



中华人民共和国国家标准

GB/T 12689.12—2004

锌及锌合金化学分析方法 铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、 镧、铈量的测定 电感耦合等离子体 —发射光谱法

The methods for chemical analysis of zinc and zinc alloys—
The determination of lead, cadmium, iron, copper, tin, aluminium,
arsenic, stibium, magnesium lanthanum and cerium contents—
The inductively coupled plasma-optical emission 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
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 12 部分。本系列是首次制定。

本系列不作为仲裁方法。

本系列附录 A 为资料性附录。

本系列标准由中国有色金属工业协会提出。

本系列标准由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本系列标准由葫芦岛有色集团公司负责起草。

本系列由葫芦岛有色集团公司起草。

本系列由白银公司西北铅锌冶炼厂、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、水口山有色金属集团参加起草。

本系列主要起草人:周伟、陈燕、李飞、王向红。

本系列主要验证人:陈平、刘传仕、师世龙、周跃先。

本系列由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

锌及锌合金化学分析方法

铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、 镧、铈量的测定 电感耦合等离子体 —发射光谱法

1 范围

本部分规定了锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素含量的测定方法。

本部分适用于锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素含量的测定。

测定范围见表1：

表 1

元素	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al	As	Sb	La	Ce	Mg
含量/%	0.000 5 ~2.0	0.000 5 ~0.50	0.000 5 ~0.30	0.000 2 ~6.00	0.000 5 ~0.03	0.000 5 ~12.0	0.001 ~0.02	0.002 ~0.5	0.005 ~0.5	0.005 ~0.5	0.005 ~0.5

2 方法原理

试剂用稀硝酸溶解。在稀硝酸介质中，利用电感耦合等离子体发射光谱仪，测定锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈元素含量。

3 试剂及材料

3.1 市售试剂

3.1.1 氢氧化钠，优级纯。

3.1.2 酒石酸。

3.1.3 基体锌粒(≥99.999 9%)。

3.1.4 硝酸(ρ1.42 g/mL)，优级纯。

3.1.5 盐酸(ρ1.19 g/mL)，优级纯。

3.1.6 硫酸(ρ1.84 g/mL)，优级纯。

3.2 溶液

3.2.1 硝酸(1+1)。

3.2.2 盐酸(1+1)。

3.2.3 硝酸(1.8 mol/L)。

3.2.4 酒石酸(200 g/L)。

3.2.5 氢氧化钠(10 g/L)。

3.2.6 盐酸-硝酸混合酸(3+1)。

3.2.7 锌基体溶液：称取 10.0 g 基体锌粒(3.1.3)，加入最少量硝酸(3.2.1)缓慢溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 g 锌。

3.3 标准贮存溶液(以下各元素贮存液均配制成 0.001 g/mL)

3.3.1 铅、镉、铁、铜标准贮存溶液：分别称取 0.250 0 g 金属铅、镉、铁、铜(≥99.99%)于一组 100 mL 烧杯中，分别加入 30 mL 硝酸(3.2.1)，盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，分别移入

一组 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.3.2 砷标准贮存溶液:称取 0.330 0 g 三氧化二砷($\geq 99.9\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 1.0 mL 氢氧化钠溶液(3.2.5),微热溶解后以硝酸(3.2.3)酸化,用硝酸(3.2.3)移入 250 mL 容量瓶中并稀释至刻度,混匀。

3.3.3 锡标准贮存溶液:称取 0.250 0 g 锡片($\geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 酒石酸(3.2.4)、20 mL 浓硫酸(3.1.6)溶解后,用盐酸(3.2.2)移入 250 mL 容量瓶中并稀释至刻度,混匀。

3.3.4 铝标准贮存溶液:称取 0.250 0 g 铝片($\geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(3.1.5)、15 mL 硝酸(3.1.4)溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.3.5 铋标准贮存溶液:称取 0.250 0 g 铋粉($\geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 酒石酸(3.2.4)、30 mL 硝酸(3.2.1)加热溶解后,用硝酸(3.2.1)移入 250 mL 容量瓶中并稀释至刻度,混匀。

3.3.6 镧标准贮存溶液:称取 0.293 2 g 三氧化二镧($\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$),预先在 1 000°C 灼烧 1 h,置于干燥器中冷却,备用)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(3.2.2),加热溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.3.7 铈标准贮存溶液:称取 0.307 1 g 氧化铈($\text{CeO}_2 \geq 99.9\%$),预先在 1 000°C 灼烧 1 h,置于干燥器中冷却,备用)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸-硝酸混合酸(3.2.6),加热溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.3.8 镁标准贮存溶液:称取 0.414 6 g 氧化镁($\text{MgO} \geq 99.9\%$),预先在 900°C 马弗炉中灼烧 1 h,置于干燥器中冷却,备用),加入 30 mL 盐酸(3.2.2),加热溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.4 铝标准贮存溶液(用于测定合金用)。

称取 2.500 0 g 铝片($\geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(3.1.5)、15 mL 硝酸(3.1.4)溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.01 g 铝。

3.5 标准溶液(以下各元素标准溶液均配制成为 0.000 1 g/mL)

3.5.1 铅、镉、铁、铜标准溶液:分别移取 10.00 mL 铅、镉、铁、铜标准贮存溶液(3.3.1)置于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 硝酸(3.1.4),用水稀释至刻度,混匀。

3.5.2 砷标准溶液:移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液(3.3.2)置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(3.2.3)稀释至刻度,混匀。

3.5.3 锡、铝、铋、镧、铈、镁标准溶液:分别移取 10.00 mL 锡、铝、铋、镧、铈、镁标准贮存溶液(3.3.3)~(3.3.8)置于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 硝酸(3.1.4),用水稀释至刻度,混匀。

3.6 材料

氩气($\geq 99.99\%$)。

4 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪。

光源:等离子体光源,使用功率 750 W~1 750 W。

仪器的参考工作条件见附录 A。

5 试样

试样应处理表面。

取适量样品加入(1+9)硝酸反应后立即流水冲洗,彻底洗净后加入酒精冲洗,取出阴干。

6 分析步骤

6.1 分析试液的配制

6.1.1 试料

称取 1.000 g 试样,精确至 0.000 1 g。

6.1.2 当铝含量 $\leq 1.00\%$ 时,将试料(6.1.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 12 mL~16 mL 硝酸(3.2.1),微沸溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

当铝含量 $> 1.00\%$ 时,将试料(6.1.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL~35 mL 硝酸(3.2.1),微沸溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.2 标样溶液的配制

根据所测产品的化学成分,移取适当量的标准溶液(3.3)~(3.5),按下表 2 配制标样溶液曲线。标样溶液要匹配与称样量一致的锌基体溶液(3.2.7),配制酸度保持在(1 mol/L~1.4 mol/L)。

表 2 %

标准曲线	1	2	3	4	5	6	7
合金元素 1	0.8m	m	(3m+M)/4	(m+M)/2	(m+3M)/4	M	1.2M
合金元素 2	1.2M	M	(m+3M)/4	(m+M)/2	(3m+M)/4	m	0.8m
合金元素 3	(3m+M)/4	m	0.8m	(m+M)/2	1.2M	M	(m+3M)/4
合金元素 4	(m+3M)/4	M	1.2M	(m+M)/2	0.8m	m	(3m+M)/4
合金元素 5	m	(3m+M)/4	1.2M	M	(m+3M)/4	0.8m	(m+M)/2
合金元素 6	M	(m+3M)/4	0.8m	(m+M)/2	1.2M	(3m+M)/4	m
合金元素 7	(m+M)/2	0.8m	(3m+M)/4	1.2M	(m+3M)/4	m	M
杂质元素 1	blank	0.2L	0.5L	0.8L	L	1.2L	1.5L
杂质元素 2	0.2L	0.5L	0.8L	L	1.2L	1.5L	blank
杂质元素 3	0.5L	0.8L	L	1.2L	1.5L	blank	0.2L
杂质元素 4	0.8L	L	1.2L	1.5L	blank	0.2L	0.5L
杂质元素 5	L	1.2L	1.5L	blank	0.2L	0.5L	0.8L
杂质元素 6	1.2L	1.5L	blank	0.2L	0.5L	0.8L	L
杂质元素 7	1.5L	blank	0.2L	0.5L	0.8L	L	1.2L

注: m——所测样品合金元素最小含量(%);
M——所测样品合金元素最大含量(%);
L——所测样品杂质元素最大含量(%)。

6.3 测定

6.3.1 测定条件

氩气流量:冷却气流量 14 L/min,辅助气流量 0 L/min~1.5 L/min,载气流量 0.6 L/min~0.7 L/min。

6.3.2 分析线见表 3、表 4。

分析锌锭,推荐谱线如下:

表 3

元素	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al	As	Sb
波长/nm	220.3	228.8	238.2	324.7	189.9	394.4	189.0	231.1
(摄数)	(152)	(147)	(141)	(103)	(176)	(85)	(177)	(145)

分析锌合金,推荐谱线如下:

表 4

元素	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al	Al	As	Sb	Mg	La	Ce	Cd
波长/nm (极数)	220.3 (152)	228.8 (147)	238.2 (141)	324.7 (103)	189.9 (176)	394.4 (85)	309.2 (108)	189.0 (177)	231.1 (145)	279.0 (120)	333.7 (100)	418.6 (80)	214.4 (157)
注：当 As 含量 > 0.01% 时，Cd 线需采用 Cd214.4nm(157)。													

6.3.3 将分析试液(6.1)与标样溶液(6.2)同时进行等离子体光谱测定。

7 分析结果的计算

使用 ICP 发射光谱仪，绘制标样溶液曲线，当工作曲线线性 $r \geq 0.999$ 时，进行试样测定，结果即是所测元素的百分含量。

所得结果表示二位有效数字。若铝、铜大于 1.00% 时表示至小数点后二位。

8 精密度

8.1 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

元素	含量/%										
		r /%	0.000 44	0.001 5	0.014	0.10	0.64	1.00	2.00		
元素 Cd	含量/%	0.000 45	0.001 1	0.008 0	0.020	0.16	0.32				
	r /%	0.000 10	0.000 3	0.000 6	0.002	0.01	0.02				
元素 Fe	含量/%	0.000 43	0.001 3	0.011	0.064	0.30					
	r /%	0.000 20	0.000 3	0.003	0.005	0.02					
元素 Cu	含量/%	0.000 18	0.002 2	0.007 5	0.12	0.20	1.00	5.00			
	r /%	0.000 06	0.000 2	0.000 7	0.01	0.02	0.04	0.20			
元素 Sn	含量/%	0.000 42	0.002 2	0.011	0.030						
	r /%	0.000 20	0.000 4	0.002	0.003						
元素 Al	含量/%	0.000 50	0.002 0	0.010	0.15	0.50	1.00	3.78	7.42	10.21	
	r /%	0.000 15	0.000 3	0.002	0.02	0.03	0.06	0.15	0.25	0.35	
元素 As	含量/%	0.001 1	0.004 1	0.010 0	0.020						
	r /%	0.000 3	0.000 7	0.001 5	0.002						
元素 Sb	含量/%	0.004 2	0.050	0.096	0.16	0.30	0.50				
	r /%	0.001 0	0.005	0.008	0.02	0.03	0.04				
元素 La	含量/%	0.005 0	0.019	0.049	0.15						
	r /%	0.000 6	0.002	0.005	0.01						
元素 Ce	含量/%	0.006 6	0.014	0.034	0.30						
	r /%	0.000 6	0.002	0.003	0.02						
元素 Mg	含量/%	0.021	0.053	0.13	0.50						
	r /%	0.002	0.004	0.01	0.025						

8.2 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6数据采用线性内插法求得:

表 6

元素 Pb	含量/%	0.000 44	0.001 5	0.014	0.10	0.64	1.00	2.00		
	R/%	0.000 15	0.000 3	0.002	0.01	0.04	0.08	0.15		
元素 Cd	含量/%	0.000 45	0.001 1	0.008 0	0.020	0.16	0.32			
	R/%	0.000 10	0.000 3	0.000 7	0.003	0.01	0.02			
元素 Fe	含量/%	0.000 43	0.001 3	0.011	0.064	0.30				
	R/%	0.000 20	0.000 3	0.003	0.005	0.02				
元素 Cu	含量/%	0.000 18	0.002 2	0.007 5	0.12	0.20	1.00	5.00		
	R/%	0.000 08	0.000 3	0.000 7	0.01	0.02	0.06	0.20		
元素 Sn	含量/%	0.000 42	0.002 2	0.011	0.030					
	R/%	0.000 20	0.000 4	0.002	0.003					
元素 Al	含量/%	0.000 50	0.002 0	0.010	0.15	0.50	1.00	3.78	7.42	10.21
	R/%	0.000 15	0.000 4	0.002	0.02	0.03	0.08	0.35	0.40	0.50
元素 As	含量/%	0.001 1	0.004 1	0.010 0	0.020					
	R/%	0.000 6	0.000 8	0.001 5	0.002					
元素 Sb	含量/%	0.004 2	0.050	0.096	0.16	0.30	0.50			
	R/%	0.001 5	0.005	0.008	0.02	0.03	0.04			
元素 La	含量/%	0.005 0	0.019	0.049	0.15					
	R/%	0.000 6	0.002	0.005	0.01					
元素 Ce	含量/%	0.006 6	0.014	0.034	0.30					
	R/%	0.000 7	0.002	0.003	0.02					
元素 Mg	含量/%	0.021	0.053	0.13	0.500					
	R/%	0.002	0.004	0.01	0.025					

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。

9 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。

附录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

美国 THERMO—IRIS 型全谱直读等离子体光谱仪参考工作条件如表 A.1:

表 A.1

功率/W	辅助气/(L/min)	雾化压力 p_a	泵速/(r/min)	长波/s	短波/s
1 150	0.5	25	100	20	15
