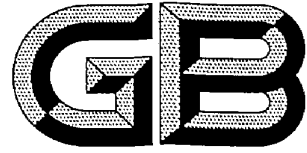


ICS 77.120.30
H 13



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.6—2008
代替 GB/T 5121.6—1996, GB/T 13293.2—1991

铜及铜合金化学分析方法 第6部分:铋含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys—
Part 6: Determination of bismuth content

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

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:锑含量的测定;
- 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 6 部分。

本部分包括方法一、方法二。

本部分代替 GB/T 5121.6—1996《铜及铜合金化学分析方法 铋量的测定》和 GB/T 13293.2—1991《高纯阴极铜化学分析方法 氢化物发生—无色散原子荧光光谱法测定铋量》。

本部分与 GB/T 5121.6—1996、GB/T 13293.2—1991 相比,主要变动如下:

- 方法一是对 GB/T 13293.2—1991 的修订,补充了质量保证和控制条款,增加了精密度条款;
- 方法二是对 GB/T 5121.6—1996 修订,补充了质量保证和控制条款,增加了精密度条款。

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。

GB/T 5121.6—2008

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有限公司参加起草。

本部分方法一主要起草人：占光仙、卢秋兰、梁亚群、罗智、汤淑芳、于力。

本部分方法一主要验证人：樊占芳、高红波。

本部分方法二由北京有色金属研究总院起草。

本部分方法二由铜陵有色金属集团控股有限公司、江西铜业集团参加起草。

本部分方法二主要起草人：颜广旻、张丽、王克刚。

本部分方法二主要验证人：陈慧汶、张千强、李琴美、占光仙。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 5121.6—1996、GB/T 13293.2—1991。

铜及铜合金化学分析方法

第6部分:铋含量的测定

1 方法一 氢化物发生-无色散原子荧光光谱法

1.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中铋含量的测定方法。

本方法适用于铜及铜合金中铋含量的测定,测定范围:0.000 01%~0.000 50%。

1.2 方法原理

试样用硝酸溶解,在氨性介质中用氢氧化镧共沉淀铋并与基体铜分离,沉淀以热盐酸溶解。在氢化物发生器中,铋被硼氢化钾还原为氢化物,用氩气导入石英炉原子化器中,于原子荧光光谱仪上测定铋元素的荧光强度。

1.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.3.1 硝酸(1+1) 优级纯。

1.3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL) 优级纯。

1.3.3 盐酸(11+89)。

1.3.4 氨水(ρ 0.90 g/mL) BVⅢ级。

1.3.5 氨水(5+95)。

1.3.6 硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取 100 g 硫脲,50 g 抗坏血酸,用水溶解后稀释至 1 000 mL,摇匀。

1.3.7 硝酸镧(50 g/L):称取 50 克硝酸镧溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

1.3.8 硼氢化钾溶液(15 g/L):称取硼氢化钾 15 g 溶于含氢氧化钾(5 g/L)的 1 000 mL 水溶液中,摇匀。现用现配。

1.3.9 铋标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 金属铋(铋的质量分数 \geq 99.95%),低温加热溶于 10 mL 硝酸(1.3.1),加入 90 mL 硝酸(1.3.1),冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水定容至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铋。

1.3.10 铋标准溶液:移取 2.00 mL 铋标准贮存溶液(1.3.9)于 200 mL 容量瓶中,加盐酸(1.3.2) 20 mL,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1 μ g 铋。

1.4 仪器

1.4.1 原子荧光光谱仪,附铋高强度空心阴极灯

1.4.2 在仪器最佳工作条件下,凡达到下列指标者均可使用。

——检出极限:不大于 2×10^{-9} g/mL。

——精密度:用 0.02 μ g/mL 的铋标准溶液测量 10 次荧光强度,其标准偏差不应超过平均荧光强度的 5.0%。

1.5 试样

试样加工成屑状。

1.6 分析步骤

1.6.1 试料

称取 20.0 g 试样(1.5),精确到 0.001 g。

GB/T 5121.6—2008

表 1 分取试液体积、测定试液体积、硫脲-抗坏血酸混合溶液加入量

铋的质量分数/%	分取试液体积/mL	测定试液体积/mL	加入硫脲-抗坏血酸混合溶液量/mL
0.000 01~0.000 05	50	50	5
>0.000 05~0.000 50	20	100	10

1.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

1.6.3 空白试验

随同试料做 2 份空白试验,第一份加硝酸(1.3.1)15 mL,第二份加硝酸(1.3.1)7.5 mL,分别加入 5 mL 硝酸铜(1.3.7),加水稀释至 150 mL,在不断搅拌下,加氨水(1.3.4)中和并过量 10 mL(约 20 mL),盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。以下按 1.6.4.3 步骤操作。第一份溶液移入 50 mL 容量瓶中,第二份溶液移入 100 mL 容量瓶中。

1.6.4 样品处理

1.6.4.1 将试料(1.6.1)置于 400 mL 的烧杯中,加 150 mL 硝酸(1.3.1),盖上表皿,低温加热至试料完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却后移入 200 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

1.6.4.2 按表 1 分取试液(1.6.4.1)于 300 mL 的烧杯中,加入 5 mL 硝酸铜(1.3.7),加水稀释至体积约 150 mL,在不断搅拌下,加氨水(1.3.4)使铜完全络合(此时溶液深蓝色)并过量 10 mL,盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。

1.6.4.3 用快速定性滤纸过滤,用热氨水(1.3.5)洗涤烧杯及沉淀各 2 次,再用热水洗涤 1 次,弃去滤液。

1.6.4.4 用热盐酸(1.3.3)将沉淀溶解于原烧杯,加水稀释至体积约 150 mL,在不断搅拌下,滴加氨水(1.3.4)使铜完全络合(此时溶液淡蓝色)并过量 5 mL,盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。

1.6.4.5 用快速定性滤纸过滤,用热氨水(1.3.5)洗涤烧杯及沉淀各 2 次,再用热水洗涤 2 次,弃去滤液。

1.6.4.6 用温热盐酸(1.3.3)将沉淀溶解于原烧杯中,按表 1 将溶液移入相应容量瓶中,并按表 1 加硫脲-抗坏血酸溶液(1.3.6),用盐酸(1.3.3)稀释至刻度,摇匀。

1.6.4.7 于原子荧光光谱仪,与系列标准溶液同时,以水调零,测量溶液的荧光强度,减去随同试料同等体积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。

1.6.5 工作曲线绘制

1.6.5.1 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 铋标准溶液(1.3.10)于一组 50 mL 的容量瓶中,加入盐酸(1.3.2)5 mL,硫脲-抗坏血酸(1.3.6)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

1.6.5.2 在与试料溶液测定相同条件下,测量系列标准溶液的荧光强度,减去系列标准溶液中“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。

1.7 分析结果的计算

按式(1)计算铋的质量分数 $w(\text{Bi})$,数值以%表示:

$$w(\text{Bi}) = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的铋的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

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);

V_2 ——测定试液体积,单位为毫升(mL);

m ——称取试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第五位。

1.8 精密度

1.8.1 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,在表 2 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 07	0.000 10
重复性限(r)/%	0.000 03	0.000 04
注:重复性限(r)为 $2.83 S_r$, S_r 为重复性标准偏差。		

1.8.2 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 3 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 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 07	0.000 10
再现性限(R)/%	0.000 04	0.000 05
注:再现性限(R)为 $2.83 S_R$, S_R 为再现性标准偏差。		

1.9 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。

2 方法二 火焰原子吸收光谱法

2.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中铋含量的测定方法。

本方法适用于铜及铜合金中铋含量的测定,测定范围: $>0.000 50\% \sim 0.004 0\%$ 。

2.2 方法原理

不含锡、硅的试料用硝酸溶解,含锡、硅的试料用混合酸溶解,用二氧化锰共沉淀富集铋,沉淀用盐酸溶解后,使用空气-乙炔火焰于原子吸收光谱仪波长 223.1-nm 处测量铋的吸光度。

2.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.3.1 过氧化氢($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)。

2.3.2 氨水($\rho 1.90 \text{ g/mL}$)。

2.3.3 硝酸(1+1)。

2.3.4 盐酸(1+1)。

2.3.5 硝酸(2+98)。

2.3.6 混合酸:将硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)、水、氢氟酸($\rho 1.13 \text{ g/mL}$)按(49+49+2)体积比混合于塑料杯中。

2.3.7 硝酸锰溶液(100 g/L)。

GB/T 5121.6—2008

2.3.8 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

2.3.9 铋标准溶液:称取 0.100 0 g 纯铋(铋质量分数 $\geq 99.95\%$)置于 200 mL 烧杯中加入 20 mL 硝酸($\rho 1.42$ g/mL)溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铋。

2.4 仪器

2.4.1 原子吸收光谱仪,附铋空心阴极灯。

2.4.2 在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用:

- 灵敏度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,铋的特征浓度应不大于 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 精密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零”标准溶液)测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度的标准溶液平均吸光度的 0.5%。
- 工作曲线性:将工作曲线按浓度等分成 5 段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应不小于 0.7。

2.5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

2.6 操作步骤

2.6.1 试料

按表 4 称取试样(2.5),精确至 0.000 1 g。

表 4 试料量、硝酸或混合酸量

铋的质量分数/%	试料量/g	硝酸或混合酸量/mL
$>0.000 50\sim 0.001 0$	5.00	50
$>0.001 0\sim 0.004 0$	2.50	25

2.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

2.6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.6.4 试料处理

2.6.4.1 试样分解

将试料(2.6.1)置于 300 mL 烧杯中,按表 4 加入硝酸(2.3.3)或混合酸(2.3.6),盖上表皿,加热使试料完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,以水洗涤表皿及杯壁,稀释至体积约 50 mL。当试料含有硅、锡时,试料用混合酸溶于聚四氟乙烯烧杯中。

2.6.4.2 分离富集

2.6.4.2.1 用氨水(2.3.2)中和至出现混浊且经搅拌不消失,然后滴加硝酸(2.3.3)至沉淀恰好溶解,再过量 10 mL,加入 10 mL 硝酸锰溶液(2.3.7)。

2.6.4.2.2 将溶液加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$,在不断搅拌下滴加 10 mL 高锰酸钾溶液(2.3.8),继续搅拌 1.5 min,煮沸 3 min~5 min,静置 3 min。

2.6.4.2.3 用中速定量滤纸过滤,以热硝酸(2.3.5)洗涤烧杯及沉淀 2 次~3 次,保留沉淀和滤纸,将滤液移入原烧杯中。加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$,在不断搅拌下滴加 10 mL 高锰酸钾溶液(2.3.8),继续搅拌 1.5 min,煮沸 3 min~5 min,静置 3 min。用保留的滤纸过滤,以热硝酸(2.3.5)洗涤烧杯及沉淀 3 次~4 次。

2.6.4.2.4 用含 3 mL 过氧化氢(2.3.1)的 10 mL 热盐酸(2.3.4)分次将沉淀全部溶解于原烧杯中,用热水洗涤滤纸 3 次~4 次。

2.6.4.2.5 将溶液煮沸除尽过氧化氢并蒸发至 10 mL 左右,以水洗涤表皿及杯壁,冷却。移入 25 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

2.6.4.3 测量

使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 223.1 nm 处,与系列标准溶液同时,以水调零测量试液的吸光度。从工作曲线上查出相应的铋的质量浓度。

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 铋标准溶液(2.3.9)于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 40 mL 盐酸(2.3.4),以水稀释至刻度,混匀。

2.6.5.2 在与试料溶液测量相同条件下,测量系列标准溶液的吸光度,减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度,以铋的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2.7 分析结果的计算

按式(2)计算铋的质量分数 $w(\text{Bi})$,数值以 % 表示

$$w(\text{Bi}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_1 ——自工作曲线上查得的铋的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_0 ——自工作曲线上查得的空白溶液中的铋的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试液的总体积,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四位。

2.8 精密度

2.8.1 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,在表 5 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/%	0.000 5	0.002 0	0.004 0
重复性限(r)/%	0.000 2	0.000 4	0.000 5
注:重复性限(r)为 2.83 S_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 6 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/%	0.000 5	0.002 0	0.004 0
再现性限(R)/%	0.000 2	0.000 5	0.000 6
注:再现性限(R)为 2.83 S_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。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铜及铜合金化学分析方法
第 6 部分:铋含量的测定
GB/T 5121.6—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 13 千字

2008 年 8 月第一版 2008 年 8 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-33006 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 5121.6-2008