



中华人民共和国国家标准

GB/T 12689.1—2004
代替GB/T 12689.1—1990
GB/T 12689.13—1990
GB/T 12689.14—1990

锌及锌合金化学分析方法 铝量的测定 铬天青 S-聚乙二醇 辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶 分光光度法、CAS 分光光度法和 EDTA 滴定法

The methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys—
The determination of aluminum content—
The chromazurol S-polyethylene glycol octyl
phenylether-cetylpyridine bromine spectrophotometric
method and the chromeazurol S spectrophotometric
method and the EDTA titrimetric 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 1 部分。

本部分采用三种化学分析方法测定锌及锌合金中的铝量。方法 1 是对 GB/T 12689.13—1990《锌及锌合金化学分析方法 电热原子吸收光谱法测定铝量》的修订。方法 2 是对 GB/T 12689.14—1990《锌及锌合金化学分析方法 锆天青 S 分光光度法测定铝量》的修订。方法 3 是对 GB/T 12689.1—1990《锌及锌合金化学分析方法 EDTA 滴定法测定铝量》的修订,修改采用了 ISO 1169—1975《锌合金铝量的测定—容量法》,只对文本格式进行了修改。

本部分与 GB/T 12689.13~14—1990 和 GB/T 12689.1—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,由电热原子吸收光谱法,修改为: CAS-OP-CPB 分光光度法,测定范围由 0.000 5%~0.5%修改为 0.000 3%~0.010%。
- 方法 2 改变了测定方法,测定范围由 0.001%~0.5%修改为 0.010%~0.500%。
- 方法 3 选择称大样具有代表性,称取 5 g 试样;加盐酸羟胺破坏过氧化氢;只采用二甲酚橙作指示剂;增大 EDTA 溶液浓度;增大锌标准滴定溶液浓度。

本部分代替 GB/T 12689.13—12689.14—1990 和 GB/T 12689.1—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。

本部分方法 1 由株洲冶炼集团公司起草。

本部分方法 1 由白银公司西北铅锌冶炼厂、葫芦岛有色集团公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、水口山有色金属公司参加起草。

本部分方法 1 主要起草人:黎益群、向德磊、陶明。

本部分方法 1 主要验证人:郭月芳、戴瑶、卓毓瑞、谢丽。

本部分方法 2 由株洲冶炼集团公司起草。

本部分方法 2 由白银公司西北铅锌冶炼厂、葫芦岛有色集团公司、水口山有色金属公司、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:钟勇、向德磊、郭月芳。

本部分方法 2 主要验证人:石镇泰、崔安芳、胡桂英、卓毓瑞。

本部分方法 3 由葫芦岛有色集团公司起草。

本部分方法 3 由株洲冶炼集团公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、白银公司西北铅锌冶炼厂、水口山有色金属公司参加起草。

本部分方法 3 主要起草人:李遵义、周伟。

本部分方法 3 主要验证人:黎益群、涂小红、郭月芳、张爱珍。

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/T 12689.13~14—1990、GB/T 12689.1—1990。

锌及锌合金化学分析方法

铝量的测定 铬天青 S-聚乙二醇 辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶 分光光度法、CAS 分光光度法和 EDTA 滴定法

方法 1 铬天青 S-聚乙二醇辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶分光光度法

1 范围

本部分规定了锌及锌合金中铝含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铝含量的测定。测定范围：0.000 3%~0.010%。

2 方法原理

试料用盐酸-过氧化氢溶解，在微酸性介质中，铝与铬天青 S(CAS)、聚乙二醇辛基苯基醚(OP)、溴化十六烷基吡啶(CPB)生成有色胶束络合物，于分光光度计波长 620 nm 处测量吸光度。

3 试剂

3.1 市售试剂

3.1.1 基体锌(锌 \geq 99.999%，铝 \leq 0.000 1%)。

3.1.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)，优级纯。

3.1.3 过氧化氢(30%)。

3.2 溶液

3.2.1 盐酸(1+19)。

3.2.2 乙酸钠溶液(300 g/L)。

3.2.3 硫脲溶液(100 g/L)。

3.2.4 抗坏血酸(100 g/L)；用时现配。

3.2.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L)；用时现配。

3.2.6 铬天青 S(CAS)溶液(0.67 g/L)：称取 0.30 g 铬天青 S 溶于 30 mL 无水乙醇中，用水稀释至 450 mL。显色溶液的摩尔吸光系数(ϵ)应大于 $5.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3.2.7 聚乙二醇辛基苯基醚(OP)溶液(2+998)。

3.2.8 溴化十六烷基吡啶(CPB)溶液(0.050 g/L)：称取 0.050 g 溴化十六烷基吡啶溶解于 50 mL 无水乙醇中，用水稀释至 1 000 mL。

3.2.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取无水乙酸钠 300 g 溶于 500 mL 水中，加入 36 mL 冰乙酸，调节溶液的 pH 值为 6.0~6.4(用 pH 计测量)，用水稀释至 1 000 mL。

3.2.10 锌基体溶液(0.020 g/mL)：称取 10.000 g 基体锌(3.1.1)于 300 mL 烧杯中，盖上表皿，分次加入 30 mL 盐酸(3.1.2)，1 mL~2 mL 过氧化氢(3.1.3)，低温加热至溶解完全，煮沸冒大气泡 2 min~3 min。取下稍冷，补加盐酸(3.1.2)至 50 mL，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3.3 标准溶液

3.3.1 铝标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 金属铝($w(\text{Al}) \geq 99.99\%$)于 3 00mL 烧杯中，加入 50 mL 盐

酸(3.1.2),低温加热溶解完全,冷却,移入1 000 mL容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含100 μg铝。

3.3.2 铝标准溶液:移取10.00 mL的铝标准贮存液(3.3.1)于1 000 mL容量瓶中,加入10 mL盐酸(3.1.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 μg铝。

3.4 指示剂

麝香草酚蓝溶液(1 g/L):称取0.1 g麝香草酚蓝溶解于50 mL无水乙醇中,用水稀释至100 mL。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试料

称取1.000 g试样,精确至0.000 1 g。

5.2 空白试验

称取与试料相同量的基体锌(3.1.1),随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于100 mL烧杯中,盖上表皿,加入约8 mL盐酸(3.1.2),1~2滴过氧化氢(3.1.3),低温加热至溶解完全,煮沸冒大气泡1 min~2 min,取下稍冷。吹洗表皿及杯壁,冷却。按表1移入容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

表 1

铝含量(质量分数)/ %	试液总体积/mL	标准系列溶液中加入锌基体溶液体积(3.2.10)/ mL
0.000 3~0.002 0	50	5.0
>0.002 0~0.010	250	1.0

5.3.2 分取5.00 mL试液于50 mL容量瓶中,吹洗瓶壁至体积约10 mL。

5.3.3 加入2滴麝香草酚蓝溶液(3.4),用乙酸钠溶液(3.2.2)调至溶液呈橙红色(pH约为2),依次加入0.5 mL盐酸(3.2.1)、2.0 mL硫脲溶液(3.2.3)、3.0 mL抗坏血酸(3.2.4)、3.0 mL盐酸羟胺溶液(3.2.5)、4.5 mL铬天青S溶液(3.2.6),沿瓶壁加入5.0 mL聚乙二醇辛基苯基醚溶液(3.2.7)、4.0 mL溴化十六烷基吡啶溶液(3.2.8)、7.0 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(3.2.9)(每加一种试剂均需轻轻摇匀),用水稀释至刻度,混匀。

5.3.4 将部分溶液移入3 cm吸收池中,以试料空白溶液为参比,于分光光度计波长620 nm处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的铝量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取0.0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 mL铝标准溶液(3.3.2)分别置于一组50 mL容量瓶中,按表1加入锌基体溶液(3.2.10),该标准溶液对应的铝量分别为0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 μg。吹洗瓶壁至体积约10 mL,以下按5.3.3进行。

5.4.2 以试剂空白溶液为参比,在与试料测定相同条件下测量系列标准溶液的吸光度,以铝量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按式(1)计算铝含量 w(Al):

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

式中：

m_1 ——自工作曲线上查得铝量，单位为微克(μg)；

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)；

m_0 ——试料的质量，单位为克(g)。

所得结果表示至四位小数。

7 精密密度

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

$w(\text{Al})/\%$	0.000 6	0.002 3	0.005 2	0.010
$r/\%$	0.000 2	0.000 6	0.000 8	0.002

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)按表3数据采用线性内插法求得：

表 3

$w(\text{Al})/\%$	0.000 6	0.002 3	0.005 2	0.010
$R/\%$	0.000 3	0.000 8	0.001 0	0.002

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 2 CAS 分光光度法

9 范围

本部分规定了锌及锌合金中铝含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铝含量的测定。测定范围：0.010%~0.500%。

10 方法原理

试料用盐酸-过氧化氢溶解，在微酸性介质中，铝与铬天青S生成有色络合物，于分光光度计波长557.5 nm处测量吸光度。

11 试剂

11.1 市售试剂

11.1.1 基体锌(锌 $\geq 99.99\%$ ，铝 $< 0.0005\%$)。

11.1.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL),优级纯。

11.1.3 过氧化氢(30%)。

11.2 溶液

11.2.1 盐酸(1+19)。

11.2.2 氨水(1+6)。

11.2.3 氨水(1+139)。

11.2.4 铬天青 S(CAS)溶液(2 g/L):称取 1.0 g 铬天青 S 溶于 50 mL 无水乙醇中,用水稀释至 500 mL。显色溶液的摩尔吸光系数(ϵ)应大于 $2.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

11.2.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(160 g/L):称取无水乙酸钠 160 g 溶于 500 mL 水中,加 56 mL 冰乙酸,调节溶液的 pH 值为 4.6~5.0(用 pH 计测量),用水稀释至 1 000 mL。

11.2.6 抗坏血酸(20 g/L):用时现配。

11.2.7 硫脲溶液(100 g/L)。

11.2.8 锌基体溶液(5 mg/mL):称取 2.50 g 基体锌(11.1.1)置于 200 mL 烧杯中,盖上表皿,加 20 mL 盐酸(11.1.2)、数滴过氧化氢(11.1.3),低温加热至溶解完全,取下稍冷,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

11.3 标准溶液

11.3.1 铝标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 金属铝($\geq 99.99\%$)于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(11.2.1),低温加热溶解完全,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铝。

11.3.2 铝标准溶液:移取 25.00 mL 铝标准贮存溶液(11.3.1)于 500 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 μg 铝。

11.4 指示剂

麝香草酚蓝溶液(1 g/L):称取 0.1 g 麝香草酚蓝溶解于 50 mL 无水乙醇中,用水稀释至 100 mL。

12 仪器

分光光度计。

13 分析步骤

13.1 试料

称取 1.000 g 试样,精确至 0.000 1 g。

13.2 空白试验

称取与试料相同量的基体锌(11.1.1),随同试料做空白试验。

13.3 测定

13.3.1 将试料(13.1)置于 200 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL 盐酸(11.1.2),数滴过氧化氢(11.1.3),低温加热至溶解完全,取下稍冷,吹洗表皿及杯壁,冷却。

13.3.2 按表 4 移入容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

表 4

铝含量(质量分数)/%	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.010~0.100	250	5.00
0.100~0.300	250	2.00
0.300~0.500	500	2.00

13.3.3 按表 4 分取试液于 100 mL 容量瓶中,加水至约 10 mL。

13.3.4 加入 2 滴麝香草酚蓝溶液(11.4),用盐酸(11.2.1)和氨水(11.2.2 和 11.2.3)调至溶液呈微红色(pH 约为 2),依次加入 1.0 mL 盐酸(11.2.1)、1.0 mL 抗坏血酸(11.2.6)、2.0 mL 硫脲溶液(11.2.7)、2.5 mL 铭天青 S 溶液(11.2.4)、5.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(11.2.5)(每加一种试剂均需摇匀)。用水稀释至刻度,混匀。

13.3.5 将部分溶液移入 1 cm 或 2 cm 吸收池中,以试料空白溶液为参比,于分光光度计波长 557.5 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的铝量。

13.4 工作曲线的绘制

13.4.1 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 铝标准溶液(11.3.2)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入与试料相当量的铗基体溶液(11.2.8),该标准溶液对应的铝量分别为 0.5、0.00、10.00、15.00、20.00、25.00 μg。依次加水至约 10 mL,以下按 13.3.4 进行。

13.4.2 以试剂空白溶液为参比,在与试料测定相同条件下测量标准溶液的吸光度,以铝量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

14 分析结果的计算

按式(2)计算铝含量 $w(Al)$;

$$w(Al)(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-5}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的铝量,单位为微克(μg);

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);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至三位小数。

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

$w(Al)/\%$	0.011	0.100	0.279	0.396	0.500
$r/\%$	0.002	0.010	0.016	0.017	0.020

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

$w(Al)/\%$	0.011	0.100	0.279	0.396	0.500
$R/\%$	0.002	0.015	0.020	0.023	0.030

注:重复性(r)为 2.8 S_r , S_r 为重复性标准差。
再现性(R)为 2.8 S_R , S_R 为再现性标准差。

16 质量保证和控制

应用国家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 EDTA 滴定法

17 范围

本部分规定了锌及锌合金中铝含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铝含量的测定。测定范围:0.500%~13.00%。

18 方法原理

试料用盐酸、过氧化氢溶解,加入过量的 EDTA 溶液,在乙酸钠缓冲溶液中,以锌标准溶液滴定过量的 EDTA,用氟化钠分解铝 EDTA 络合物,再以锌标准溶液滴定释放的 EDTA。

19 试剂

19.1 市售试剂

19.1.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

19.1.2 氨水(ρ 0.89 g/mL)。

19.1.3 过氧化氢(30%)。

19.2 溶液

19.2.1 盐酸(1+1)。

19.2.2 盐酸羟胺溶液(200 g/L)。

19.2.3 EDTA 溶液(90 g/L);称取 90 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 800 mL 温水中,冷却至室温,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

19.2.4 乙酸钠缓冲溶液(270 g/L);称取 135 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 300 mL 温水中,过滤,再加 15 mL 冰乙酸,调节溶液的 pH 值在 5~5.5 范围内(用 pH 计测定),用水稀释至 500 mL,混匀。

19.2.5 氟化钠溶液(100 g/L);称取 100 g 氟化钠,溶于 1 000 mL 沸水中,冷却至室温,用快速滤纸过滤,滤液贮存于聚乙烯塑料瓶中。

19.3 锌标准滴定溶液(0.05 mol/L)

称取 3.269 0 g 锌粒($\geq 99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL 盐酸(19.2.1),加热溶解后,用 100 mL 水稀释,加 1 滴甲基红溶液(19.4.1),用氨水(19.1.2)中和,逐滴加盐酸(19.2.1)至溶液变为红色,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

19.4 指示剂

19.4.1 甲基红乙醇溶液(1 g/L);称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中,混匀。

19.4.2 二甲酚橙溶液(10 g/L);称取 1 g 二甲酚橙溶于 100 mL 水中,混匀。

20 分析步骤

20.1 试料

称取 5.000 g 试样,精确至 0.000 1 g。

20.2 测定

20.2.1 将试料(20.1)置于 500 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 50 mL 盐酸(19.2.1)溶解。

20.2.2 加几滴过氧化氢(19.1.3),加热煮沸使其溶解完全,加入 5.0 mL 盐酸羟胺溶液(19.2.2)使过量的过氧化氢分解,冷却。

20.2.3 按表 7 定容于相应的容量瓶中,并分取相应体积的溶液于 500 mL 锥形瓶中,加入相应的 EDTA 溶液(19.2.3),用水稀释至约 250 mL,混匀。

表 7

铝含量(质量分数)/%	定容体积/mL	分取体积/mL	加入 EDTA 体积/约 mL
0.500~1.00	100	50.00	180
1.00~3.00	100	20.00	80
3.00~6.00	200	20.00	55
6.00~13.00	200	10.00	30

20.2.4 加入 1 滴甲基红溶液(19.4.1),用氨水(19.1.2)和盐酸(19.2.1)恰好中和至颜色变成黄色,加入 25 mL 缓冲溶液(19.2.4),煮沸 2 min~3 min,冷却。

20.2.5 加入 2~3 滴二甲酚橙溶液(19.4.2),用锌标准滴定溶液(19.3)滴定过量的 EDTA 至溶液变成紫红色。

20.2.6 加入 25 mL 氟化钠溶液(19.2.5),煮沸 2 min~3 min,冷却。

20.2.7 以锌标准滴定溶液(19.3)滴定被释放的 EDTA,直至溶液变成紫色。

21 分析结果的计算

按式(3)计算铝含量 $w(\text{Al})$:

$$w(\text{Al})(\%) = \frac{C \cdot V_2 \cdot V_0 \cdot 26.98 \times 10^3}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

C ——锌标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定试液消耗的锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

26.98——铝的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至二位小数。

22 精密度

22.1 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 8 数据采用线性内插法求得:

表 8

$w(\text{Al})/\%$	0.500	1.20	5.00	10.18	15.00
$r/\%$	0.020	0.03	0.08	0.15	0.20

22.2 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

GB/T 12689.1—2004

况不超过5%，再现性限(R)按表9数据采用线性内插法求得：

表 9

$w(\text{Al})/\%$	0.500	1.20	5.00	10.18	15.00
$R/\%$	0.030	0.04	0.10	0.20	0.30

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。

23 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。