



中华人民共和国国家标准

GB/T 4103.5—2012
代替 GB/T 4103.5—2000

铅及铅合金化学分析方法 第5部分：铋量的测定

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys—
Part 5: Determination of bismuth 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
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

铅及铅合金化学分析方法

第 5 部分:铋量的测定

GB/T 4103.5—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 17 千字
2013 年 4 月第一版 2013 年 4 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47033 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

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、锌量的测定 光电直读发射光谱法。

本部分为 GB/T 4103 的第 5 部分。

本部分代替 GB/T 4103.5—2000《铅及铅合金化学分析方法 铋量的测定》，与 GB/T 4103.5—2000 相比，主要变化如下：

- 新增加了氢化物发生-原子荧光光谱法，测定范围为 0.000 1%~0.010%；
- 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：北京矿冶研究总院、中金岭南韶关冶炼厂、株洲冶炼集团股份有限公司、中冶葫芦岛有色金属集团有限公司。

本部分方法二起草单位：白银有色西北铜加工有限公司、陕西东岭冶炼有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂。

本部分方法一主要起草人：冯先进、姜求韬、阮桂色、谭秀丽、严伟强、张淳、李杰、赵红艳。

本部分方法二主要起草人：赵义、杨永刚、崔文、蒙丽娟、车红芳、黄晓刚、谭小玲、李杰、赵红艳、李遵义。

本部分所代替标准历次版本发布情况为：

- GB/T 4103.5—2000；
- GB/T 472.3—1984；
- GB/T 4103.7—1983；
- GB/T 4103.8—1983。

铅及铅合金化学分析方法

第5部分:铋量的测定

1 范围

GB/T 4103 的本部分规定了铅及铅合金中铋含量的测定方法。

本部分适用于铅及铅合金中铋含量的测定。

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分析纯的试剂;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 氢化物发生-原子荧光光谱法

4.1 测定范围

本方法适用于铅、再生铅及铅铋合金中铋含量的测定。铋含量的测定范围为 0.000 1%~0.06% (质量分数)。

4.2 原理

试料以硝酸溶解,在硫脲-抗坏血酸存在下,于盐酸介质中,铋(Ⅲ)被硼氢化钾还原成铋的氢化物,用氩气导入石英炉原子化器中,于原子荧光光谱仪上测量铋的荧光强度。

4.3 试剂

4.3.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)(优级纯)。

4.3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)(优级纯)。

4.3.3 硝酸(1+2)。

4.3.4 盐酸(1+4)。

4.3.5 硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取 5 g 硫脲、5 g 抗坏血酸,用水溶解后,稀释至 100 mL,混匀。用时现配。

4.3.6 硼氢化钾溶液(25 g/L):称取 5 g 硼氢化钾,溶于 200 mL 氢氧化钾溶液(5.0 g/L),混匀。用时现配。

4.3.7 铋标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.3.1),低温溶解,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 100 mL 硝酸(4.3.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铋 1 mg。

4.3.8 铋标准溶液:移取 1.00 mL 铋标准贮存溶液(4.3.7)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(4.3.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铋 2 μg 。

4.3.9 氩气, $w_{\text{Ar}} \geq 99.99\%$ 。

4.4 仪器

4.4.1 分析天平:可精确至 0.1 mg。

4.4.2 原子荧光光谱仪,附铋高性能空心阴极灯。

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 称样量

铋的质量分数/%	试料/g
0.000 1~0.001 0	1.00
>0.001 0~0.010	1.50

4.6 分析步骤

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

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 铋标准溶液(4.3.8)于一系列 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸(4.3.2)、10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液(4.3.5),用水稀释至刻度,混匀。配制浓度为 0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、40.0 ng/mL、80.0 ng/mL、160.0 ng/mL 铋标准工作溶液,用时现配。

4.6.4 试样溶液的制备

4.6.4.1 铋含量 $\leq 0.001\ 0\%$,将试料(4.5.2)置于250 mL烧杯,加入15 mL硝酸(4.3.3),盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,以水洗表面皿及杯壁移入100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.3.2)、10 mL硫脲-抗坏血酸混合液(4.3.5),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.4.2 铋含量 $> 0.001\ 0\%$,将试料(4.5.2)置于250 mL烧杯,加入20 mL硝酸(4.3.3),盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,以水洗表面皿及杯壁,移入100 mL容量瓶中,以水定容,混匀。分取10.00 mL试液于100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.3.2)、10 mL硫脲-抗坏血酸混合液(4.3.5),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.5 测定

4.6.5.1 概述

仪器应配有由厂家推荐的铋高性能空心阴极灯,以硼氢化钾为还原剂、盐酸为载流、氩气为屏蔽气和载气测量铋的荧光强度。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)和铋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,以硼氢化钾溶液(4.3.6)为还原剂、盐酸(4.3.4)为载流、氩气为屏蔽气和载气测量标准溶液中铋的荧光强度,减去标准溶液中零浓度溶液的荧光强度,以铋的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,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试样溶液的荧光强度,减去随同试样的空白溶液的荧光强度,从工作曲线上查出相应的铋的质量浓度。

4.7 分析结果计算

4.7.1 铋的含量以铋的质量分数 w_{Bi} 计,数值以%表示,铋的含量在 $\leq 0.001\ 0\%$ 按式(1)计算:

$$w_{\text{Bi}} = \frac{\rho \cdot V \times 10^{-9}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的铋质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/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 铋的含量以铋的质量分数 w_{Bi} 计,数值以%表示,铋的含量在 $> 0.001\ 0\%$ 按式(2)计算:

$$w_{\text{Bi}} = \frac{\rho \cdot V_1 \cdot V_2 \times 10^{-9}}{m \cdot V_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的铋质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/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)。

所得结果表示至两位有效数字,小于0.001 0%时,表示至一位有效数字。

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试值,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

铋的质量分数/%	0.000 1	0.001 0	0.010
r /%	0.000 1	0.000 3	0.001

注:重复性限(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准差。

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

铋的质量分数/%	0.000 1	0.001 0	0.010
R /%	0.000 1	0.000 4	0.002

注:再现性限(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准差。

5 方法二 碘化钾分光光度法

5.1 测定范围

本方法适用于铅及铅合金中铋量的测定,测定范围为0.010%~0.10%(质量分数)。

5.2 原理

试料用硝酸或硝酸与酒石酸溶解,根据铋含量的不同用二氧化锰与铋共沉淀分离铅,或在试料溶解后的溶液中加入盐酸,使铅生成氯化铅沉淀而除去大部分铅。硒、碲干扰,可在盐酸介质中用氯化亚锡将其还原成单体过滤除去。用六偏磷酸钠、硫脲、氟化钾掩蔽铅、铜及残存银、锡和铈。在盐酸介质中,铋与碘化钾形成黄色络合物,于分光光度计波长450 nm处测量其吸光度。

5.3 试剂

- 5.3.1 酒石酸。
- 5.3.2 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。
- 5.3.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 5.3.4 盐酸(1+1)。
- 5.3.5 盐酸(1+5)。
- 5.3.6 盐酸(1+9)。
- 5.3.7 硝酸(1+3)。

5.3.8 硝酸(1+4)。

5.3.9 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

5.3.10 硝酸锰溶液(1+4)。往 400 mL 水中缓慢加入 100 mL 硝酸锰溶液(500 g/L)。

5.3.11 氯化亚锡溶液(100 g/L)。

称取 10.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，用 50 mL 盐酸(5.3.4)加热溶解，冷却，用盐酸(5.3.4)稀释至 100 mL，用时现配。

5.3.12 六偏磷酸钠溶液(200 g/L)。

5.3.13 碘化钾溶液(250 g/L)。

5.3.14 硫脲溶液(100 g/L)。过滤使用。

5.3.15 氟化钾溶液(200 g/L)。

5.3.16 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

5.3.17 铅($w_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$, $w_{\text{Bi}} \leq 0.0005\%$)。

5.3.18 碲溶液：称取 0.500 g 碲($w_{\text{Te}} \geq 99.99\%$)，置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(1+1)，盖上表面皿，加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 碲。

5.3.19 铋标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$)，置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(1+1)，加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中，加入 90 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铋。

5.3.20 铋标准溶液：移取 50.00 mL 铋标准贮存溶液(5.3.19)于 250 mL 容量瓶中，加入 20 mL 硝酸(1+1)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 铋。

5.3.21 甲基橙溶液(1 g/L)。

5.4 仪器

5.4.1 分析天平：可精确至 0.1 mg。

5.4.2 分光光度计。

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

按表 4 称取试样，精确至 0.000 1 g。

表 4 称样量、硝酸量和试液体积

试样名称	铋的质量分数 %	称样量 g	加入硝酸量 mL	稀释体积 mL	分取体积 mL
铅锭	>0.010~0.030	1.00	15	50	15.00
	>0.030~0.060	0.50	10		
铅合金	>0.010~0.030	2.00	20	100	10.00
	>0.030~0.10	1.00	15		

5.6 分析步骤

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 标准溶液的制备

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铋标准溶液(5.3.20),置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 3 mL 盐酸(5.3.3)、10 mL 水,混匀。加入 10 mL 六偏磷酸钠溶液(5.3.12)、5 mL 碘化钾溶液(5.3.13)、2.5 mL 硫脲溶液(5.3.14)、2.5 mL 氟化钾溶液(5.3.15),每加一种试剂后均需摇匀。用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min。

5.6.4 试样溶液的制备

5.6.4.1 铅锭

5.6.4.1.1 按表 4 称取试样(5.5.2)置于 250 mL 烧杯中,按表 4 加入硝酸(5.3.7),盖上表皿,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,用水洗表皿及杯壁,冷却至室温。

5.6.4.1.2 加入 2 滴~3 滴甲基橙溶液(5.3.21),用氨水(5.3.9)调至溶液变黄色,再用硝酸(5.3.7)滴至溶液恰变红色,并过量 10 mL,加入 5 mL 硝酸锰溶液(5.3.10)。

5.6.4.1.3 加入水至体积约为 100 mL,加热溶液至 60℃~80℃,在不断搅拌下滴加 5 mL 高锰酸钾溶液(5.3.16),继续搅拌 1 min~2 min,加热微沸 3 min~5 min,用水洗涤表皿和杯壁,静置 3 min。

5.6.4.1.4 用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 7 次~9 次,弃去滤液,将沉淀用含有 6 滴~8 滴过氧化氢(5.3.2)的 20 mL 盐酸(5.3.5)分次溶解于原烧杯中,用热水洗涤滤纸 3 次~5 次,将溶液煮沸使过氧化氢分解,低温蒸发至体积为 5 mL~8 mL,用少量水洗涤表皿及杯壁,冷却至室温。

5.6.4.1.5 将上述溶液移入 50 mL 容量瓶中,补加 7 mL 盐酸(5.3.3),用水稀释至刻度,混匀,分取 15.00 mL 于 150 mL 烧杯中,微热,以下按 5.6.4.3 项进行。

5.6.4.2 铅合金

5.6.4.2.1 将试料(5.5.2)置于 250 mL 烧杯中,加 5 克酒石酸(5.3.1),按表 4 加入硝酸(5.3.8),盖上表皿,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。

5.6.4.2.2 将溶液移入 100 mL 容量瓶中,加入 15 mL 盐酸(5.3.3),摇动,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀,静置 5 min,用双层中速定量滤纸干过滤,弃去初滤液。

5.6.4.2.3 不含硒、碲的试料,移取 10.00 mL 滤液于 150 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(5.3.5),微热,以下按 5.6.4.3 项进行。

5.6.4.2.4 含硒、碲的试料,移取 50.00 mL 滤液于 250 mL 烧杯中[如果试料中只含硒则需要补加 2.0 mL 碲溶液(5.3.18)],盖上表皿,加热蒸发至体积约为 2 mL,加入 5 mL 盐酸(5.3.3),再蒸发至体积约为 2 mL。重复此操作 3 次~4 次,加入 20 mL 盐酸(5.3.4),煮沸,溶解盐类,加入 5 mL 氯化亚锡溶液(5.3.11),继续煮沸至沉淀凝聚,冷却,用中速定量滤纸过滤于 50 mL 容量瓶中,以盐酸(5.3.6)洗涤沉淀及烧杯 4 次~5 次,保留滤液,以盐酸(5.3.6)稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 于另一个 150 mL 烧杯中,微热,以下按 5.6.4.3 项进行。

5.6.4.3 显色

移入 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 六偏磷酸钠溶液(5.3.12)、5 mL 碘化钾溶液(5.3.13)、2.5 mL 硫脲溶液(5.3.14)、2.5 mL 氟化钾溶液(5.3.15),每加一种试剂后均需摇匀,用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min,待测定。

5.6.5 测定

5.6.5.1 概述

仪器波长设定在 450 nm 处,用 5 cm 吸收皿进行测定。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)和铋含量的测定应按照计算机软件操作说明书的要求进行。

5.6.5.2 工作曲线的绘制

将部分标准溶液(5.6.3)移入 5 cm 吸收皿中,以零浓度标准溶液为参比,于分光光度计波长 450 nm 处测量其吸光度,以铋的质量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制铋的工作曲线。

5.6.5.3 试液的测定

将部分试液(5.6.4.3)移入 5 cm 吸收皿中,以随同试料空白为参比,于分光光度计波长 450 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的铋的质量。

5.7 分析结果的表述

铋的含量以铋的质量分数 w_{Bi} 计,数值以 % 表示,铋的含量在按式(3)计算:

$$w_{Bi} = \frac{m_1 \cdot V_1 \times 10^{-6}}{m \cdot V_2} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- m_1 ——自工作曲线上查得的铋量,单位为微克(μg);
 - V_1 ——溶液稀释体积,单位为毫升(mL);
 - V_2 ——分取溶液体积,单位为毫升(mL);
 - m ——称样量,单位为克(g)。
- 所得结果表示至两位有效数字。

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试值,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 重复性限

铋的质量分数/%	0.011	0.051	0.086
r /%	0.002	0.003	0.004

注:重复性限(r)为 2.8 S_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6数据采用线性内插法求得。

表6 再现性限

铋的质量分数/%	0.011	0.051	0.086
R /%	0.002	0.004	0.005

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。



GB/T 4103.5-2012

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-47033

定价: 16.00 元