

ICS 77.120.30
H 13



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.12—2008
代替 GB/T 5121.12—1996, GB/T 13293.4—1991

GB/T 5121.12—2008

铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分：锑含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys—
Part 12: Determination of antimony content

(ISO 5956: 1986, Copper and copper alloys—Determination of antimony
content—Rhodamine B spectrometric method, MOD)

中华人民共和国
国家标准
铜及铜合金化学分析方法
第 12 部分：锑含量的测定
GB/T 5121.12—2008

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

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 18 千字
2008 年 8 月第一版 2008 年 8 月第一次印刷

*
书号：155066·1-33012 定价 14.00 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)68533533



GB/T 5121.12—2008

2008-06-17 发布

2008-12-01 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

表 7 再现性限

铈的质量分数/%	0.002 1	0.007 9	0.024	0.060
再现性限(R)/%	0.000 3	0.000 6	0.003	0.006
注: 再现性限(R)为 $2.83S_R$, S_R 为再现性标准偏差。				

2.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

3 方法三 罗丹明 B 光度法

3.1 范围

本方法规定用铜及铜合金中的铈含量的测定。

本方法适用于国际标准中列举的各种铜及铜合金中铈含量为 0.001%~0.1%的测定。通过适当改变称样量、分取体积及比色皿厚度可扩大适用范围。

3.2 方法原理

将五价铈萃入异丙醚中,光度法测定氯铈-罗丹明 B 络合物。

3.3 试剂

分析时,仅用分析纯试剂及蒸馏水或同等纯度的水。

3.3.1 异丙醚。

3.3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.3.3 过氧化氢溶液(ρ 1.10 g/mL)。

3.3.4 盐酸(7+3)。

3.3.5 硫酸铈(IV)溶液:溶解 4 g 四水合硫酸铈(IV)[$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]并用 0.5 mol/L 的硫酸稀释至 100 mL。

3.3.6 盐酸羟胺溶液(10 g/L):溶解 1 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)于水中并稀释至 100 mL 用时现配。

3.3.7 盐酸(1 mol/L):用 1 000 mL 水稀释 83 mL 盐酸(3.3.2)。

3.3.8 罗丹明 B 溶液(0.1 g/L):用盐酸(3.3.7)溶解 0.01 g 罗丹明 B 并稀释至 100 mL。

3.3.9 铈标准贮存溶液:在 100 mL 容量瓶中溶解 0.274 3 g 半水合酒石酸铈钾[$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$]并用盐酸(3.3.4)稀释到体积。此标准溶液 1 mL 含 1.000 mg 铈。

3.3.10 铈标准溶液:在 100 mL 容量瓶中,用盐酸(3.3.4)稀释 10 mL 铈标准贮存溶液(3.3.9)至刻度,此标准溶液 1 mL 含 100 μg 铈。

3.4 仪器

3.4.1 普通的试验室仪器。

3.4.2 冷却柜。

3.4.3 分光光度计。

3.5 分析步骤

3.5.1 按表 8 所示根据估计的样品中的铈含量称取试料并置于 250 mL 锥型瓶中。

3.5.2 将试料(3.5.1)溶于 15 mL 盐酸(3.3.4)中并分次小量加入 5 mL~10 mL 过氧化氢溶液(3.3.3)。冷却直至剧烈反应停止。当试料完全溶解时,加热至沸,沸腾几分钟以分解过量的过氧化氢,冷却至室温。将试液移入 200 mL 容量瓶中,用盐酸(3.3.4)稀释至刻度并混匀。

3.5.3 按表 8 所示将预先在冷却柜(3.4.2)中冷却到 5℃或 5℃以下的 V_1 (mL)盐酸(3.3.2)及 V_0 (mL)试液移入分液漏斗中。

前 言

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》共有 27 部分。

——第 1 部分:铜含量的测定;

——第 2 部分:磷含量的测定;

——第 3 部分:铅含量的测定;

——第 4 部分:碳、硫含量的测定;

——第 5 部分:镍含量的测定;

——第 6 部分:铋含量的测定;

——第 7 部分:砷含量的测定;

——第 8 部分:氧含量的测定;

——第 9 部分:铁含量的测定;

——第 10 部分:锡含量的测定;

——第 11 部分:锌含量的测定;

——第 12 部分:铈含量的测定;

——第 13 部分:铝含量的测定;

——第 14 部分:锰含量的测定;

——第 15 部分:钴含量的测定;

——第 16 部分:铬含量的测定;

——第 17 部分:铍含量的测定;

——第 18 部分:镁含量的测定;

——第 19 部分:银含量的测定;

——第 20 部分:锆含量的测定;

——第 21 部分:钛含量的测定;

——第 22 部分:镉含量的测定;

——第 23 部分:硅含量的测定;

——第 24 部分:硒、碲含量的测定;

——第 25 部分:硼含量的测定;

——第 26 部分:汞含量的测定;

——第 27 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为第 12 部分。

本部分包括方法一、方法二、方法三。铈的质量分数在 0.001 0%~0.070%时,仲裁时推荐采用方法二。

本部分方法三等同采用 ISO 5956:1986《铜合金——铈量的测定——罗丹明 B 光度法》,与国际标准相比作了如下编辑性修改:

——用小数点“.”代替在国际标准中作为小数点的逗号“,”;

——用“本方法”代替“本国际标准”;

——修改了国际标准中非法定计量单位;

——将公式、章条号、表号进行重新编序;

——删除了国际标准中封面、目次、前言和引言。

本部分代替 GB/T 5121.12—1996《铜及铜合金化学分析方法 铈量的测定》和 GB/T 13293.4—1991《高纯阴极铜化学分析方法 5-Br-PADAP 分光光度法测定铈量》。

本部分与 GB/T 5121.12—1996、GB/T 13293.4—1991 相比,主要变动如下:

——方法一是对 GB/T 13293.4—1991 的修订。采用“氢化物发生-原子荧光光谱法”代替原标准“5-Br-PADAP 分光光度法”。测定范围由 0.000 05%~0.001% 改为 0.000 05%~0.002 0%;

——方法二是对 GB/T 5121.12—1996 的修订,补充了质量保证和控制条款,增加了精密度条款;

——增加了方法三:等同采用国际标准 ISO 5956:1986《铜合金——铈量的测定——罗丹明 B 光度法》。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法一由江西铜业集团公司贵溪冶炼厂、北京矿冶研究总院起草。

本部分方法一由铜陵有色金属集团控股公司参加起草。

本部分方法一主要起草人:占光仙、卢秋兰、梁亚群、于力、汤淑芳。

本部分方法一主要验证人:樊占芳、高红波。

本部分方法二由甘肃西北铜加工有限责任公司起草。

本部分方法二由中铝洛阳铜业有限公司公司、中铝沈阳有色金属加工有限公司参加起草。

本部分方法二主要起草人:杨桂平、李文军。

本部分方法二主要验证人:王惠、孙爱平、谢丽云、靳宽利。

本部分方法三由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所起草。

本部分方法三主要起草人:张敬华、李华昌、杨丽娟。

本部分方法三主要验证人:符斌、夏庆珠。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5121.12—1996、GB/T 13293.4—1991。

2.6.4 测定

2.6.4.1 将试料(2.6.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 混合酸(2.3.4),微热溶解[分析硅青铜、硅黄铜时,加入 4 滴~5 滴氢氟酸(2.3.3)],加入 5 mL 硫酸(2.3.6),混匀。低温加热至冒白烟,并蒸至近干(保持潮湿)。稍冷,加入 10 mL 盐酸(2.3.5),溶解盐类。

对铈的质量分数大于 0.010% 的试料,按表 4 将溶液移入容量瓶中,用盐酸(2.3.5)洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,用盐酸(2.3.5)稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 置于原烧杯中。

2.6.4.2 将溶液温热,在摇动下,加 0.8 mL 氯化亚锡溶液(2.3.8),混匀,放置 2 min,冷却。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 10 mL 盐酸(2.3.5)分次洗涤烧杯,洗液并入分液漏斗中。

2.6.4.3 向分液漏斗中加入 4 mL 磷酸(2.3.7),混匀,加入 2 mL 亚硝酸钠溶液(2.3.9),摇动 2 min,加入 0.5 mL 尿素溶液(2.3.10)。摇动 30 s,立即沿分液漏斗内壁加入 50 mL 水,并迅速加入 0.5 mL 结晶紫溶液(2.3.11)及 25.0 mL 甲苯(2.3.2),盖紧塞子,剧烈振荡 1 min,弃去水相,有机相移入预先加有 0.3 g~1 g 无水硫酸钠(2.3.1)的 25 mL 干燥的容量瓶中,盖好塞子,摇动数次。

2.6.4.4 将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中,以甲苯(2.3.2)为参比,于分光光度计波长 610 nm 处测量其吸光度。

2.6.4.5 减去随同试料的空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铈的质量。

2.6.5 工作曲线的绘制

2.6.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铈标准溶液(2.3.13),置于一组 100 mL 烧杯中,用盐酸(2.3.5)稀释至刻度,以下按 2.6.4.2~2.6.4.4 进行。

2.6.5.2 减去试剂空白溶液的吸光度,以铈的质量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

2.7 分析结果的计算

按(2)式计算铈的质量分数 w (Sb),数值以 % 表示:

$$w(\text{Sb}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的铈量,单位为微克(μg);

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)。

所得结果表示至小数点后第三位。若铈的质量分数小于 0.010% 时,表示至小数点后第四位。

2.8 精密度

2.8.1 重复性

在重复条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 6 给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 6 数据采用线性内插法求得:

表 6 重复性限

铈的质量分数/%	0.002 1	0.007 9	0.024	0.060
重复性限(r)/%	0.000 2	0.000 3	0.002	0.003
注:重复性限(r)为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准偏差。				

2.8.2 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,在表 7 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 7 数据采用线性内插法求得: