



中华人民共和国国家标准

GB/T 4103.9—2012
代替 GB/T 4103.9—2000

铅及铅合金化学分析方法 第9部分：钙量的测定

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys—
Part 9: Determination of calcium 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：铈量的测定；
- 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 9 部分。

本部分代替 GB/T 4103.9—2000《铅及铅合金化学分析方法 钙量的测定》，与 GB/T 4103.9—2000 相比，主要变化如下：

- 测定范围由 0.010%~0.15% 扩展至 0.010%~1.00%；
- 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。

本部分参加起草单位：株洲冶炼集团股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、湖南有色金属研究院。

本部分主要起草人：叶世源、姜晴、刘传仕、王芳、成珍、杨德利、李兵、林韶阳。

本部分所代替标准历次版本发布情况为：

- GB/T 4103.9—2000；
- GB/T 4103.11—1983。

铅及铅合金化学分析方法

第9部分:钙量的测定

1 范围

GB/T 4103 的本部分规定了铅及铅合金中钙含量的测定方法。

本部分适用于铅及铅合金中钙含量的测定。

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 火焰原子吸收光谱法

4.1 测定范围

本方法适用于蓄电池板栅用铅钙合金锭及其再生铅钙合金、硬铅锑合金、特硬铅锑合金中钙含量的测定。测定范围为 0.010%~1.000%(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,以铜盐作释放剂,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 处测量钙的吸光度。

4.3 试剂

4.3.1 酒石酸。

4.3.2 金属铅($w_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$)。

4.3.3 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$),优级纯。

4.3.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL),优级纯。

4.3.5 硝酸(1+2)。

4.3.6 硝酸(1+99)。

4.3.7 盐酸(1+1)。

4.3.8 溶样酸:称取 30 g 酒石酸(4.3.1),溶于 500 mL 硝酸(4.3.5)中,混匀。

4.3.9 镉溶液(50 g/L):称取 5.87 g 三氧化二镉($w_{\text{L}_{2}\text{O}_3} \geq 99\%$),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.3.3),加热溶解完全,冷却,稀释至 100 mL,混匀。

4.3.10 铅溶液:称取 10.0 g 金属铅(4.3.2),置于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(4.3.5),低温溶解完全。取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铅 0.1 g。

4.3.11 铝溶液:称取 0.100 g 铝片($w_{\text{Al}} > 99.9\%$, $w_{\text{Ca}} < 0.01\%$)于 250 mL 烧杯中,缓缓加入 20 mL 盐酸(4.3.7),低温加热至溶解完全。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 含铝 100 μg 。

4.3.12 钙标准贮存溶液:称取 2.497 2 g 碳酸钙(基准试剂,预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h,置于干燥器中,冷却至室温)于 250 mL 烧杯中,加入 60 mL 硝酸(4.3.5),低温加热至完全溶解,煮沸,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 含钙 1 mg。

4.3.13 钙标准溶液:移取 10.00 mL 钙标准贮存溶液(4.3.12)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(4.3.6)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含钙 100 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,附钙元素空心阴极灯,采用空气/乙炔火焰,波长 422.7 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 称样量

钙的质量分数/%	称样量/g
0.010~0.040	1.00
>0.040~0.200	0.50
>0.200~1.000	1.00

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 钙含量为 0.010%~0.040% 试料的工作曲线:移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钙标准溶液(4.3.13)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 溶样酸(4.3.8)、10.00 mL 镧溶液(4.3.9)、10.00 mL 铅溶液(4.3.10),加入与试料中相当量的铝溶液(4.3.11),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.3.2 钙含量为 >0.040%~0.200% 试料的工作曲线:移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钙标准溶液(4.3.13)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 溶样酸(4.3.8)、10.00 mL 镧溶液(4.3.9)、5.00 mL 铅溶液(4.3.10),加入与试料中相当量的铝溶液(4.3.11),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.3.3 钙含量为 >0.200%~1.000% 试料的工作曲线:移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钙标准溶液(4.3.13)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 溶样酸(4.3.8)、10.00 mL 镧溶液(4.3.9)、1.00 mL 铅溶液(4.3.10),加入与试料中相当量的铝溶液(4.3.11),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.4 试样溶液的制备

4.6.4.1 将试料(4.5.2)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 溶样酸(4.3.8),低温加热溶解完全,取下冷却。

4.6.4.2 试样溶液的处理

4.6.4.2.1 钙含量在 0.010%~0.200%,将试液(4.6.4.1)移入 100 mL 容量瓶中。加入 10.0 mL 镧溶液(4.3.9),用水稀释至刻度,混匀。

4.6.4.2.2 钙含量在 >0.200%~1.000%,将试液(4.6.4.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。分取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,加入 9 mL 溶样酸(4.3.8)。加入 10.0 mL 镧溶液(4.3.9),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钙元素空心阴极灯,波长设定在 422.7 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)和钙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 422.7 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,以钙浓度为横坐标,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钙质量浓度。

4.7 分析结果计算

4.7.1 钙的含量以钙的质量分数 w_{Ca} 计,数值以%表示,钙的含量在 0.010%~0.20%按式(1)计算:

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

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的钙质量浓度,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 钙的含量以钙的质量分数 w_{Ca} 计,数值以%表示,钙的含量在 $>0.20\% \sim 1.00\%$ 按式(2)计算:

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

式中:

ρ ——自工作曲线上查得钙的质量浓度,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)。

计算结果表示至小数点后三位。

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

钙的质量分数/%	0.006	0.075	0.114	0.398	1.000
r /%	0.002	0.007	0.010	0.030	0.070

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

钙的质量分数/%	0.006	0.075	0.114	0.398	1.000
R /%	0.003	0.010	0.012	0.032	0.080

注:再现性限(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准差。

5 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 9 部分:钙量的测定

GB/T 4103.9—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 11 千字
2013 年 5 月第一版 2013 年 5 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-47035 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 4103.9-2012