),萃取 2 min,静置分层。

5.3.4 擦净漏斗颈中水,经脱脂棉将部分有机相移入 3 cm 干燥的吸收池中,以三氯甲烷为参比,于分光光度计波长 440 nm 处测量吸光度。

5.3.5 减去试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铜量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 铜标准溶液(3.3.2)于 125 mL 分液漏斗中,该标准对应的铜量分别为 0、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00、30.00 μg。用水稀释至 30 mL,用氨水(3.2.3)和硝酸(3.2.2)调节 pH 为 1~2,加入 25.00 mL 二乙基二硫代氨基甲酸铅三氯甲烷溶液(3.2.8),萃取 2 min,静置分层。以下按 5.3.4 条进行。

5.4.2 减去试剂空白溶液的吸光度,以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按式(1)计算铜含量 w(Cu):

$$w(\text{Cu})(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^6}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m₁——自工作曲线上查得的铜量,单位为微克(μg);

V₀——试液总体积,单位为毫升(mL);

V₁——分取试液体积,单位为毫升(mL);

m₀——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至四位小数,若铜量小于 0.001 0%时表示至五位。

7 精密度

7.1 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2数据采用线性内插法求得:

表 2

$w(\text{Cu})/\%$	0.000 54	0.002 2	0.006 8
$r/\%$	0.000 08	0.000 3	0.000 8

注:重复性(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准差。

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表 3

%

$w(\text{Cu})$	允许差
0.000 10~0.000 20	0.000 05
>0.000 20~0.000 50	0.000 10
>0.000 50~0.001 5	0.000 2
>0.001 5~0.003 0	0.000 3
>0.003 0~0.006 0	0.000 6
>0.006 0~0.010	0.001

8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校准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,重新进行校准。

方法 2 火焰原子吸收光谱法

9 范围

本部分规定了锌及锌合金中铜含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铜含量的测定。测定范围:0.010%~1.00%。

10 方法原理

试剂用盐酸和过氧化氢溶解。在稀盐酸介质中,于原子吸收光谱仪波长324.7 nm处,使用空气-乙炔火焰测量铜的吸光度。

11 试剂

11.1 市售试剂

11.1.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL),优级纯。

11.1.2 过氧化氢(30%)。

11.1.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

11.2 溶液

11.2.1 盐酸(1+1)。

11.2.2 锌基体溶液(200 g/L):称取 50 g 金属锌($\geq 99.99\%$)溶于最少量硝酸(1+1)中,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

11.3 铜标准溶液:称取 0.250 0 g 金属铜($\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中,加入 15 mL 硝酸(1+1)和 5 mL 盐酸(11.1.1),加热溶解,煮沸驱除氮的氧化物,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 盐酸(11.1.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 250 μg 铜。

12 仪器

原子吸收光谱仪,附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用:

- 特征浓度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,铜的特征浓度应不大于 0.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 精密性:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零”标准溶液)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。
- 原子吸收光谱仪参考工作条件:波长 324.7 nm;灯电流 2.0 mA;贫燃火焰,在原子化区测定。

13 分析步骤

13.1 试料

按表 4 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 4

铜含量(质量分数)/%	试料/g	试液总体积/mL
>0.010~0.050	2.500	100
>0.050~1.00	0.500	200

13.2 空白试验

随同试料做空白试验。

13.3 测定

13.3.1 将试料(13.1)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入 10 mL~25 mL 盐酸(11.1.1)和数滴过氧化氢(11.1.2),加热至溶解完全,煮沸片刻,冷却,按表 4 移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

13.3.2 使用空气-乙炔火焰于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,以水调零测量试液的吸光度,减去试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铜浓度。

13.4 工作曲线的绘制

13.4.1 移取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 铜标准溶液(11.3)于一组 100 mL 容量瓶中,加入与试料相应的锌基体溶液(11.2.2)和 5 mL 盐酸(11.2.1),以水稀释至刻度,混匀。该标准溶液所对应的铜的浓度为 0、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

13.4.2 在与试料溶液测定相同条件下,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,以铜浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

14 分析结果的计算

按式(2)计算铜含量 $w(\text{Cu})$:

$$w(\text{Cu})(\%) = \frac{c \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——自工作曲线上查得的铜浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至二位小数,若铜量小于0.10%时表示至三位小数。

15 精密度

15.1 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5数据采用线性内插法求得:

表 5

$w(\text{Cu})/\%$	0.011	0.054	0.60
$r/\%$	0.001	0.003	0.02

注:重复性(r)为2.8S, S,为重复性标准差。

15.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表6所列允许差。

表 6

%

$w(\text{Cu})$	允许差
>0.010~0.030	0.003
>0.030~0.10	0.01
>0.10~0.30	0.03
>0.30~1.00	0.05

16 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周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。

方法 3 电解法

17 范围

本部分规定了锌及锌合金中铜含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铜含量的测定。测定范围:1.00%~6.00%。

18 方法原理

试料用硝酸溶解,在硝酸和硫酸介质中,电解法测定铜含量。

19 试剂

19.1 市售试剂

19.1.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

19.1.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

19.1.3 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

19.1.4 无水乙醇。

19.2 溶液

19.2.1 硫酸(1+1)。

19.2.2 硝酸(1+1)。

20 设备

20.1 电解分析仪。

20.2 搅拌器(机械或电磁搅拌器)。

20.3 铂电极。

21 分析步骤

21.1 试料

称取 5.000 g 试样,(精确至 0.000 1 g)。

21.2 测定

21.2.1 把试料(21.1)放入 400 mL 的电解杯中,缓慢加入 40 mL 硝酸(19.2.2),盖上表面皿,低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物。

21.2.2 用水稀释到 200 mL,加热到微沸。逐滴加入氨水(19.1.3),进行中和,不断地匀速搅拌,直到产生少量的氢氧化铝沉淀。加入 2 mL 硝酸(19.1.1)和 4 mL 硫酸(19.2.1)溶液,用水稀释到 300 mL 左右,冷却至室温。

21.2.3 将铂电极(20.3)先在浓硝酸中清洗,再在水中和酒精中冲洗,并在 105℃~110℃烘 3 min~5 min 至干,置于干燥器中冷却至室温后称重 m_1 (精确到 0.000 1 g)。

21.2.4 把铂电极(21.2.3)安装在电解分析仪上(20.1),阳极要保持垂直在阴极网正中位置,并把盛有电解液的电解杯(21.2.2)加入搅拌棒放在电解器的磁盘上,将电极缓慢放入电解杯中,开动搅拌器调整电极同杯底的间距,以搅拌棒转动时不触及电极为宜。

21.2.5 用蒸馏水调解电解液面至阴极网全部浸没,盖上两块半圆形的表面皿。往冷却槽中加冷却水,搅拌 1 min~2 min 后通电解。电流强度为 2.0 A。

21.2.6 约 40 min 后,用蒸馏水清洗表面皿和杯壁,撤去表面皿,继续电解 20 min,直到液面上部电极杆不再有铜沉积为止。

21.2.7 把电流强度减小到 0.5 A,停止搅拌,并立即换上另一个尺寸相等或更大一些的充满酸性水(约 1%硝酸)的烧杯,浸泡几秒后,用两杯水(盛水约 400 mL)迅速依次洗涤电极并取下。切断电源,立即以两杯无水乙醇(19.1.4)依次洗涤电极。

21.2.8 立即将电极在烘箱中于 105℃~110℃烘 3 min~5 min 至干,置于干燥器内冷却至室温。

21.2.9 电极称重 m_2 (精确到 0.000 1 g)。

22 分析结果计算

按式(3)计算铜含量 $w(\text{Cu})$:

$$w(\text{Cu})(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——电解前阴极的质量,单位为克(g);

m_2 ——电解后阴极的质量,单位为克(g);

m_0 ——试料质量,单位为克(g)。

所得结果表示至二位小数。

23 精密度

23.1 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7数据采用线性内插法求得:

表 7

$w(\text{Cu})/\%$	0.60	1.00	3.00	7.00
$r/\%$	0.02	0.03	0.08	0.14

注:重复性(r)为2.8S, S为重复性标准差。

23.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表8所列允许差。

表 8

%

$w(\text{Cu})$	允许差
>1.00~2.00	0.08
>2.00~4.00	0.12
>4.00~6.00	0.15

24 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校准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,重新进行校准。