



中华人民共和国国家标准

GB/T 4103.10—2012
代替 GB/T 4103.10—2000

铅及铅合金化学分析方法 第 10 部分：银量的测定

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys—
Part 10: Determination of silver content

2012-12-31 发布

2013-10-01 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

GB/T 4103《铅及铅合金化学分析方法》共分 16 部分：

- 第 1 部分：锡量的测定；
- 第 2 部分：锑量的测定；
- 第 3 部分：铜量的测定；
- 第 4 部分：铁量的测定；
- 第 5 部分：铋量的测定；
- 第 6 部分：砷量的测定；
- 第 7 部分：硒量的测定；
- 第 8 部分：碲量的测定；
- 第 9 部分：钙量的测定；
- 第 10 部分：银量的测定；
- 第 11 部分：锌量的测定；
- 第 12 部分：铊量的测定；
- 第 13 部分：铝量的测定；
- 第 14 部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 15 部分：镍量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 16 部分：铜、银、铋、砷、锑、锡、铟量的测定 光电直读发射光谱法。

本部分为 GB/T 4103 的第 10 部分。

本部分代替 GB/T 4103.10—2000《铅及铅合金化学分析方法 银量的测定》，与 GB/T 4103.10—2000 相比，主要有如下变动：

- 新增加火试金法测定银量；
- 测定范围由 0.000 3%~1.5% 扩展至 0.000 3%~2.0%，火焰原子吸收光谱法 0.000 3%~1.5% 调整至 0.000 3%~0.50%，火试金法测定范围为 >0.50%~2.00%；
- 补充了精密度条款。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分负责起草单位：株洲冶炼集团股份有限公司、北京矿冶研究总院、陕西东岭冶炼有限公司、白银有色西北铜加工有限公司。

本部分方法一起草单位：河南豫光金铅股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、北京矿冶研究总院、株洲冶炼集团股份有限公司、湖南水口山有色金属集团有限公司。

本部分方法二起草单位：中金岭南韶关冶炼厂、北京矿冶研究总院、株洲冶炼集团股份有限公司。

本部分方法一主要起草人：孔建敏、张亚兵、李爱玲、张小军、阴东霞、王皓莹、陈潮炎、陈夏兰、陈珂、曾军、曾光明。

本部分方法二主要起草人：卓毓瑞、刘仁杰、纪喜生、陈潮炎、陈殿耿、熊方祥、陈立卿、马晓燕、宁萍莉。

本部分所代替标准历次版本分布情况为：

- GB/T 4103.10—2000；
- GB/T 472.2—1984；
- GB/T 4103.12—1983。

铅及铅合金化学分析方法

第 10 部分:银量的测定

1 范围

GB/T 4103 的本部分规定了铅及铅合金中银含量的测定方法。

本部分适用于铅及铅合金中银含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(ISO 1042)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(ISO 648)

GB/T 12809 实验室玻璃仪器 玻璃量器的设计和结构原则(ISO 384)

GB/T 12810 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法(ISO 4787)

3 总则

3.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认的分析纯试剂;所用水为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,应符合 GB/T 6682 的规定。

3.2 所用仪器均应在检定周期内,其性能应达到检定要求的技术参数指标;玻璃容器使用 GB/T 12808、GB/T 12809、GB/T 12806 中规定的 A 级,具体使用方法参照 GB/T 12810 的要求。

4 方法一 火焰原子吸收光谱法

4.1 测定范围

本方法适用于铅及铅合金中银含量的测定。银的测定范围为 0.000 3%~0.50%(质量分数)。

4.2 原理

试料用硝酸、酒石酸溶解。在稀硝酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 328.1 nm 处测量银的吸光度。

4.3 试剂

4.3.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL),优级纯。

4.3.2 硝酸(1+1)。

4.3.3 硝酸(1+3)。

4.3.4 混合酸:称取 30 g 酒石酸溶于 200 mL 水中,加入 100 mL 硝酸(4.3.1)。

4.3.5 酒石酸溶液(200 g/L)。

4.3.6 硫脲溶液(50 g/L)。

4.3.7 银标准贮存溶液:称取 0.500 0 g 金属银($w_{\text{Ag}} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(4.3.1),低温加热至完全溶解,煮沸,驱除氮的氧化物,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 含银 0.5 mg。

4.3.8 银标准溶液:移取 10.00 mL 银标准贮存溶液(4.3.7)于 500 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(4.3.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含银 10 μg 。

4.4 仪器

4.4.1 分析天平:可精确至 0.1 mg。

4.4.2 火焰原子吸收光谱仪,附银元素空心阴极灯,采用空气-乙炔火焰,波长 328.1 nm。

4.5 试样

4.5.1 试样要求

铅及铅合金的取样应按照已颁布的标准方法进行。将试样加工成最大边长不超过 3 mm 的样屑。

4.5.2 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量及分取试液体积

试料名称	银的质量分数/%	试料量/g	分取体积/mL
铅锭	0.000 3~0.001 0	5.00	全量
	>0.001 0~0.005 0	2.00	全量
	>0.005 0~0.008 0	1.00	全量
铅合金	0.000 30~0.001 0	5.00	全量
	>0.001 0~0.005 0	2.00	全量
	>0.005 0~0.10	1.00	10.00
	>0.10~0.30		5.00
	>0.30~0.50		2.00

4.6 分析步骤

警告:应按照原子吸收光谱仪器使用规程点燃和熄灭空气-乙炔燃烧器,以避免可能的爆炸危险。

4.6.1 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

4.6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.6.3 标准溶液的制备

4.6.3.1 铅锭测定用标准溶液:移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、10.00 mL 银标准

溶液(4.3.8)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(4.3.2),用水稀释至刻度,摇匀。

4.6.3.2 铅合金测定用标准溶液:移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、10.00 mL 银标准溶液(4.3.8)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硫脲溶液(4.3.6)、10 mL 酒石酸溶液(4.3.5)、10 mL 硝酸(4.3.2)以水稀释至刻度,摇匀。

4.6.4 试样溶液的制备

4.6.4.1 铅锭:将试样(4.5.2)置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(4.3.3),盖上表面皿,低温加热溶解,蒸至有盐类析出,稍冷,用水吹洗表面皿及杯壁,微热溶解盐类,冷却,移入 100 mL 的容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(4.3.2),以水稀释至刻度,混匀。

4.6.4.2 铅合金

4.6.4.2.1 银含量 0.000 3%~0.005 0%:将试样(4.5.2)置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 混合酸(4.3.4),盖上表面皿,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却至室温。加入 2 mL 硫脲溶液(4.3.6)、10 mL 酒石酸溶液(4.3.5),将试液移入 100 mL 的容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

4.6.4.2.2 银含量 >0.005 0%~0.50%:将试样(4.5.2)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 混合酸(4.3.4),盖上表面皿,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却至室温。将试液移入 100 mL 的容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取移入 100 mL 容量瓶中,补加 2 mL 硫脲溶液(4.3.6)、10 mL 酒石酸溶液(4.3.5)、10 mL 硝酸(4.3.2),以水稀释至刻度,混匀。

4.6.5 测定

4.6.5.1 概述

仪器应配有由厂家推荐的银元素空心阴极灯,波长设定在 328.1 nm 处,用空气-乙炔火焰进行测定。当设备具有计算机系统控制功能时,工作曲线的建立、校标(漂移校正、标准化、重新校准)和银含量的测定应按照计算机软件操作说明书的要求进行。

4.6.5.2 工作曲线的绘制

按仪器的操作条件,在波长 328.1 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测定标准溶液的吸光度,减去标准系列中零浓度溶液的吸光度,以银浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6.5.3 试液的测定

按仪器的操作条件,在与标准溶液测定相同条件下测量样品溶液的吸光度,减去随同试料空白的吸光度,从工作曲线上查出相应的银质量浓度。

4.7 分析结果计算

4.7.1 银的含量以银的质量分数 w_{Ag} 计,数值以%表示,铅锭以及铅合金中银的含量在 0.000 3%~0.005 0%时,按式(1)计算:

$$w_{Ag} = \frac{\rho \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的银质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

4.7.2 银的含量以银的质量分数 w_{Ag} 计,数值以%表示,铅合金银中含量在 >0.005 0%~0.50%时,按式(2)计算:

$$w_{Ag} = \frac{\rho \cdot V_1 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot V_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得银的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——分取溶液体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果表示至三位小数,小于0.01%时,表示至四位小数。

4.8 精密度

4.8.1 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2数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限

银的质量分数/%	0.000 3	0.001 3	0.004 5	0.080	0.420
r /%	0.000 1	0.000 2	0.000 4	0.005	0.030

注:重复性限(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准偏差。

4.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在以下给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(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 再现性限

银的质量分数/%	0.000 3	0.001 3	0.004 5	0.080	0.420
R /%	0.000 1	0.000 3	0.000 7	0.008	0.035

注:再现性限(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准偏差。

5 方法二 火试金法

5.1 测定范围

本方法适用于电解沉积用铅阳极板中银含量的测定。测定范围为0.50%~2.00%(质量分数)。

5.2 原理

试料经灰吹后,金银与铅分离得到金银合粒。利用金不溶于硝酸的性质使金、银分离。用重量法测定银的含量。

5.3 试剂与材料

5.3.1 二氧化硅:工业纯,粉状。

- 5.3.2 硼砂:工业纯,粉状。
- 5.3.3 无水碳酸钠:工业纯,粉状。
- 5.3.4 氧化铅:工业纯,粉状(金含量小于 0.005 g/t,银含量小于 0.5 g/t)。
- 5.3.5 覆盖剂:1 份硼砂(5.3.2)与 2 份无水碳酸钠(5.3.3),混匀。
- 5.3.6 淀粉:工业纯,粉状。
- 5.3.7 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 5.3.8 冰乙酸(ρ 1.05 g/mL)。
- 5.3.9 乙酸(1+3)。
- 5.3.10 硝酸(1+7),不含氯离子。

5.4 仪器

5.4.1 天平

- 5.4.1.1 上皿天平:最小分度为 0.01 g。
- 5.4.1.2 微量天平:最小分度为 0.01 mg。
- 5.4.1.3 超微量天平:最小分度为 0.001 mg。
- 5.4.2 箱式电炉:最高使用温度 1 350 ℃。
- 5.4.3 耐火粘土坩埚,容积约为 400 mL。
- 5.4.4 镁砂灰皿。
- 5.4.5 试样粉碎机。

5.5 试样

5.5.1 试样要求

铅及铅合金的取样应按照已颁布的标准方法进行。将试样加工成最大边长不超过 3 mm 的样屑。

5.5.2 试料

称取试样 10.00 g~20.00 g,精确至 0.000 1 g。

5.6 分析步骤

警告:应按照箱式电炉使用规程使用电炉,以避免可能的触电和烫伤。

5.6.1 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.6.3 测定

5.6.3.1 灰吹

将试料用滤纸包裹,然后将其放入于 900 ℃预热 30 min 的灰皿中,关闭炉门约 2 min,待铅扣熔化、表面黑色膜脱去后稍开炉门,使温度迅速降至(850±10)℃进行灰吹,当合粒出现闪光点后,将灰皿移至炉门,稍冷后取出放入灰皿盘中。将合粒从灰皿中取出,灰皿留作补正用。

5.6.3.2 称取金银合粒量

刷净合粒表面粘附物,置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 20 mL 乙酸(5.3.9),低温加热煮沸 2 min,倾出液体,用热水洗涤 3 次,放在电炉上烤干,取下冷却至室温,称取合粒的质量(精确至 0.01 mg)。

5.6.3.3 分金

将合粒置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 25 mL 热硝酸(5.3.10),于低温电热板上近沸溶解,待银完全溶解后,继续加热 10 min,取下瓷坩埚,用热水洗涤瓷坩埚及金粒 4 次。

5.6.3.4 称取金粒量

将盛有金粒的瓷坩埚低温烘干后,置于高温电炉灼烧 15 min,取下冷却至室温,称取金粒的质量。合粒质量减去金粒的质量即为银的质量。

5.6.3.5 银的补正

将粉碎后的灰皿放入耐火粘土坩埚中,加入 40 g 碳酸钠(5.3.3)、25 g 二氧化硅(5.3.1)、25 g 硼砂(5.3.2)、150 g 氧化铅(5.3.4),并加入 3.5 g 淀粉(5.3.6),搅拌均匀,覆盖 5 mm 厚的覆盖剂(5.3.5)。使试金电炉升温至 900 °C~1 000 °C,将配好料的耐火粘土坩埚放入炉内,关闭炉门,在 40 min 内升温至 1 100 °C,保温 10 min 后出炉,将坩埚内熔融物倒入已烘干并涂有薄层机油的铸铁模中,冷却,将熔渣与铅扣分离,取出铅扣,捶成立方体。以下按分析步骤 5.6.3.1~5.6.3.4 进行。

5.7 分析结果计算

银的含量以银的质量分数 w_{Ag} 计,数值以 % 表示,银的含量按式(3)计算:

$$w_{Ag} = \frac{(m_1 + m_3 - m_2 - m_4 - m_5) \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

m_1 ——试料试验中金银合粒的质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——试料试验中金的质量,单位为毫克(mg);

m_3 ——补正试验中金银合粒的质量,单位为毫克(mg);

m_4 ——补正试验中金的质量,单位为毫克(mg);

m_5 ——空白中银的质量,单位为毫克(mg)。

计算结果保留至小数点后四位。

5.8 精密度

5.8.1 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 4 数据采用线性内插法求得。

表 4 重复性限

银的质量分数/%	0.507 8	0.994 4	1.492 8	1.994 8
r /%	0.008 0	0.010 2	0.012 5	0.015 0

注:重复性限(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准偏差。

5.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在以下给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按表5数据采用线性内插法求得。

表5 再现性限

银的质量分数/%	0.507 8	0.994 4	1.492 8	1.994 8
R /%	0.010 0	0.012 0	0.015 0	0.020 0

注:再现性限(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准偏差。

6 试验报告

- 试样;
 - 使用的标准(包括发布或出版年号);
 - 分析结果及其表示;
 - 与基本分析步骤的差异;
 - 测定中观察到的异常现象;
 - 试验日期。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铅及铅合金化学分析方法
第 10 部分：银量的测定
GB/T 4103.10—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室：(010)64275323 发行中心：(010)51780235
读者服务部：(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

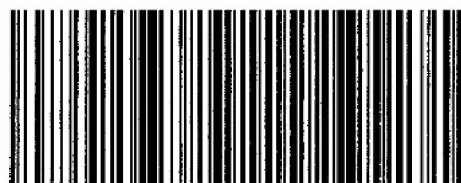
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2013 年 5 月第一版 2013 年 5 月第一次印刷

*

书号：155066·1-47034 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68510107



GB/T 4103.10-2012