

## 前 言

本标准合订本中《铜量的测定》方法 2、《铁量的测定》方法 1、《锡量的测定》方法 2、《锰量的测定》方法 1 及《镉量的测定》方法,分别为等效采用 ISO 1553:1976《含铜量不低于 99.90%的纯铜——电解法测定含铜量》、ISO 1812:1976《铜及铜合金铁量的测定——1,10-二氮杂菲分光光度法》、ISO 3111:1975《铜合金——合金元素锡的测定——滴定法》、ISO 2543:1973《铜及铜合金——锰量的测定——高碘酸钾分光光度法》、ISO 5960:1984《铜合金——镉含量的测定——火焰原子吸收光谱法》。采用说明如下:

- a) 《铜量的测定》方法 2:测定范围为大于 99.90%~99.98%,ISO 1553:1976 为不低于 99.9%;
- b) 《铁量的测定》方法 1:测定范围为 0.001 5%~0.50%,ISO 1812:1976 为不大于 0.4%(m/m);
- c) 《锡量的测定》方法 2:测定范围为大于 0.50%~10.00%,ISO 3111:1975 为 0.5%~13%;
- d) 《锰量的测定》方法 1:测定范围为 0.030%~2.50%,精密度按 GB 6379 在 1993 年选择五个水平,由八个实验室共同试验结果确定的。ISO 2543:1973 的测定范围为不大于 6%(m/m),无精密度的规定;
- e) 《镉量的测定》方法:测定范围为 0.50%~1.50%,ISO 5960:1984 为 0.000 5%~2.0%。

本系列标准改变了原标准以铜及铜合金的牌号设立分析方法标准的不合理标准体系结构,建立了以测定元素设分析方法标准的科学的标准体系结构。前者包括铜、黄铜、硅青铜和硅黄铜、锡青铜、白铜、铝青铜、铬青铜、镉青铜、铍青铜化学分析方法 9 个标准,共测定 21 个元素,125 个分析方法;后者为铜及铜合金化学分析方法 1 个标准,共测定 24 个元素,33 个分析方法,其体系已与国际标准接轨。

本系列标准的适用范围包括了 GB 466—82、GB 5231—85、GB 5232—85、GB 5233—85、GB 5234—85 中规定的全部铜及铜合金 88 个牌号的冶炼、加工产品及其相同牌号的铸造产品化学成分含量的测定。其中铜、铁、锌、铝、锰、锡、镍、碳、硫、铅、铬、铍、钛、氧、镉、磷、硅、砷、锑、铋量的测定方法为修订;《硅量的测定》方法 3(重量法)和《钴量的测定》方法,分别为原 GB 6520—86、GB 8550—87 两个标准中的相应方法经编辑性修改后予以重新确认的方法;银、镁、铈量的测定方法为新制定的方法。

本系列标准中《氧量的测定》方法(脉冲加热惰气熔融红外线吸收法),限于目前大部分生产单位和主要的使用单位缺乏测氧仪器的国情,原 YS/T 335—94(即 YB 731—70)《电真空器件用无氧铜含氧量金相检验方法》与新标准同时有效,待测氧仪器普及使用后,废弃原氧量的测定标准。

本系列标准生效之日起,代替 GB 5121—85、GB 5122—85、GB 6520—86、GB 8002—87、GB 8550—87 同时,原行业标准 YS/T 316—94(即 YB 55—64)、YS/T 326—94(即 YB 598—65)、YS/T 327—94(即 YB 599—65)、YS/T 328—94(即 YB 600—65)作废。

本系列标准中的附录,除《锰量的测定》、《磷量的测定》方法 2、《硅量的测定》方法 3 的附录 A 为标准的附录外,其他元素含量测定方法中的附录 A 均为提示的附录。

本系列标准由中国有色金属工业总公司提出。

本系列标准由洛阳铜加工厂、沈阳有色金属加工厂、中国有色金属工业总公司标准计量研究所负责起草。

本系列标准主要负责起草人:张德来、陈德润、覃彦。

本系列标准的起草单位及起草人如下表所示。

分 标 准	起 草 单 位	起 草 人
铜量的测定	洛阳铜加工厂	夏庆珠、姬德厚
铁量的测定	洛阳铜加工厂	杨代新、唐效芬
锌量的测定	沈阳有色金属加工厂	王建成、杨海东、羿淑清
铅量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润、高 嵩
锰量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
锡量的测定	白银有色金属公司西北铜加工厂	李继和、吉春芳
镍量的测定	上海铜管总厂	钱湖平
	浙江省冶金研究院	周寄展、孔水龙、江少娟
碳硫量的测定	沈阳有色金属加工厂	关金光
铅量的测定	沈阳铜加工厂	孙玉宝
钴量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
铬量的测定	白银有色金属公司西北铜加工厂	杨岁远
铍量的测定	航天总公司 621 所	黄树茂、姜秀玉
镁量的测定	沈阳有色金属加工厂	李素凤
银量的测定	沈阳有色金属加工厂	杨海东、王建成
锆量的测定	北京矿冶研究总院	周以华
钛量的测定	洛阳铜加工厂	原怀保
氧量的测定	洛阳铜加工厂	张德来
镉量的测定	洛阳铜加工厂	邓宛梅
磷量的测定	洛阳铜加工厂	王同玉、夏庆珠
硅量的测定	洛阳铜加工厂	宋顺茂
砷量的测定	沈阳有色金属加工厂	李素凤
铈量的测定	上海铜管总厂	谢景山
铋量的测定	北京有色金属研究总院	王克刚

## 铜及铜合金化学分析方法 锌量的测定

Copper and copper alloys—Determination of zinc content

代替 GB 5121.11—85  
GB 6520.9—86  
GB 8002.6—87  
GB 8002.7—87  
GB 8550.9—87

## 第一篇 方法1 火焰原子吸收光谱法测定锌量

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金中锌含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中锌含量的测定。测定范围：0.002 0%~2.00%。

## 2 引用标准

下列标准包括的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。在标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7728—87 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

## 3 方法提要

试料用硝酸或硝酸加氢氟酸或盐酸加过氧化氢溶解后，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 213.8 nm 处测量锌的吸光度。基体铜的干扰在配制标准溶液系列时，加入相应量的铜予以消除；合金中存在的其他元素不干扰测定。

## 4 试剂

4.1 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL)。

4.2 过氧化氢(30%)。

4.3 盐酸(1+1)。

4.4 硝酸(1+1)。

4.5 硼酸溶液(40 g/L)。

4.6 铜溶液：称取 10 g 纯铜(锌含量小于 0.000 1%)置于 500 mL 烧杯中，加入 70 mL 硝酸(4.4)，加热溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20 mg 铜。

4.7 锌标准贮存溶液：称取 0.500 0 g 纯锌置 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸(4.4)，加热溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，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 500  $\mu$ g 锌。

4.8 锌标准溶液：移取 20.00 mL 锌标准贮存溶液(4.7)置于 500 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸(4.4)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20  $\mu$ g 锌。

## 5 仪器

原子吸收光谱仪,附锌空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

灵敏度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,锌的特征浓度应不大于  $0.01 \mu\text{g/mL}$ 。

精密密度: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 0.85。

仪器工作条件见附录 A(提示的附录)。

## 6 分析步骤

### 6.1 试料

按表 1 称取试样,精确至  $0.0001 \text{ g}$ 。

表 1

锌含量, %	试料量, g	溶液总体积, mL	移取溶液体积, mL
0.002 0~0.010	1.000	—	全量
>0.010~0.080	0.200	—	全量
>0.080~0.40	0.250	100	10.00
>0.40~2.00	0.250	500	10.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

### 6.2 空白试验

6.2.1 随同试料做空白试验。

6.2.2 锌含量不大于 0.08% 时,称取与试料中相近量的纯铜(锌含量应小于 0.0001%),随同试料做空白试验。

### 6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸,加热溶解完全,煮沸除去氮的氧化物,冷却。试料含锡量大于 0.5% 时,将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸和滴加过氧化氢至试料完全溶解,煮沸除去过量的过氧化氢,冷却。

试料含硅量大于 0.5% 或有硝酸不溶物时,将试料(6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 硝酸和 3~5 滴氢氟酸,加热溶解完全,煮沸除去氮的氧化物,加入 10 mL 硼酸溶液,混匀,冷却。

6.3.1.1 锌含量不大于 0.08% 时,将溶液(6.3.1)移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

6.3.1.2 锌含量大于 0.08% 时,按表 1 移取溶液(6.3.1)于相应的容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,以水稀释至刻度,混匀。

6.3.2 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长  $213.8 \text{ nm}$  处,与标准溶液系列同时,以水调零,测量溶液的吸光度。所测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锌浓度。

### 6.4 工作曲线的绘制

#### 6.4.1 标准溶液系列的配制

6.4.1.1 锌含量为 0.002 0%~0.010%

移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锌标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 50.00 mL 铜溶液、5 mL 硝酸, 以水稀释至刻度, 混匀。

6.4.1.2 锌含量大于 0.010%~0.080%

移取 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 锌标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 10.00 mL 铜溶液、5 mL 硝酸, 以水稀释至刻度, 混匀。

6.4.1.3 锌含量大于 0.080%~0.40%

移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锌标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 1.25 mL 铜溶液、5 mL 硝酸, 以水稀释至刻度, 混匀。

6.4.1.4 锌含量大于 0.40%~2.00%

移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锌标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 1.00 mL 铜溶液、5 mL 硝酸, 以水稀释至刻度, 混匀。

6.4.2 使用空气-乙炔火焰, 于原子吸收光谱仪波长 213.8 nm 处, 以水调零, 测量溶液(6.4.1.1 或 6.4.1.2 或 6.4.1.3 或 6.4.1.4)的吸光度。减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的吸光度。以锌浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算锌的百分含量:

$$Zn(\%) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

- 式中:  $c$ ——自工作曲线上查得的试料溶液的锌浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;
- $V_0$ ——试液总体积, mL;
- $V_2$ ——分取试液稀释后的体积, mL;
- $V_1$ ——分取试液体积, mL;
- $m_0$ ——试料的质量, g。

所得结果表示至二位小数。若锌含量小于 0.10% 时, 表示至三位小数; 小于 0.010% 时, 表示至四位小数。

8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 %

锌 含 量	允 许 差
0.002 0~0.005 0	0.000 7
>0.005 0~0.015	0.002 0
>0.015~0.050	0.006
>0.050~0.15	0.020
>0.15~0.50	0.05
>0.50~2.00	0.10

第二篇 方法2 4-甲基-戊酮-2 萃取分离—Na<sub>2</sub>EDTA 滴定法测定锌量

## 9 范围

本标准规定了铜及铜合金中锌含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中锌含量的测定。测定范围：>2.00%~6.00%。

## 10 引用标准

下列标准包括的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

## 11 方法提要

锌(Ⅰ)与硫氰酸盐在稀盐酸介质中形成络阴离子,用4-甲基-戊酮-2萃取分离,除去大部分干扰元素后,在六次甲基四胺缓冲溶液中,加入掩蔽剂,以二甲酚橙为指示剂,用Na<sub>2</sub>EDTA标准溶液滴定。

## 12 试剂

12.1 4-甲基-戊酮-2。

12.2 过氧化氢(30%)。

12.3 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL)。

12.4 盐酸(1+1)。

12.5 硫脲溶液(100 g/L)。

12.6 氟化铵溶液(200 g/L),贮于塑料瓶中。

12.7 硫氰酸铵溶液(500 g/L)。

12.8 二甲酚橙溶液(2 g/L)。

12.9 缓冲溶液:称取150 g六次甲基四胺溶于水中,加入30 mL盐酸(12.4),用水稀释至500 mL,混匀。

12.10 洗液:取10 mL硫氰酸铵溶液(12.7),加入4 mL盐酸(12.4),加水至100 mL,混匀。

12.11 锌标准溶液:称取0.5000 g纯锌置于150 mL烧杯中,加入10 mL盐酸(12.4)溶解,冷却。移入500 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg锌。

12.12 乙二胺四乙酸二钠(Na<sub>2</sub>EDTA)标准滴定溶液[ $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.01 \text{ mol/L}$ ]。

## 12.12.1 配制

称取7.445 g乙二胺四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于约200 mL热水中,移入2 000 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

## 12.12.2 标定

移取10.00 mL锌标准溶液(12.11)于250 mL烧杯中,加约70 mL水,20 mL缓冲溶液(12.9),3~5滴二甲酚橙溶液(12.8),用Na<sub>2</sub>EDTA标准滴定溶液(12.12.1)滴定至溶液由紫红色变为黄色为终点。

按(2)式计算Na<sub>2</sub>EDTA标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{0.0100}{V_0 \times 0.06538} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $c$ —— $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_0$ ——标定时所消耗  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液的体积, mL;

0.065 38——与 1.00 mL  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{EDTA})=1.000\text{ mol/L}$ ] 相当的锌的质量, g/mol。

取 3 份标定, 标定所消耗的  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10 mL, 取其平均值。

### 13 分析步骤

#### 13.1 试料

称取 0.200 g 试料, 精确至 0.000 1 g。

独立地进行二次测定, 取其平均值。

#### 13.2 测定

13.2.1 将试料(13.1)置于 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 盐酸, 2~3 mL 过氧化氢, 微热溶解完全, 煮沸除尽过量的过氧化氢, 冷却。若试料含硅量大于 0.5% 时, 将试料(13.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL 盐酸, 2~3 mL 过氧化氢, 微热溶解, 待试料基本溶尽, 加入 2~3 滴氢氟酸, 继续溶解完全。煮沸除尽过量的过氧化氢, 冷却。

13.2.2 将溶液移入 125 mL 分液漏斗中, 加入 10 mL 氟化铵溶液(如出现混浊, 补加 4 mL 盐酸)、40 mL 硫脲溶液, 加水至 70 mL 左右, 混匀。加入 10 mL 硫氰酸铵溶液, 20 mL 4-甲基-戊酮-2, 振荡 2 min, 静置分层后弃去水相。

13.2.3 于有机相中加入 15 mL 洗液、5 mL 氟化铵溶液, 振荡 30 s, 静置分层后弃去水相。

13.2.4 将有机相移入 250 mL 烧杯中, 用 50 mL 水洗涤分液漏斗, 洗液并入主液中, 加入 20 mL 缓冲溶液, 激烈搅拌 1 min, 加入 5 mL 氟化铵溶液、5 mL 硫脲溶液和 3~5 滴二甲酚橙溶液, 用  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为黄色为终点。

### 14 分析结果的表述

按(3)式计算锌的百分含量:

$$\text{Zn}(\%) = \frac{c \cdot V_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $c$ —— $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液的实际浓度, g/mL;

$V_1$ ——测定时消耗  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准滴定溶液的体积, mL;

$m_0$ ——试料的质量, g。

所得结果表示至二位小数。

### 15 允许差

实验室间分析结果的差值不得大于表 3 所列允许差。

表 3 %

锌 含 量	允 许 差
>2.00~3.50	0.10
>3.50~6.00	0.15

附录 A  
(提示的附录)  
仪器工作条件

使用日立 508 型原子吸收光谱仪测定锌量的工作条件如表 A1。

表 A1

波 长 nm	灯 电 流 mA	光 谱 通 带 nm	观 测 高 度 mm	空 气 流 量 L/min	乙 炔 流 量 L/min
213.8	5	入 0.18 出 0.18	12	10	1.5