



中华人民共和国国家标准

GB/T 12689.9—2004
代替 GB/T 12689.11—1990

锌及锌合金化学分析方法 锑量的测定 原子荧光光谱法和 火焰原子吸收光谱法

The methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys
—The determination of antimony content
—The atomic fluorescence spectrometer and the flame
atomic absorption spectrometric 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 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本系列标准共有 12 部分,本部分为第 9 部分。

本部分是对 GB/T 12689.11—1990《锌及锌合金化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定镉量》的修订。

本部分与 GB/T 12689.11—1990 相比,主要有如下变动:

——对文本格式进行了修改,补充了精密度与质量保证和控制条款;

——方法 1 改变了测定方法,原分析方法为火焰原子吸收光谱法,修改为:原子荧光光谱法,测定范围由 0.005%~0.05%修改为 0.001 0%~0.050%。

——方法 2 改变了测定范围,测定范围由 0.005%~0.05%修改为 0.050%~1.00%。

本部分代替 GB/T 12689.11—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。

本部分由株洲冶炼集团公司起草。

本部分方法 1 由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、葫芦岛有色集团公司、云南驰宏锌锗股份有限公司参加起草。

本部分方法 1 主要起草人:鲁青庆、刘新玲。

本部分方法 1 主要验证人:唐红、李遵义、刘飞、李艳。

本部分方法 2 由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、葫芦岛有色集团公司、水口山有色金属公司参加起草。

本部分方法 2 起草人:向德磊、鲁青庆。

本部分方法 2 验证人:罗丝、李遵义、谭平生。

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 12689.11—1990。

锌及锌合金化学分析方法

铈量的测定 原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法

方法 1 原子荧光光谱法

1 范围

本部分规定了锌及锌合金中铈含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铈含量的测定。测定范围:0.001 0%~0.050%。

2 方法原理

试料用硝酸-酒石酸溶解,以抗坏血酸进行预还原,以硫脲掩蔽铜,在氢化物发生器中,铈被硼氢化钾还原为氢化物,用氩气导入石英炉原子化器中,于原子荧光光谱仪上测量铈的荧光强度。

3 试剂及材料

3.1 市售试剂

3.1.1 氢氧化钾。

3.1.2 硼氢化钾。

3.1.3 酒石酸。

3.1.4 硫脲。

3.1.5 抗坏血酸。

3.2 溶液

3.2.1 盐酸(1+1)。

3.2.2 盐酸(1+9)。

3.2.3 硝酸(1+1)。

3.2.4 氢氧化钾溶液(5 g/L)。

3.2.5 硫脲-抗坏血酸溶液:称取硫脲(3.1.4)、抗坏血酸(3.1.5)各 25 g 溶解于 500 mL 水中。用时现配。

3.2.6 硼氢化钾溶液:称取 10 g 硼氢化钾(3.1.2)溶解于 500 mL 氢氧化钾溶液(3.2.4)中,过滤备用。用时现配。

3.2.7 硝酸-酒石酸溶液:100 g 酒石酸(3.1.3)溶解于 500 mL 硝酸(3.2.3)中。

3.3 标准溶液

3.3.1 铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 金属铈(>99.95%)于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 4 g 酒石酸(3.1.3)、30 mL 硝酸(3.2.3),加热溶解完全,低温蒸发至近干,稍冷,加入 50 mL 盐酸(3.2.1),微热溶解盐类,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却后,用盐酸(3.2.1)移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 铈。

3.3.2 铈标准溶液:移取 10.00 mL 铈标准贮存溶液(3.3.1)于 200 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.1)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 μ g 铈。

3.4 材料

氩气(\geq 99.99%);屏蔽气和载气。

4 仪器

原子荧光光谱仪、附铈特种空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到以下指标者均可使用:

——检出限:不大于 1×10^9 g/mL。

——精密度:用 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的铈标准溶液测量荧光强度 10 次,其标准偏差应不超过平均荧光强度的 5.0%。

——原子荧光光谱仪参考工作条件:灯电流 80 mA;负高压 260 V;载气流量 400 mL/min;屏蔽气流量 800 mL/min;加热炉温,700℃。

5 分析步骤

5.1 试剂

称取 1.000 g 试样,精确至 0.000 1 g。

5.2 空白试验

随同试剂做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试剂(5.1)置于 200 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 12 mL 硝酸—酒石酸溶液(3.2.7),低温溶解完全,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸(3.2.1)和 10 mL 硫脲—抗坏血酸溶液(3.2.5),用水稀释至刻度,混匀。

5.3.2 按表 1 分取试液于 100 mL 容量瓶中。

表 1

铈含量(质量分数)/%	分取试液体积/mL
0.001 0~0.010	10.00
>0.010~0.050	5.00

5.3.3 向容量瓶中加入 20 mL 盐酸(3.2.1)和 10 mL 硫脲—抗坏血酸溶液(3.2.5),以水稀释至刻度,混匀,室温放置 30 min。

5.3.4 在原子荧光光谱仪上,以盐酸(3.2.2)为载液剂,硼氢化钾溶液(3.2.6)为还原剂,加热原子化炉温至 700℃,以铈特种空心阴极灯为激发光源,测量试剂溶液的荧光强度,减去试剂空白溶液的荧光强度,从工作曲线上查出铈的浓度。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0.050、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 铈标准溶液(3.3.2)于一组 100 mL 容量瓶中,该标准溶液对应的铈的浓度为 0.025、0.050、0.100、0.150、0.200、0.250 $\mu\text{g/mL}$ 。以下按 5.3.3 进行。

5.4.2 在与试剂测定相同条件下测量标准溶液的荧光强度,减去试剂空白溶液的荧光强度。以铈浓度为横坐标,荧光强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按式(1)计算铈含量 $w(\text{Sb})$:

$$w(\text{Sb})(\%) = \frac{c \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^6}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

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

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至三位小数,若微量小于0.010%时表示至四位小数。

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)按以下表2数据采用线性内插法求得:

表 2

$w(\text{Sb})/\%$	0.002 1	0.008 7	0.016	0.049
$r/\%$	0.000 4	0.001 0	0.002	0.003

7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立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)按以下表3数据采用线性内插法求得:

表 3

$w(\text{Sb})/\%$	0.002 1	0.008 7	0.016	0.049
$R/\%$	0.000 6	0.001 5	0.003	0.004

注:重复性(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准差。

再现性(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准差。

8 质量保证和控制

应用国家标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

方法 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锑含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中锑含量的测定。测定范围:0.050%~1.00%。

10 方法原理

试料用硝酸-酒石酸溶解,于原子吸收光谱仪波长217.6 nm处,使用空气-乙炔火焰测量锑的吸光度。

11 试剂

11.1 市售试剂

11.1.1 酒石酸。

11.1.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL),优级纯。

11.2 溶液

11.2.1 硝酸(1+1)。

11.2.2 混合酸:称取 100 g 酒石酸(11.1.1),溶于 1 000 mL 硝酸(11.2.1)中。

11.2.3 锌基体溶液(100 mg/mL):称取 50 g 金属锌($\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,分次加入适量硝酸(11.2.2)溶解,移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

11.3 标准溶液

铈标准溶液:称取 0.250 0 g 金属铈($\geq 99.99\%$)置于 100 mL 烧杯中,加入 15 g 酒石酸(11.1.1)、15 mL 硝酸(11.2.2),低温溶解后取下,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 250 μg 铈。

12 仪器

原子吸收光谱仪,附铈空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡达到下列指标者均可使用:

- 特征浓度:在与测量溶液的基体相一致的溶液中,铈的特征浓度应不大于 0.55 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 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”浓度标准溶液)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 217.6 nm;灯电流 3.0 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。

13.2 空白试验

随同试料做空白试验(基体匹配的需作基体空白试验)。

13.3 测定

13.3.1 将试料(13.1)置于 100 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 15 mL 混合酸(11.2.2),低温加热至溶解完全,冷却。

表 4

铈含量(质量分数)/%	试料量/%	试液总体积/mL	加入混合酸(3.2.2)量/mL
0.050~0.250	1.000	100	0
>0.250~1.00	0.500	200	5

13.3.2 按表 4 将试液移入相应的容量瓶中,加入相应混合酸(11.2.2),用水稀释至刻度,混匀。

13.3.3 使用空气—乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 217.6 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铈浓度。

13.4 工作曲线的绘制

13.4.1 移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 铈标准溶液(11.3)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入与试料中相当量的锌基体溶液(11.2.3)和 10 mL 混合酸(11.2.2),以水稀释至刻度,混匀。该标准溶液的铈的浓度为 0.5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

13.4.2 在与试料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,以铈浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

14 分析结果的计算

按式(2)计算锑含量 $w(\text{Sb})$:

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

式中:

c ——自工作曲线上查得锑的浓度,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,若锑量小于 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 7 数据采用线性内插法求得:

表 5

$w(\text{Sb})/\%$	0.051	0.098	0.20	0.95
$r/\%$	0.003	0.006	0.02	0.04

15.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立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 6 数据采用线性内插法求得:

表 6

$w(\text{Sb})/\%$	0.051	0.098	0.20	0.95
$R/\%$	0.004	0.009	0.02	0.05

注:重复性(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准差。

再现性(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准差。

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。