



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 4103.6—2012  
代替 GB/T 4103.6—2000

---

## 铅及铅合金化学分析方法 第6部分：砷量的测定

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys—  
Part 6: Determination of arsenic 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

## 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 6 部分。

本部分代替 GB/T 4103.6—2000《铅及铅合金化学分析方法 砷量的测定》，与 GB/T 4103.6—2000 相比，主要变化如下：

- 新增加了原子荧光光谱法，测定范围为 0.000 1%~0.003 0%；
- 砷铋钼蓝分光光度法测定范围由 0.000 30%~0.30%调整为 0.000 30%~0.40%；
- 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责任公司。

本部分方法一起草单位：北京矿冶研究总院、株洲冶炼集团股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、中冶葫芦岛有色金属集团有限公司、陕西东岭冶炼有限公司。

本部分方法二起草单位：株洲冶炼集团股份有限公司、北京矿冶研究总院、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、王军学、程万红、文劼、朱金洪、赵红艳、李遵义、蒙丽娟、车红芳、李杰。

本部分方法二主要起草人：彭新湘、郑丽霞、向德磊、冯先进、高颖剑、黄萍。

本部分所代替标准历次版本发布情况为：

- GB/T 4103.6—2000；
- GB/T 472.4—1984；
- GB/T 4103.9—1983。

## 铅及铅合金化学分析方法

### 第6部分：砷量的测定

#### 1 范围

GB/T 4103 的本部分规定了铅及铅合金中砷含量的测定方法。

本部分适用于铅及铅合金中砷含量的测定。

#### 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 原子荧光光谱法

##### 4.1 测定范围

本方法适用于铅锭、蓄电池板栅铅钙合金中砷含量的测定。砷含量测定范围为 0.000 1%~0.003 0%。

##### 4.2 原理

试料以硝酸或硝酸-酒石酸溶解,在硫脲-抗坏血酸存在下,于盐酸(1+4)介质中砷(Ⅲ)被硼氢化钾还原成砷的氢化物,用氩气导入石英炉原子化器中,于原子荧光光谱仪上测量砷的荧光强度。

##### 4.3 试剂

4.3.1 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL),优级纯。

4.3.2 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL),优级纯。

4.3.3 硝酸(1+2)。

4.3.4 砷标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 砷( $w_{As} \geq 99.99\%$ ),置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸

(4.3.3),低温加热溶解,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含砷1 mg。

4.3.5 砷标准溶液:移取2.00 mL砷标准贮存溶液(4.3.4)于1 000 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.3.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含砷2  $\mu\text{g}$ 。

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)中,混匀。用时现配。

4.3.7 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。

4.3.8 盐酸(1+4)。

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。

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 称取试料量及分取体积

砷质量分数/%	试料/g	分取试液体积/mL
0.000 1~0.000 8	1.000	全量
>0.000 8~0.003 0	0.200	全量

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、3.00 mL、4.00 mL砷标准溶液(4.3.5)于一系列100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.3.2),10 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.3.7),以水定容,混匀。配制浓度为0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、40.0 ng/mL、60.0 ng/mL、80.0 ng/mL砷标准工作溶液,现用现配。

4.6.4 试样溶液的制备

4.6.4.1 将试料(4.5.2)置于250 mL烧杯中,加入15 mL硝酸(4.3.3)(蓄电池板栅铅钙合金中加入

0.5 g 酒石酸), 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(4.3.7), 以水定容, 混匀。

#### 4.6.5 测定

##### 4.6.5.1 概述

仪器应配有由厂家推荐的神高性能空心阴极灯, 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神的荧光强度。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)和神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, 以硼氢化钾溶液(4.3.6)为还原剂, 盐酸(4.3.8)为载流, 氩气为屏蔽气和载气测量标准系列神的荧光强度, 减去标准系列中零浓度溶液的荧光强度, 以神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神的质量浓度。

#### 4.7 分析结果计算

4.7.1 神的含量以神的质量分数  $w_{As}$  计, 数值以 % 表示, 神的含量按式(1)计算:

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

式中:

$\rho$ ——自工作曲线上查得神的质量浓度, 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)。

计算结果表示到小数点后四位。

#### 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

神的质量分数/%	0.000 1	0.001 0	0.005 0
$r$ /%	0.000 1	0.000 2	0.000 6

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

砷的质量分数/%	0.000 1	0.001 0	0.005
<i>R</i> /%	0.000 1	0.000 3	0.001

注：再现性限(*R*)为  $2.8S_R$ ， $S_R$  为再现性标准差。

5 方法二 砷铋钼蓝分光光度法

5.1 测定范围

本方法适用于电解沉积用铅阳极板、硬铅铋合金、特硬铅铋合金、再生纯铅、再生铅合金、电缆护套铅中砷含量的测定，测定范围为 0.000 3%~0.40%。

5.2 原理

试料用硫酸溶解，以硫酸铅沉淀的形式将基体分离，在盐酸(3+1)介质中，以苯萃取砷与共存元素分离，反萃砷至水相，加入混合显色剂和抗坏血酸，使其生成砷铋钼蓝络合物，于分光光度计波长 730 nm 处测其吸光度。

5.3 试剂

- 5.3.1 硫酸钾。
- 5.3.2 苯。
- 5.3.3 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。
- 5.3.4 硫酸( $\rho$ 1.84 g/mL)。
- 5.3.5 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)。
- 5.3.6 硫酸(1+1)。
- 5.3.7 氨水(1+1)。
- 5.3.8 硫酸(1+9)。
- 5.3.9 盐酸(3+1)。
- 5.3.10 酚酞溶液(2 g/L)。
- 5.3.11 高锰酸钾溶液(20 g/L)。
- 5.3.12 抗坏血酸溶液(20 g/L)，用时现配。
- 5.3.13 还原剂：4 g/L 亚硫酸氢钠溶液，与 0.4 g/L 硫代硫酸钠等体积混合，用时现配。
- 5.3.14 硫酸钾溶液：称取 2 g 硫酸钾加水溶解，加入 40 mL 硫酸(5.3.6)，以水稀释至 100 mL。
- 5.3.15 混合显色剂：称取 30 g 钼酸铵溶于 300 mL 水中，50 g 酒石酸鉍钾溶于 300 mL 水中，溶解后两相合并。再称取 4 g 硝酸铋溶于 250 mL 硫酸(5.3.6)中，上述溶液合并后，以水稀释至 1 000 mL。
- 5.3.16 砷标准贮存溶液：称取 0.132 1 g 三氧化二砷(基准试剂，预先在硫酸干燥器中干燥 24 h)置于 300 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液(50 g/L)使之溶解，滴加 2 滴酚酞(5.3.10)，以硫酸(5.3.8)中和至无色并过量 2 mL，移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu$ g 砷。
- 5.3.17 砷标准溶液：移取 50.00 mL 砷标准贮存溶液(5.3.16)，置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 10  $\mu$ g 砷。

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 称样量和溶液体积

砷的质量分数/%	称样量/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.000 30~0.001 5	5.00	50.00	20.00
>0.001 5~0.003 0	2.00	50.00	20.00
>0.003 0~0.015	1.00	50.00	20.00
>0.015~0.007	1.00	50.00	5.00
>0.07~0.30	0.50	100.00	5.00
>0.30~0.40	0.50	100.00	4.00

## 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

5.6.3.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 砷标准溶液(5.3.17)分别置于一组 125 mL 分液漏斗中,将体积控制在 10 mL 左右,加入 30 mL 盐酸(5.3.3)、2 mL 还原剂(5.3.13),混匀,放置 10 min。

5.6.3.2 加入 20 mL 苯(5.3.2),振荡 1.5 min,静置分层,将水相放入另一分液漏斗中,再加入 20 mL 苯(5.3.2),振荡 1 min,静置分层,弃去水相。

5.6.3.3 将有机相合并,每次用 3 mL~5 mL 盐酸(5.3.9),分次淋洗分液漏斗内壁 2 次~3 次,至有机相无黄色,弃去淋洗液。

5.6.3.4 向有机相中加入 20 mL 水,振荡 1 min,将水相放入 250 mL 烧杯中,再加入 20 mL 水,重复一次,水相合并。

5.6.3.5 加入 5 滴硝酸(5.3.5),加热至沸腾,再加入 5 mL 硫酸钾溶液(5.3.14),加热蒸至冒大烟取下,用水洗表面皿及杯壁,加一滴酚酞溶液(5.3.10),用氨水(5.3.7)调至红色出现,再用硫酸(5.3.8)调至红色消失。

5.6.3.6 将溶液移入 50 mL 容量瓶中,滴加 2 滴高锰酸钾溶液(5.3.11),加入 5.0 mL 混合显色剂(5.3.15),5.0 mL 抗坏血酸溶液(5.3.12),以水稀释至刻度,混匀,放置 20 min。

#### 5.6.4 试样溶液的制备

5.6.4.1 将试料(5.5.2)置于250 mL烧杯中,加入1 g硫酸钾(5.3.1)、10 mL硫酸(5.3.4),加热溶解完全,取下冷却。将试液移入表4所规定体积的容量瓶中,并稀释至刻度,混匀,静置。

5.6.4.2 按表4分取试液后,试液在10 mL以下加水至10 mL左右,若10 mL以上,需蒸发至10 mL左右,取下冷却。用30 mL盐酸(5.3.3)分次淋洗烧杯于125 mL分液漏斗中,加入2 mL还原剂(5.3.13),混匀,放置10 min。以下按5.6.3.2~5.6.3.6进行。

#### 5.6.5 测定

##### 5.6.5.1 概述

仪器波长设定在730 nm处,用3 cm比色皿进行测定。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)和砷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(5.6.3.6)移入3 cm吸收皿中,以零浓度标准溶液为参比,于分光光度计波长730 nm处测量其吸光度,以砷的质量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制砷的工作曲线。

##### 5.6.5.3 试液的测定

将部分试液(5.6.4)移入3 cm吸收皿中,以随同试料空白为参比,于分光光度计波长730 nm处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的砷的质量。

#### 5.7 分析结果的表述

砷的含量以砷的质量分数 $w_{As}$ 计,数值以%表示,砷的含量按式(2)计算:

$$w_{As} = K \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{V_1 \times m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$K$ ——50 mL容量瓶中硫酸铅沉淀对溶液体积的校正系数(试料量5.000 0 g时为0.976;2.000 0 g时为0.991;1.000 0 g时为0.995);

$m_1$ ——从工作曲线上查得的砷量,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)。

所得结果表示至二位小数;若砷含量小于0.10%,表示至三位小数;小于0.010%时,表示至四位小数;小于0.001 0%时,表示至五位小数。

#### 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

$w_{As}/\%$	0.000 30	0.000 60	0.002 0	0.004 8	0.033	0.27	0.39
$r/\%$	0.000 15	0.000 20	0.000 3	0.000 4	0.002	0.02	0.03

注：重复性限( $r$ )为  $2.8S_r$ ， $S_r$  为重复性标准差。

### 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，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 6 数据采用线性内插法求得。

表 6 再现性限

$w_{As}/\%$	0.000 30	0.000 60	0.002 0	0.004 8	0.033	0.27	0.39
$R/\%$	0.000 20	0.000 25	0.000 4	0.000 6	0.003	0.02	0.03

注：再现性限( $R$ )为  $2.8S_R$ ， $S_R$  为再现性标准差。

## 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 6 部分:砷量的测定

GB/T 4103.6—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](http://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

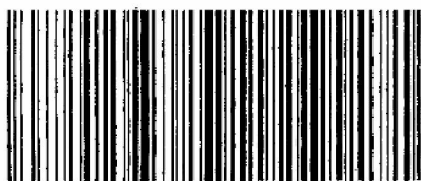
\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字  
2013 年 6 月第一版 2013 年 6 月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-47038 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 4103.6-2012