

前 言

本标准是对 GB/T 4103.9—1983《铅基合金化学分析方法 钼蓝光度法测定砷量》、GB/T 472.4—1984《铅锭化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷量》的修订。

本标准遵守：

GB/T 1.1—1993 标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定

GB/T 1.4—1988 标准化工作导则 化学分析方法标准编写的规定

GB/T 1467—1978 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 7729—1987 冶金产品化学分析 分光光度法通则

GB/T 17433—1998 冶金产品化学分析基础术语

本标准自生效之日起，代替 GB/T 4103.9—1983、GB/T 472.4—1984。

本标准由国家有色金属工业局提出。

本标准由中国有色金属工业标准计量质量研究所归口。

本标准由沈阳冶炼厂、白银有色金属公司西北铜加工厂负责起草。

本标准由沈阳冶炼厂起草。

本标准主要起草人：刘国红、张 泉。

中华人民共和国国家标准

铅及铅合金化学分析方法 砷量的测定

GB/T 4103.6 2000

代替 GB/T 4103.9 1983
GB/T 472.4—1984

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys
—Determination of arsenic content

1 范围

本标准规定了铅及铅合金中砷含量的测定方法。

本标准适用于铅及铅合金中砷含量的测定。测定范围:0.000 30%~0.30%。

2 方法提要

试料用硫酸溶解,以硫酸铅沉淀的形式将基体铅分离,铅锭直接显色进行分光光度法测定。铅合金在盐酸 $[c(\text{HCl})=9 \text{ mol/L}]$ 介质中,以苯萃取铅及含量较高的铈、锡,加入混合显示剂和抗坏血酸,使其生成砷铈钼蓝络合物。于分光光度计波长 730 nm 处测其吸光度。

3 试剂

- 3.1 硫酸钾。
- 3.2 苯。
- 3.3 盐酸($\rho 1.19$)。
- 3.4 硫酸($\rho 1.84$)。
- 3.5 硝酸($\rho 1.42$)。
- 3.6 硫酸(1+1)。
- 3.7 氨水(1+1)。
- 3.8 硫酸(1+9)。
- 3.9 盐酸(3+1)。
- 3.10 酚酞溶液(2 g/L)。
- 3.11 高锰酸钾溶液(20 g/L)。
- 3.12 抗坏血酸溶液(20 g/L)。
- 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。
- 3.14 硫酸钾溶液:称取 2 g 硫酸钾加水溶解,加入 20 mL 硫酸(3.4),以水稀释至 100 mL。
- 3.15 混合显色剂:称取 30 g 钼酸铵溶于 300 mL 水中,50 g 酒石酸钾钠溶于 300 mL 水中,溶解后两相合并。再称 4 g 硝酸铈溶于 250 mL 硫酸(3.6)中,上述溶液合并后,以水稀释至 1 000 mL。
- 3.16 砷标准贮存溶液,称取 0.1 321 g 三氧化二砷(基准试剂)置于 300 mL 烧杯中,加入 10 mL 氢氧化钠(50 g/L)使之溶解,滴加 2 滴酚酞溶液(3.10),以硫酸(3.6)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 μg 砷。
- 3.17 砷标准溶液:移取 25.00 mL 砷标准贮存溶液(3.16),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

国家质量技术监督局 2000-08-28 批准

2000-12-01 实施

混匀,此溶液 1 mL 含 5 μg 砷。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试料。

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

砷含量, %	试料量, g	溶液总体积, mL	移取溶液体积, mL
0.000 30~0.001 5	5.0	50.00	20.00
>0.001 5~0.004 0	2.0	50.00	20.00
>0.004 0~0.015	1.0	50.00	20.00
>0.015~0.070	1.0	50.00	5.00
>0.070~0.30	0.5	100.00	5.00

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 1 g 硫酸钾,10 mL 硫酸(3.4),加热溶解,取下冷却。

5.3.2 将试液(5.3.1)移入表 1 所示容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。

5.3.3 按表 1 移取试液后,对铅锭试液按 5.3.3.1 条进行;铅合金试液按 5.3.3.2~5.3.3.6 条进行。

5.3.3.1 将铅锭试液置于 250 mL 烧杯中,蒸至浓烟冒尽,取下,洗表皿及杯壁,加热溶解盐类,取下放冷。加 3 滴酚酞溶液,用氨水调至红色出现,再用硫酸(3.8)调至红色消失。

5.3.3.2 按表 1 移取试液后,铅合金试液在体积 10 mL 以下者补至 10 mL 左右;若 10 mL 以上,需蒸至 10 mL 左右,取下放冷。用 30 mL 盐酸(3.3)分次淋洗烧杯于 125 mL 分液漏斗中,加入 2 mL 还原剂,混匀,放置 10 min。

5.3.3.3 加入 20 mL 苯,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,振荡 1 min,静置分层,弃去水相。

5.3.3.4 将有机相合并,每次用 3~5 mL 盐酸(3.9),分次淋洗分液漏斗内壁 2~3 次,至有机相无黄色,弃去淋洗液。

5.3.3.5 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 1 次,水相合并。

5.3.3.6 加入 5 mL 硫酸钾溶液,5 滴硝酸,加热蒸至冒大烟取下,用水洗表皿及杯壁,加 1 滴酚酞溶液,用氨水调至红色出现,再用硫酸(3.8)调至红色消失。

5.3.4 将溶液(5.3.3.1 或 5.3.3.6)移入 50 mL 容量瓶中,滴加 2 滴高锰酸钾溶液,加入 5.0 mL 混合显色剂,5.0 mL 抗坏血酸溶液,以水稀释至刻度,混匀,放置 20 min。

5.3.5 将部分溶液(5.3.4)移入 3 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 730 nm 处测其吸光度。从工作曲线上查出相应的砷量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 铅锭中砷工作曲线

5.4.1.1 移取 0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00 mL 砷标准溶液,分别置于一组 50 mL 容量瓶中,将体积

控制在 10 mL 左右,滴加 2 滴高锰酸钾溶液,加入 5 mL 混合显色剂,5 mL 抗坏血酸溶液,以水稀释至刻度,混匀,放置 20 min。

5.4.1.2 将部分溶液(5.4.1.1)移入 3 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 730 nm 处测量其吸光度。以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.4.2 铅合金中砷工作曲线

5.4.2.1 移取 0,2.00,4.00,8.00,12.00,16.00 mL 砷标准溶液分别置于 125 mL 分液漏斗中,将体积控制在 10 mL,加入 30 mL 盐酸(3.3),加入 2 mL 还原剂,混匀,放置 10 min。以下按 5.3.3.3~5.3.3.6 条进行。

5.4.2.2 将部分溶液(5.4.2.1)移入 3 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 730 nm 处测量其吸光度。以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的表述

按式(1)计算砷的百分含量:

$$As(\%) = \frac{K \cdot m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

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 g 时为 0.991; 1.000 0 g 时为 0.995($\rho_{PbSO_4}=6.2$ g/mL)];

m_1 ——从工作曲线上查得的砷量, μg ;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g;

所得结果表示至二位小数;若砷含量小于 0.10% 时,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。

7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 允许差 %

砷含量	允许差
0.000 30~0.000 60	0.000 15
>0.000 60~0.002 0	0.000 30
>0.002 0~0.005 0	0.000 6
>0.005 0~0.010	0.001 2
>0.010~0.050	0.003
>0.050~0.10	0.008
>0.10~0.30	0.02