



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 12689.10—2004  
代替 GB/T 12689.6—1990

## 锌及锌合金化学分析方法 锡量的测定 苯芴酮-溴化十六烷 基三甲胺分光光度法

The methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys  
—The determination of tin content  
—The phenylfluorone-cetyltrimethylammonium bromide  
spectrophotometric 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 10 部分。

本部分是对 GB/T 12689.6—1990《锌及锌合金化学分析方法 苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺分光光度法测定锡量》的修订。

本部分与 GB/T 12689.6—1990 相比,主要发生了如下变动:

——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;

——测定范围由 0.000 5%~0.1%修改为 0.000 1%~0.100%;在显色溶液中,当锡量大于 30  $\mu\text{g}$  时,增加了乙酸乙酯萃取分离消除铈的干扰。

本部分代替 GB/T 12689.6—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。

本部分由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂起草。

本部分由葫芦岛有色集团公司、白银公司西北铅锌冶炼厂、株洲冶炼集团公司、水口山有色金属公司参加起草。

本部分主要起草人:廖述纯、刘彻、邓志辉。

本部分主要验证人:戴瑶、石镇泰、彭新湘、鲁春艳。

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; [TTP://www.macylab.com](http://www.macylab.com) TEL:400-616-4686

——GB/T 12689.6—1990。

# 锌及锌合金化学分析方法

## 锡量的测定 苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺分光光度法

### 1 范围

本部分规定了锌及锌合金中锡含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中锡含量的测定。测定范围：0.000 1%~0.100%。

### 2 方法原理

试料用硫酸与过氧化氢溶解，冒烟除去过氧化氢，在 0.6 mol/L 的硫酸介质中，锡(IV)与苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺生成有色络合物，于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。

铁(III)、小于 30 μg 锑(III)的干扰，加入酒石酸、高锰酸钾和抗坏血酸消除；锆(IV)小于 0.5 μg 时不干扰测定；在显色溶液中，当锑量大于 30 μg 时，在稀硫酸、酒石酸、硫氰酸铵介质中，用乙酸乙酯萃取锡的硫氰酸络合物，使锡与锑分离，用硫酸与硝酸破坏有机相，再用苯芴酮-溴化十六烷基三甲胺分光光度法测定锡量。

### 3 试剂

#### 3.1 市售试剂

3.1.1 乙酸乙酯。

3.1.2 过氧化氢(30%)。

3.1.3 硫酸( $\rho$ 1.84 g/mL)，优级纯。

3.1.4 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)，优级纯。

#### 3.2 溶液

3.2.1 硫酸(1+1)。

3.2.2 硫酸(1+19)。

3.2.3 硫酸(5 mol/L)。

3.2.4 酒石酸溶液(50 g/L)。

3.2.5 硫氰酸铵溶液(500 g/L)。

3.2.6 氢氧化钠溶液(100 g/L)，优级纯。

3.2.7 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

3.2.8 抗坏血酸溶液(20 g/L)：每 100 mL 抗坏血酸溶液中加入 5 滴硫酸(3.2.3)，混匀，用时现配。

3.2.9 苯芴酮乙醇溶液(0.3 g/L)：称取 0.06 g 苯芴酮，溶于 195 mL 乙醇和 5 mL 硫酸(3.2.3)中，混匀，贮存于棕色瓶中。

3.2.10 溴化十六烷基三甲胺乙醇溶液(10 g/L)：称取 1 g 溴化十六烷基三甲基胺，溶于 100 mL 乙醇中。

#### 3.3 标准溶液

3.3.1 锡标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 金属锡( $\geq$ 99.99%)于 300 mL 烧杯中，加 10 mL 硫酸(3.1.3)，高温加热溶解完全，取下冷却，用硫酸(3.2.3)移入 1 000 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 锡。

3.3.2 锡标准溶液：移取 5.00 mL 锡标准贮存溶液(3.3.1)于 500 mL 容量瓶中，用硫酸(3.2.2)稀释

至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1  $\mu\text{g}$  锡。

### 3.4 指示剂

对硝基酚指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 对硝基酚,用 100 mL 水溶解。

## 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

锡含量(质量分数)/%	试料/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.000 1~0.000 5	1.000	—	全量
>0.000 5~0.002 0	0.250	—	全量
>0.002 0~0.005 0	1.000	100	10.00
>0.005 0~0.015	0.500	100	5.00
>0.015~0.040	0.500	250	5.00
>0.040~0.100	0.500	250	2.00

### 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 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硫酸(3.2.3),分次加入 2 mL 过氧化氢(3.1.2),低温加热溶解完全,继续加热冒烟至近干,取下冷却。

5.3.2 当锡 $\leq$ 0.002%时,加 2 mL 酒石酸溶液(3.2.4),水洗表面皿及杯壁,用水稀释至 15 mL,加热使盐类溶解完全,取下冷却。以下按 5.3.4 进行。

5.3.3 当锡 $>$ 0.002%时,加 20 mL 酒石酸溶液(3.2.4)、5 mL 硫酸(3.2.3),水洗表面皿及杯壁,加热使盐类溶解完全,取下冷却至室温,按表 1 移入相应的容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取试液于 100 mL 烧杯中,加 2 mL 酒石酸溶液(3.2.4),用水稀释至 15 mL。

5.3.4 当显色溶液中锡量 $<$ 30  $\mu\text{g}$  时,按 5.3.9 进行。

5.3.5 当显色溶液中锡量 $\geq$ 30  $\mu\text{g}$  时,将试液(5.3.2~5.3.3)移入预先加有 20 mL 酒石酸溶液(3.2.4)的 125 mL 分液漏斗中。

5.3.6 加 3 mL 硫酸(3.2.3),加水至 60 mL,加 10 mL 硫氰酸铵溶液(3.2.5)、20.0 mL 乙酸乙酯(3.1.1),立刻振荡萃取 2 min,静置分层,弃去水相,保留有机相。

5.3.7 将有机相倒入 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硫酸(3.2.1),低温加热至乙酸乙酯有机相完全挥发,再高温加热至有机物完全炭化,滴加 1 mL~3 mL 硝酸(3.1.4)至溶液清亮,继续加热冒三氧化硫白烟至体积约 0.5 mL,取下冷却。

5.3.8 加 2 mL 酒石酸溶液(3.2.4),水洗表面皿及杯壁,加热溶解盐类,取下冷却,用水稀释至 15 mL。

5.3.9 加 1 滴对硝基酚指示剂(3.4),用氢氧化钠溶液(3.2.6)中和至黄色出现,再滴加硫酸(3.2.3)至无色,补加 6.0 mL 硫酸(3.2.3),用水洗入 50 mL 比色管中。

5.3.10 滴加高锰酸钾溶液(3.2.7)至红色不褪,放置 2 min,加入 2.0 mL 抗坏血酸溶液(3.2.8),混

匀,加 2.0 mL 溴化十六烷基三甲胺乙醇溶液(3.2.10)、3.0 mL 苯芴酮乙醇溶液(3.2.9),以水稀释至刻度,混匀,放置 30 min。

5.3.11 将部分溶液移入 3 cm 吸收池中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测其吸光度。从工作曲线上查出相应锡量。

#### 5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 当显色溶液中锡量  $< 30 \mu\text{g}$  时,移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锡标准溶液(3.3.2),置于一组 50 mL 比色管中,该标准溶液对应的锡量为 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00  $\mu\text{g}$ 。加 2 mL 酒石酸溶液(3.2.4),用水稀释至 20 mL 左右,以下按 5.3.9 进行。

5.4.2 当显色溶液中锡量  $\geq 30 \mu\text{g}$  时,移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锡标准溶液(3.3.2),该标准溶液对应的锡量为 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00  $\mu\text{g}$ 。分别置于预先加有 20 mL 酒石酸溶液(3.2.4)的 125 mL 分液漏斗中,以下按 5.3.6~5.3.10 条进行。

5.4.3 将部分溶液移入 3 cm 吸收池中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度,以锡量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

### 6 分析结果的计算

按下式计算锡含量  $w(\text{Sn})$ :

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

式中:

$m_1$ ——自工作曲线上查得的锡量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$V_0$ ——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,若锡量小于 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( $r$ )按表 2 数据采用线性内插法求得:

表 2

$w(\text{Sn})/\%$	0.000 2	0.000 6	0.001 1	0.003 1	0.015	0.100
$r/\%$	0.000 1	0.000 2	0.000 3	0.000 6	0.002	0.010

#### 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

$w(\text{Sn})/\%$	0.000 2	0.000 6	0.001 1	0.003 1	0.015	0.100
$R/\%$	0.000 1	0.000 2	0.000 4	0.000 7	0.002	0.010

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。

---