**铝及铝合金化学分析方法**

 **第32部分：铋含量的测定**

编制说明

(预审稿)

《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》编制组

主编单位：中国铝业郑州有色金属研究院有限公司

2019年6月

铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定

预审稿编制说明

一、工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）

1 任务来源

2015年全国有色金属标准化技术委员会年会会议精神（2015年11月）和2016年8月在河北省邯郸市召开的全国有色金属标准化技术委员会会议精神，确定将GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》和YS/T 807《铝中间合金化学分析方法》等标准进行整合，补充完善GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系。2016年11月全国有色金属标准化技术委员会会议精神，明确了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系中涵盖的测定元素及制修订项目原则。

根据全国有色金属标准化技术委员会于2018年3月在云南省昆明市召开了《铝及铝合金化学分析方法》国家标准任务落实会，来自云南冶金研究院、广东省工业分析测试中心、贵州测试院、东北轻合金有限公司等30余家的50名代表对GB/T20975.32—201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》进行了讨论，并进行了制修订任务落实，会上确定了《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》的起草基本思路。根据会议讨论安排，制修订GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》时，将YS/T 807.9-2012《铝中间合金化学分析方法 第9部分：铋含量的测定　碘化钾分光光度法》作为新起草标准中GB/T 20975.32-201X中“方法一：碘化钾分光光度法”，铋的测定范围由1.00%～11.00%修改为0.01%～2.5%，适用于一般铝及铝合金中铋含量的测定，由中国铝业郑州有色金属研究院有限公司负责；广东省工业分析检测中心起草标准中“方法二：EDTA络合滴定法”，铋测定范围为2.5%～11.0%，适用于铝中间合金中AlBi3、AlBi5、AlBi10等牌号中铋含量的测定。

GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》中方法一：碘化钾分光光度法，由长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、山东兖矿轻合金有限公司、辽宁忠旺集团有限公司、山东南山铝业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等单位负责复验复核工作。

GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》中方法二:EDTA滴定法由广东省工业分析检测中心负责起草，参与起草单位有长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、中国铝业郑州有色金属研究院有限公司、山东南山铝业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、有研亿金新材料有限公司。

全国有色金属标准化技术委员会2019年下达标准制（修）定计划（国标委发〔2018〕60号），本标准项目计划编号为20182000-T-610，项目完成时间为2020年9月。

2 项目编制工作组单位简介

**2.1 中国铝业郑州有色金属研究院有限公司**

中国铝业郑州有色金属研究院有限公司（原中国铝业郑州研究院）是中国轻金属专业领域唯一的大型科研机构，是我国铝镁工业新技术、新工艺、新材料和新装备的重大、关键和前瞻技术的研发基地，基础研究及原创性技术成果的孵化与转化基地。主要研究领域包括铝土矿综合利用、氧化铝、电解铝、铝用炭素以及轻金属材料。建有世界上最大的氧化铝试验基地、具有世界先进水平的国家大型铝电解工业试验基地、世界上唯一的铝土矿综合利用试验基地，拥有国内唯一的国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业博士后科研工作站。建立了基础研究、技术开发、扩大试验、工业试验、工程化和产业化完整的铝工业科技创新体系。拥有铝土矿处理、氧化铝工艺、铝用炭素和电解铝工艺、镁冶炼工艺、化学品氧化铝和轻金属材料工艺、轻金属检测等技术领域的研究实验室，具有完善的铝、镁冶炼基础理论研究技术平台，包括TEM、SEM、EDS、XRD、XRF、IC等在内的大型仪器设备80余套。2004年通过了中国质量认证中心(CQC)质量、健康安全、环境三大体系认证。依托研究院设立的国家轻金属质量监督检验中心（郑州轻金属研究院检测实验室）主要负责我国铝镁及其合金12类77种产品的质量监督检验、产品质量评价仲裁等工作，多年来一直为行业提供技术支持服务，承担了铝行业绝大部分分析检测等基础技术标准的具体起草工作，是国际标准化组织ISO/TC226（铝用原材料技术委员会）、ISO/TC79（轻金属及其合金）在国内的技术支持单位，是ISO/TC79/SC5、ISO/TC79/SC12主席单位，是国家工业和信息化部确定的有色金属标准样品定点研制单位，是全国有色金属标准化技术委员会铝用炭素材料工作组长单位。

**2.2 广东省工业分析检测中心**

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

**2.3长沙矿冶研究院有限责任公司**

 长沙矿冶研究院有限责任公司2003年通过湖南省质量技术监督局计量认证，2011年通过国家实验室认可。为国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心、深海矿产资源开发利用技术国家重点实验室、工信部工业（黑色金属矿冶）产品质量控制与技术评价实验室、国家中小企业公共服务示范平台、铁锰矿产资源高效清洁加工与综合利用国家地方联合工程实验室等国家级实验研发平台提供技术服务支撑；是湖南省金属矿产资源开发利用工程实验室、动力电池材料湖南省工程实验室、贵州省锰业工程技术研究中心等省级实验研发平台重要组成单元，是五矿矿产资源评价实验室的重要组成部分。中心设有化学物相分析实验室、大型仪器分析实验室、综合办公室。现有实验室1500平方米，仪器设备122台套，包括矿物参数自动分析仪、X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、电感耦合等离子体发射光谱质谱联用仪、电感耦合等离子体发射光谱等先进大型精密分析仪器设备。

**2.4 贵州省分析测试研究院**

贵州省分析测试研究院是依法设立的为社会提供公正科学数据的第三方检测机构，是政府财政全额拨款的公益型科研事业单位。创建于1935年9月，是由一批留学德、日等国从海外归国的爱国知识分子在贵州省自然科学领域最早建立的工科研究机构。在1990年通过省级《计量资格认证》（CMA）2700余项省级计量认证，2009年通过了《国家实验室认可》（CNAS资格认可）400多项。拥有HPLC、HPLC-MS、GC、GC-MS、ICP-AES、GPC、TOC、DOC、FTIR等各类仪器设备共计400余台（件），价值近8000万元，实验室面积达20000余平方米。承担并完成国家支撑计划、863课题、国家自然基金等多项国家级、省级科研项目。现有分析测试新方法和新技术研究成果80多项，在国内外重要期刊发表相关研究论文300余篇，参与起草和修订国家标准十余项，获得发明专利15项，出版专著500多篇（部）。

**2.5 山东南山铝业股份有限公司**

山东南山铝业股份有限公司形成了从能源-热电-氧化铝-电解铝-铝型材、熔铸-热轧-冷轧-箔轧的完整铝加工产业链，成为世界唯一一家短距离内拥有完整产业链的铝加工企业。 南山铝业中心实验室承担山东南山铝业股份有限公司氧化铝、氢氧化铝、铝及铝合金、高精度铝板带箔制品、铝型材、碳素制品、铝土矿、石灰石等产品、原材料的质量检测工作及水、大气、噪声等环境条件的监测。实验室作为氧化铝和铝锭生产控制过程及生产用原材料质量检测的专门机构。

**2.6 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司**

 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司是中国铅行业龙头企业、世界铅锌矿业旗舰企业之一。拥有亚洲最大的铅锌银矿山—凡口铅锌矿，拥有按照世界最先进采、选技术建设的特大型现代化矿山—广西中金岭南矿业公司，拥有国内最早的ISP工厂—韶关冶炼厂及最先进的锌湿法冶炼企业—丹霞冶炼厂，拥有高端工业铝型材生产企业—深圳华加日公司，拥有高新材料科研生产企业—深圳中金岭南科技公司。公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。

**2.7 山东兖矿轻合金有限公司**

山东兖矿轻合金有限公司配置熔铸生产线4条、挤压生产线14条，具有最先进的模具加工设备，尤其是进口的150MN双动正向油压挤压机，为目前世界上吨位最大的同类挤压设备，属世界首台，配有目前国内最高的立式淬火炉（30m），最长的时效退火炉（30m）。可生产最大直径为φ800mm铸棒，最大宽度达1100mm的型材，最大外径达700mm的无缝管材，最大直径达450mm的挤压棒材等各种铝合金工业用管、棒、型材，满足不同客户对各类工业铝挤压材的需求。与国内外知名科研院所和公司企业合作，研发新型铝合金制品、探索研究新型工艺技术，不断开发铝合金挤压材的新工艺、新技术、新市场。主编过多项国家标准和行业标准，具有起草本国家标准的基础和条件。

**2.8 辽宁忠旺集团有限公司**

辽宁忠旺集团有限公司始创于1993年，为全球领先的铝加工产品研发制造商，主要从事于多元化的优质工业铝加工产品的研发、生产及销售，形成了以工业铝挤压、深加工以及铝压延三大核心业务并举的发展格局，并获得挪威船级社认证、欧洲铁路行业协会的IRIS认证、汽车行业质量管理体系认证（TS16949）、航空航天质量管理体系认证（AS9100）、欧盟的CE认证等一系列国际权威认证。目前，集团拥有国家级企业技术中心、国家地方联合工程研究中心、国家级博士后工作站、省级工程技术研究中心及重点实验室等机构，先后投入资金1.5亿元，建筑面积16378m2，包括8个专业研究室、22个分析实验室，配有来自德、日、美、瑞士等国际先进科研设备和仪器200多台/套配备。先后承担了省部级以上科技计划项目40余项，获得科技成果40项，获得国家及省市各级科技奖励50余项，参与制修订标准60余项，获得国家专利467项，为“国家高新技术企业”。

**2.9 北矿检测技术有限公司**

 北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

**2.10 有研亿金新材料有限公司**

 有研亿金新材料有限公司现为北京有研科技集团有限公司控股公司有研新材料股份有限公司全资子公司。有研亿金主要研发、生产、销售微电子光电子用薄膜新材料、贵金属材料及制品，并开展稀有及贵金属材料信息咨询、技术服务和套期保值等业务。有研亿金是国内规模最大、门类最全、技术能力最强的高纯金属溅射靶材制造企业，也是国内唯一具备从超高纯原材料到溅射靶材、蒸发膜材垂直一体化研发和生产的产业化平台。有研亿金历年承担国家级、省部级科技开发项目近百项，获部级奖56项，国家专利81项，国家科技进步奖3项，国家发明奖9项，全国科学大会奖2项，国家科技进步奖特等奖子项奖1项。公司承担了国家02专项、国家国际重点合作项目、国家高技术产业化项目以及国家科技支撑项目，863项目等36项国家重点项目。测试中心通过CNAS认可，拥有各类检测设备18台套，涉及金属材料化学分析、金属材料机械性能及物理性能检测，认可涉及的检测能力包含17个检测对象，37个检测项目，可以开展金属材料的杂质含量、气体含量、微观组织形貌、金相组织分析、硬度及材料取向方面的检测业务，检测设备齐全，具备了按照国际认可准则开展检测服务的技术能力。

二、主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

2.1 征求意见过程

从项目申报开始，项目负责单位组建了GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的教授级高工担任组长，高级工程师、工程师及硕士担任组员。2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在昆明市召开了任务落实会，根据会上的讨论，形成征求意见稿，之后广泛征求相关单位意见，再根据各单位意见形成预审稿。

2.2 讨论会情况

2017年12月郑州研究院在河南省郑州市组织召开专题会议，对郑州研究院负责制修订的GB/T 20975.25、GB/T 20975.32、GB/T 20975.33等10个部分进行了讨论，对各个标准测定范围、方法提要、测定步骤、精密度等部分进行了详细的论证，基本达成了统一。

2018年7月全国有色金属标准化技术委员会在内蒙古自治区省霍林郭勒市召开了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中GB/T 20975.28、GB/T 20975.29、GB/T 20975.30、20975.31等4个部分的审定会议，同时对其余部分进行了讨论。

 编制组对铝企业、用户进行了调研，征求对《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》的意见，广泛收集国内外关于铝及铝合金中铋的测定技术资料，进行汇总整理，经过认真分析、研究和讨论，于2018年12月形成标准草案稿。草案稿形成后及时发送相关生产企业、用户和科研机构征求意见，相关专家对本标准的草案稿提出了宝贵意见和建议，标准编制小组对所有反馈的意见和建议讨论后进行了修改完善，形成了讨论稿。

2019年1月9日～10日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《铝及铝合金化学分析方法》系列标准工作会议，就标准存在的问题及后续工作进行了充分的讨论。会后，根据会议精神，对讨论稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了征求意见稿，并发送到相关生产企业、用户和科研机构征集意见。

2.3 主要工作过程

从该标准起草项目申报开始，中国铝业郑州有色金属研究院有限公司（国家轻金属质量监督检验中心）就组建了GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》中方法一：碘化钾分光光度法起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的教授级高工担任组长，高级工程师、工程师及硕士担任组员。

2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在云南省昆明市召开了GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》起草第一次工作会议，会上确定了GB/T 20975.32-201X的起草思路，中国铝业郑州有色金属研究院有限公司负责起草GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》中方法一：碘化钾分光光度法，铋的测定范围为0.01%～2.5%。

我们在总结过去工作经验的基础上，认真地进行了条件试验，对共存离子进行了干扰试验，对方法进行了样品分析，在此基础上我们编制完成了《实验报告》，并进行了充实完善。

2018年10月，项目组编制了GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》中方法一：碘化钾分光光度法征求意见稿，通过会议、发函征求了数十家单位对征求意见稿的意见和建议，单位包括长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、昆明冶金研究院、苏州有色院等科研院所，还包括中铝洛阳铜业有限公司、包头铝业有限公司、中铝矿业有限公司等企业，以及郑州大学、中南大学等高等院校。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 封面 | 标准封面格式（包括标准分类号、英文名称和发布单位字体及格式等）按GB/T 1.1-2009进行修改。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 2 | 前言 | GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为37部分：每个部分的名称进行重新确认修改。 | 东北轻合金有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 1  | 修改为“GB/T 20975的本部分规定了采用碘化钾分光光度法和EDTA滴定法测定铝及铝合金中铋含量的方法。” | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 4 | 3 | 新增加：3 术语和定义 GB/T 20000.1界定的术语和定于适用于本文件。后面的章条号依次增加。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 5 | 4.5.2 | 平行试验修改为“平行做两份试验。” | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 4.6.2 | 修改为“铋含量＜1 %时，计算结果表示保留两位有效数字；铋含量≥1 %时，计算结果表示至小数点后二位。数值修约执行GB/T 8170。” | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 4.6.3 | 新增： 4.6.3 取两次测试结果的平均值。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | 4.5.4.2、4.7、5.6 | 表格均取消标题 | 东北轻合金有限公司 | 采纳 |  |
| 9 | 4.5.4.2 | 表1中“≥”修改为“＞”；“稀释倍数R” 修改为“稀释倍数T” | 中国铝业连城分公司 | 采纳 |  |
| 10 | 5.2.10.2 | 增加：“计算结果保留四位有效数字，数值修约执行GB/T 8170。平行标定四份，其极差值不大于3×10-5 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。” | 东北轻合金有限公司 | 采纳 |  |
| 11 | 5.5.2 | 修改为“计算结果保留小数点后两位，数值修约执行GB/T 8170。” | 焦作万方铝业有限公司 | 采纳 |  |
| 12 | 5.5.3 | 新增：5.5.3 取两次测试结果的平均值。 | 焦作万方铝业有限公司 | 采纳 |  |
| 13 | 5.6 | 完善精密度数据，补充试验数据。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 14 | 文本格式 | 严格按照最新国家标准编写规范撰写。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |

2018年10月至2019年6月，标准编制小组与贵州省分析测试研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司等验证单位联系，对标准进行复验和复核验证，起草项目组汇总上述意见和建议，结合国家标准委及全国有色金属标准化委员会对标准制修订的最新要求，汇总统计了贵州省分析测试研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司等单位的复验、复核结果，以及征求意见并吸纳合理建议的基础上，形成了《预审稿》和《预审稿编制说明》。

三、标准的编制原则

 1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

 2、合理性：以满足我国铝及铝合金产品实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

 3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

# 四、确定标准主要内容的依据

**方法一：碘化钾分光光度法**

3.1 条件试验

3.1.1 络合物吸收光谱

于100mL容量瓶中，加入10.00mL铋标准溶液(2.1.9)，加入15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约50mL，加入10mL硫脲溶液（2.1.6）及10mL碘化钾溶液（2.1.7），以水稀释至刻度，混匀。放置20min，取部分试液于分光光度计上，用1cm比色皿，以水为参比，在不同波长下测定溶液的吸光值，所得结果列于表1。以不同波长对应的吸光值，绘制吸收曲线。见图1。

表1 络合物在不同波长下的吸光值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长（nm） | 400 | 410 | 420 | 430 | 440 | 450 | 455 |
| 吸光值A | 0.271 | 0.203 | 0.158 | 0.153 | 0.216 | 0.361 | 0.442 |
| 波长（nm） | 460 | 465 | 470 | 480 | 490 | 500 | 510 |
| 吸光值A | 0.522 | 0.542 | 0.517 | 0.361 | 0.199 | 0.089 | 0.033 |

图1 络合物吸收曲线(Bi-硫脲-KI络合物对水)

实验结果表明：Bi（Ⅲ）与碘化钾形成的络合物在465nm处有最大吸收，本方法采用在波长465nm处进行光度测量。

3.1.2 硫酸用量度对络合物吸光度的影响

于一系列100mL容量瓶中，加入一定量的铋标准溶液（2.1.9），加入不同量的硫酸（2.1.1）后加水使体积约为50mL，加入10mL硫脲溶液（2.1.6）及10mL碘化钾溶液（2.1.7），用水稀释至刻度，混匀。放置20min，取部分试液于分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其吸光值，试验结果列于表2。

表2 显色酸度对吸光值的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸(1+1)mL吸光度A | 0 | 5 | 10 | 12.5 | 15 | 17.5 | 20 |
| Bi量(mg) | 0.500 | 0.260 | 0.263 | 0.265 | 0.265 | 0.267 | 0.267 | 0.269 |
| 1.000 | 0.520 | 0.524 | 0.535 | 0.535 | 0.544 | 0.540 | 0.540 |

实验结果表明：硫酸(2.1.1)加入量在10mL～20mL，即硫酸酸度在1mol/L～2 mol/L之间，吸光度一致，选择加入15mL的硫酸（2.1.1）。

3.1.3 硫脲用量对吸光值的影响

于一系列100mL容量瓶中，加入10.00mL的铋标准溶液（2.1.9），加入15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约为50mL，加入不同量的硫脲溶液（2.1.6）及10mL碘化钾溶液（2.1.7），用水稀释至刻度，混匀。放置20min，取部分试液于分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其吸光值，试验结果列于表3。

表3 硫脲用量对吸光值的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲用量/mL | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 12 | 15 |
| 吸光值A | 0.205 | 0.422 | 0.525 | 0.539 | 0.539 | 0.540 | 0.540 |

实验结果表明：硫脲溶液（2.1.6）用量在7mL～15mL吸光值没有变化。本方法采用硫脲（2.1.6）加入量为10mL。

3.1.4 碘化钾用量对吸光度的影响

 于一系列100mL容量瓶中，加入10.00mL铋标准溶液（2.1.9），加入15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约为50mL，加入10mL硫脲溶液（2.1.6），加入不同量的碘化钾溶液（2.1.7），以水稀释至刻度，混匀。放置20min后，取部分试液于分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其吸光值，试验结果列于表4。

表4 碘化钾用量对吸光值的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| KI用量/mL | 0 | 1 | 5 | 9 | 10 | 12 | 15 |
| 吸光值A | 0.105 | 408 | 500 | 0.538 | 0.550 | 0.539 | 0.540 |

实验结果表明：碘化钾-抗坏血酸溶液（2.1.7）用量在7～15mL吸光值没有变化，本方法选择加入10mL。

3.1.5 硝酸对显色反应的影响

于一系列100mL容量瓶中，加入5.00mL铋标准溶液（2.1.9），加入15mL硫酸（2.1.1），分别加入不同量的硝酸（2.1.2），加水使体积约为50mL，加入10mL硫脲溶液（2.1.6）及10mL碘化钾溶液（2.1.7），以水稀释至刻度，混匀。放置20min，取部分试液于分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其吸光值，试验结果列于表5。

 表5 硝酸用量对吸光值影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸用量/mL | 0 | 0.5 | 1 | 3 | 5 |
| 吸光值A | 0.270 | 0.270 | 0.270 | 0.270 | 0.270 |

实验结果表明：显色体系中含有5mL以下的硝酸（2.1.2），均不影响显色反应。

3.1.6 有色络合物形成和的稳定时间

于100mL的容量瓶中，加入一定量的铋标准溶液及15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约50mL， 加入10mL硫脲溶液（2.1.6）及10mL碘化钾溶液（2.1.7），以水稀释至刻度，混匀。在分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其不同反应时间下的吸光值，结果列于表6。

表6 有色络合物的稳定性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 放置时间min吸光度A | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 |
| Bi量 | 1000ug | 530 | 0.539 | 0.537 | 0.540 | 0.538 | 0.539 | 0.540 | 0.539 | 0.538 |

实验结果表明：铋与碘化钾反应速度很快，10min后显色完全。显色完全后吸光度很稳定，在2个小时内吸光值不变，本方法选择放置20nim测定吸光度。

3.1.7 显色温度对吸光值的影响

在不同室温下（30℃和35℃在水浴锅中进行的显色反应），于100mL容量瓶中，加入一定量的铋标准溶液（2.1.9），加入15mL硫酸（2.1.1），在不同温度下，加入10mL硫脲溶液（2.1.6），10mL碘化钾溶液（2.1.7），以水稀释至刻度，混匀。在分光光度计上，于波长465nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测量其吸光值。试验结果列于表7。

表7 显色温度对吸光值得影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色温度℃吸光度A | 15 | 18 | 20 | 25 | 35 |
| Bi量(mg) | 1.00 | 0.535 | 0.539 | 0.538 | 0.539 | 0.540 |

实验结果表明：在正常的室温条件下，显色反应正常进行，不需要苛刻的显色温度。

3.2 共存元素的干扰试验

标准起草项目组通过对GB/T 8733－2016《铸造铝合金锭》、GB/T 3190－201X《变形铝及铝合金化学成分》、GB/T 1196－2017《重熔用铝锭》、YS/T 275－2008《高纯铝》、YS/T 665－2009《重熔用精铝锭》等相关铝及铝合金产品标准中分析检测铋含量的牌号进行查对，在不考虑高含量Si对铋元素的干扰时，方法需要考虑的铝及铝合金牌号为：6.0%Cu（2111）对Bi（0.20%）的影响；6.5%Zn（7032）对Bi（0.01%）的影响；2.5%Mg（7032）对Bi（0.01%）的影响；1.2%Mn（5043）对Bi（0.05%）的影响；2.0%Pb（2005）对Bi（0.20%）的影响；1.9%Sn（2007B）对Bi（0.10%）的影响；0.25%Cr（7032）对Bi（0.01%）的影响等7种情况。按照YS/T 807.9-2012《铝中间合金化学分析方法 第9部分：铋含量的测定　碘化钾分光光度法》中的规定，称样量为1.00g。按照表8计算的共存元素最大加入量见表9。

表8

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋的质量分数/% | 容量瓶体积/mL | 移取体积/mL |
| 0.010～0.040 | —— | —— |
| ＞0.040～0.40 | 100 | 25.00 |
| ＞0.40～1.0 | 100 | 10.00 |
| ＞1.0～2.5 | 250 | 10.00 |

表9

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 最大量共存元素合金牌号 | 锆的质量分数/% | 试料量/g | 共存元素最大量/mg |
| 6.0%Cu（2111） | 0.20 | 1.00 | 60 |
| 6.5%Zn（7032） | 0.01 | 1.00 | 65 |
| 2.5%Mg（7032） | 0.01 | 1.00 | 25 |
| 1.2%Mn（5043） | 0.05 | 1.00 | 12 |
| 2.0%Pb（2005） | 0.20 | 1.00 | 20 |
| 1.9%Sn（2007B） | 0.10 | 1.00 | 19 |
| 0.25%Cr（7032） | 0.01 | 1.00 | 2.5 |

按照YS/T 807.9-2012《铝中间合金化学分析方法 第9部分：铋含量的测定　碘化钾分光光度法》进行单元素干扰试验，结果见表10。

表10 共存元素干扰试验（1000μg铋）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 共存离子加入量（mg） | 加入形式 | 测得铋量（μg） | 回收率（%） |
| Si4+ | 10 | Na2SiO3 | 1002 | 100.2 |
| Cu2+ | 60 | CuSO4 | 995 | 99.5 |
| Mg2+ | 25 | MgSO4 | 998 | 99.8 |
| Mn2+ | 12 | MnSO4 | 1000 | 100 |
| Zn2+ | 65 | ZnSO4 | 1000 | 100 |
| Pb2+ | 20 | PbCl2 | 992 | 99.2 |
| Sn2+ | 19 | SnCl2 | 1002 | 100.2 |
| Cr7+ | 2.5 | K2CrO7 | 1000 | 100 |

由表3可以看出：试液中10mg硅，60mg铜，12mg锰，25mg镁，65mg锌，20mg铅，19mg锡，2.5mg铬（以上非最大量），对1000μg铋的测定无干扰。铝及铝合金中共存的其他元素含量很低，不干扰测定。

3.3 工作曲线

3.3.1 有铝基体的工作曲线：

移取10.00mL铝基体溶液（2.1.10）于一组100mL容量瓶中，分别加入0，1.00，2.00， 3.00，4.00，5.00，6.00，8.00，10.00mL铋标准溶液（100ug/mL），各加入15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约50mL左右，加入10mL硫脲溶液（2.1.6）和10mL碘化钾溶液（2.1.7），混匀，加水至刻度，摇匀。放置20min，将部分溶液移入1cm吸收池中，以水为参比，在分光光度计波长465nm处，测量其吸光度。以铋量为横坐标，以减去空白值后的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。结果见图2。

3.3.2 无铝基体的工作曲线：

于一组100mL容量瓶中，分别加入0.00，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00mL铋标准溶液（2.1.9），各加入15mL硫酸（2.1.1），加水使体积约50mL左右，加入10mL硫脲溶液（2.1.6）和10mL碘化钾溶液（2.1.7），混匀，加水至刻度，摇匀。放置20min，将部分溶液移入1cm吸收池中，以水为参比，在分光光度计波长465nm处，测量其吸光度。以铋量为横坐标，以减去空白值后的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。结果见图2。

表11 工作曲线标准溶液吸光值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Bi量/mg | 0 | 0.100 | 0.200 | 0.300 | 0.400 | 0.500 | 0.600 | 0.800 | 1.000 |
| 有铝吸光值A | 0.002 | 0.054 | 0.108 | 0.163 | 0.215 | 0.260 | 0.325 | 0.431 | 0.539 |
| 无铝吸光值A | 0.003 | 0.055 | 0.109 |  | 0.217 |  | 0.324 | 0.431 | 0.539 |

图2 工作曲线图

 试验结果表明：无铝基体存在和有10mg铝基体存在的工作曲线是重合的。本方法工作曲线采用无铝基体，在选定条件下，0～1000ugBi/100mL符合朗伯-比尔定律。

3.4 试样分解

铋易溶于硝酸，不溶于盐酸，铝在硝酸中溶解很慢。我们选用氢氧化钠溶解试样，用硝酸酸化的溶样方法：称取1.00g试样于300mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10mL氢氧化钠溶液（2.1.3），剧烈反应停止后，加入1mL过氧化氢（2.1.4）使硅化物分解，加热使样品完全溶解，取下冷却，加入50mL硝酸（2.1.2），加热使盐类溶解使溶液澄清，加少许尿素（2.1.5），冷却。移入容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取部分试液按实验方法进行。

3.5 分析结果统计

 按分析方法，对含不同铋含量的铝及铝合金，进行样品分析，测定结果见表12。

表12 分析结果与误差统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 193# | ZL-4# | ZL-5# | AlBi3 |
| 分析结果% | 0.0644、0.0642、0.0638、0.0640、0.0644、0.0642、0.0641、0.0644、0.0642、0.0645、0.0644 | 0.355、0.354、0.349、0.352、0.354、0.351、0.347、0.356、0.352、0.354、0.354 | 0.968、0.960、0.961、0.962、0.965、0.960、0.962、0.954、0.955、0.951、0.958 | 2.347、2.436、2.436、2.382、2.400、2.382、2.400、2.382、2.400、2.382、2.382 |
| 平均值% | 0.0642 | 0.353 | 0.960 | 2.39 |
| 标准偏差S | 0.0002 | 0.0027 | 0.0049 | 0.026 |

**方法二：EDTA滴定法**

EDTA滴定法具有测定结果准确度高、操作简便的特点，对铝及铝合金中铋的EDTA滴定法测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成国家标准。方法测定范围为2.50 %～12.00 %。主要内容：

1、测定范围的确定

现有的GB/T20975系列《 铝及铝合金化学分析方法》中没有铋的检测方法，而现有的涉及铝及铝合金中铋元素的检测方法是YS/T 807.9-2012 《铝中间合金化学分析方法 第9部分：铋含量的测定 碘化钾分光光度法》，测定范围为1.00 %～11.00 %，相较于分光光度法，化学滴定法更适用于常量铋的测定，因此有必要制定铝及铝合金中铋的化学滴定法检测标准。通过试验表明：铝及铝合金中铋含量最高约为11.0%，因而确定EDTA滴定法的测定范围为2.50 %～12.00 %，能够更好地满足铝及铝合金中铋含量的检测要求。

2、试样溶解条件的确定

2.1 盐酸加入量的选择

铝合金在浓硝酸介质中易钝化，分解试样的时候应先加入盐酸，分别在样品中加入不同量的盐酸，考察不同量的盐酸对样品分解的影响。试验结果表明，盐酸加入量少于5 mL时，样品不容易快速溶解，且铋容易在盐酸介质易水解，盐酸加入量不宜太大，因此选择盐酸加入量为10 mL。

2.2 硝酸加入量的选择

铋的测定需在硝酸介质中进行，考察不同量的硝酸酸对样品测定的影响。称取样品（AlBi10）0.5 g（精确至0.0001 g）于250 mL烧杯中，加少量水润湿，加10 mL盐酸，低温加热片刻，分别加入2 mL、5 mL、8 mL、10 mL、15 mL硝酸，其他条件不变。结果表明，硝酸的加入量小于8 mL，铋的测定结果略偏低，选择硝酸的加入量为10 mL。

3、饱和硫脲溶液加入量的选择

 铜的干扰可用硫脲消除。在AlBi10样品中，分别加入1 mL、2 mL、3 mL、5 mL、8 mL的饱和硫脲溶液，考察饱和硫脲溶液加入量对测定结果的影响。试验表明，饱和硫脲溶液加入量大于1mL，对铋的测定无影响，本方法选择加入3mL饱和硫脲溶液。

4、酒石酸钾钠溶液(200 g/L)加入量的选择

酒石酸钾钠溶液可消除钛的影响。由于本批AlBi样品中，几乎不含钛，为了考察酒石酸钾钠溶液加入量对测定结果的影响，在AlBi10样品中，加入4mg的钛，分别加入1 mL、2 mL、3 mL、5 mL、8 mL、10 mL的酒石酸钾钠溶液，结果表明，酒石酸钾钠溶液加入量小于2 mL，铋的测定结果偏高，本方法选择加入5 mL酒石酸钾钠溶液。

5、pH值对测定结果的选择

铋需要在较低的pH值进行测定，避免铝、镁、锌、铬等对测定的干扰。在不同的pH值下，测定AlBi10样品，结果表明，pH值为1.5和2.0 时，测定结果均与精密度测定结果一致。本方法选择的pH值为1.5。

6、共存元素干扰试验

查阅了GB/T 3190（草案稿）；GB/T 8733-2016；GB/T 27677-2017；GB/T 1196-2017；YS/T 665-2008；YS/T 275-2009等7个成分标准，及部分产品标准，确定了干扰元素的种类以及其最大含量：Si0.8%、Fe0.7%、Cu0.4%、 Mn0.15%、 Mg1.2%、 Cr0.35%、 Zn0.25%、Ti0.15%。加入相当0.50g试样中可能存在的干扰元素最大量，考察共存元素对20mg铋测定的影响，进行干扰试验。结果表明：存在的干扰元素最大量对铋的测定均无影响。

7、加标回收实验

分别对AlBi3、AlBi5、AlBi10三个样品进行加标，分别加入10mg 和20mg铋，按本方法的分析步骤进行加标回收试验。结果见表13。

**表13 加标回收试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量(g) | 本底值（mg） | 加入铋量（mg） | 测得铋量（mg） | 回收率/% |
| AlBi3 | 0.5055 | 17.24 | 10 | 27.03 | 99.23 |
| 0.5029 | 17.15 | 20 | 37.00 | 99.60 |
| AlBi5 | 0.5134 | 23.17 | 10 | 33.40 | 100.69 |
| 0.5008 | 22.61 | 20 | 42.27 | 99.20 |
| AlBi10 | 0.5025 | 48.20 | 10 | 57.37 | 98.58 |
| 0.5110 | 49.02 | 20 | 68.62 | 99.42 |

五、标准的水平分析

1、采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）

GB/T20975.32—201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》是完全基于我国分析检测技术，国际标准和国外先进国家或组织均没有相同标准和规范。

2、国际、国外同类标准水平的对比分析

GB/T20975.32—201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》完全基于我国分析检测技术。本标准涉及内容全面、条款详细，在制定过程中吸纳了国内最新相关技术，达到了国内先进水平。

3、与现有标准及制定中标准协调配套的情况

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，与GB/T 1196-2017《重熔用铝锭》、GB/T 8733-2016《铸造铝合金锭》、GB/T 3190-2008《变形铝及铝合金化学成分》等标准相配套，主要应用于分析铝及铝合金产品中铋含量；同时又与GB/T 20975.25《铝及铝合金化学分析方法 第25部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法》和GB/T 7999-2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》互相配合，互为补充、衔接配套。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

1、本标准与现行标准属于协调一致标准，锌含量的检测是满足现有产品标准的发展需求而制定，是属于为现有标准服务配套标准。

2、本标不涉及与任何国家法律、法规、规章及强制国家标准冲突问题，标准的制定符合国家相关法律、法规、规章的要求。本标准所引用的规范性文件全部是我国现行有效的国家标准或行业标准，是本标准的一部分，引用这些标准后，使本标准等要求与现行的相关法律、法规、规章及相关标准的关系不矛盾、不冲突，其相互关系非常协调。

七、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及任何专利或知识产权。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性的建议

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，建议本标准为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向铝及铝合金产品的设计、生产、应用单位以及有关的检测机构宣贯本标准。建议本标准尽快发布，各相关单位及科研院所尽快开始执行本标准。

组织措施：建议由国家标准化管理委员会轻金属标准化委员会组织贯彻本标准的相关活动，利用各种条件，如工作组活动、标委会管理及活动、标准化技术期刊刊登、相关官网网上发布等。

技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。

过渡办法：无。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准颁布实施后，建议废止YS/T 807.9-2012《铝中间合金化学分析方法 第9部分：铋含量的测定 碘化钾分光光度法》。

十二、其他应予说明的事项

 本标准遵守下列基础标准：

 GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则

 GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

 GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语 14

 GB/T 11792 测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

 GB/T 3101 有关量、单位和符合的一般原则

 GB/T 3102.8 物理化学和分子物理学的量和单位

 GB/T 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

十三、预期效果

近些年来，我国有色金属的发展日新月异，产量和质量都得到了极大的提高，其中铝作为主要的有色金属占有及其重要的地位，电解铝的产量已突破4000万吨，牢牢占据世界首位。随着我国经济的快速发展，各种牌号的铝合金产品不断涌现，铝合金的用途也日益广泛，广泛应用于建筑、食品、医药、航空航天、高铁轻轨等方方面面，其质量和分析检测方法也越来越受到多方面的关注。所以就必须有更加科学、准确、快速、更加适用的分析检测方法标准进行技术支撑，以满足各种产品化学成分分析检测。

GB/T 20975-201X《铝及铝合金化学分析方法》是我国铝及铝合金化学成分分析测定的仲裁标准，是我国铝行业基础标准之一，也是目前世界上检测项目最全、技术水平最高的分析方法标准。GB/T 20975.32-201X《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》是我国铝及铝合金中铋含量测定的主要标准，是我国铝工业中分析检测的基础标准之一。随着我国铝工业的发展，新技术、新工艺的应用，新产品的开发，必须有更加科学、准确、快速、更加适用的分析、检测方法的标准进行技术支撑，以满足各种产品的化学成分分析、检测。

本次修订对原标准做了系统的修改、补充和完善，无论是在分析方法准确性还是在方法的适用性、前瞻性、可操作性上都有了很大的提高和扩充，达到国际先进水平要求。新版标准全面反映了我国铝及铝合金化学检测技术水平，有利于促进国内铝生产企业进一步完善分析检测手段，进一步提升产品质量，提升我国在军工、航空航天、食品、医药等领域的技术水平。能够满足中国铝工业的实际使用和未来发展的需求，为中国铝工业的发展提供了基础性的技术支撑。

《铝及铝合金化学分析方法 第32部分：铋含量的测定》编制组

 2019年6月