



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.12—202×

代替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

(送审稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》的第12部分。GB/T 5121 已经发布了以下部分：

- 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、硫量的测定；
- 第5部分：铈含量的测定；
- 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、氮、氢含量的测定；
- 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；
- 第28部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第29部分：三氧化二铝含量的测定。

本文件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》。

本文件代替 GB/T 5121.12-2008《铜及铜合金化学分析方法 第12部分：铈含量的测定》，与 GB/T 5121.12-2008相比，除了结构调整和编辑性改动外，主要变化如下：

- a) 增加了规范性引用文件（见第2章）；
- b) 增加了术语和定义（见第3章）；
- c) 试样的规定由“试样加工成屑状”、“厚度不大于1mm的碎屑”修改为“按照YS/T 668将试样加工成厚度不大于1mm的碎屑”（见4.4，5.4，2008年版1.5，2.5）；
- d) 方法三中增加了精密度章节（见第6章）；

- e) 增加了方法四 火焰原子吸收光谱法（见第7章）；
- f) 删除了“质量保证和控制”（见2008年版的1.9、2.9、3.9）；
- g) 增加了“试验报告”（见第8章）；
- h) 增加了附录A、附录B、附录C。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：中铝洛阳铜加工有限公司、江西铜业股份有限公司、白银有色西北铜加工有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、阜阳市产品质量监督检验所、聊城市产品质量监督检验所、国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、洛阳船舶材料研究所（中国船舶集团有限公司第七二五研究所）、昆明冶金研究院有限公司、金川集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、浙江省冶金产品质量检验站有限公司。

本文件文件主要起草人：李绍文、谢丽云、秦云和、白飞虎、王华英、高伟、王士东、裴敬国、张闯、杜翠娟、陈倩倩、李瑾、孙海荣、张月、张驰、岳好锋、张砚博、何智慧、张文龙、李红伟、梁永明、马晓明、陈雄飞、陈淑梅、刘攀、赵海丽、杨润仁、李孟璇、厉峰。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB/T 5121.12-1985；1996年第一次修订，2008年第二次修订；

——本次为第三次修订。

引 言

铜及铜合金由于具有优良的导电、导热、耐蚀、易于加工等性能，广泛应用于机械、电子、电气、化工、交通、能源、建筑、信息通讯等领域，是世界各国均高度重视的战略物资和发展现代工业的重要基础材料和功能材料。GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》是铜及铜合金材料化学成分测定方法的系列标准，在铜及铜合金材料的生产研发、经济贸易、质量提升等多个方面发挥了重要作用。

近年来，随着铜及铜合金材料的推陈出新，对各元素的检测范围、准确度、精密度等要求越来越高。为实现铈元素的检测方法能够涵盖国内现有铜及铜合金材料，同时具备准确、可靠、操作性强等特点，对 GB/T 5121.12 进行修订，新增了火焰原子吸收光度法，扩展了检测上限。本文件的修订提高了铜及铜合金检测标准和产品标准适配性，进一步增强了检测方法的操作规范性，推进了铜及铜合金化学分析标准体系的健全完善。

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》分为 29 个部分：

- 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、硫量的测定；
- 第 5 部分：铈含量的测定；
- 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、氮、氢含量的测定；
- 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；
- 第 28 部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 29 部分：三氧化二铝含量的测定。

铜及铜合金化学分析方法

第 12 部分：铈含量的测定

1 范围

本文件规定了铜及铜合金中铈含量的分析方法。

本文件适用于铜及铜合金中铈含量的测定。氢化物发生—无色散原子荧光光谱法测定范围：0.00005%~0.0020%，结晶紫分光光度法测定范围：0.0010%~0.070%，罗丹明B光度法测定范围：0.0010%~0.10%，火焰原子吸收光谱法测定范围：0.10%~2.0%。当铈含量为0.0010%~0.070%时，以结晶紫分光光度法作为仲裁方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

YS/T 668 铜及铜合金理化检测取样方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一 氢化物发生—无色散原子荧光光谱法

4.1 原理

试样用硝酸溶解，在氨性介质中用氢氧化镧共沉淀铈并与基体铜分离，沉淀以热盐酸溶解。在氢化物发生器中，铈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铈元素的荧光强度。

4.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 盐酸（ $\rho 1.19\text{g/mL}$ ）优级纯。

4.2.3 氨水（ $\rho 0.90\text{g/mL}$ ）BVIII级。

4.2.4 硝酸（1+1）优级纯。

4.2.5 盐酸（11+89）。

4.2.6 氨水（5+95）。

4.2.7 硫脲—抗坏血酸混合溶液：称取 100g 硫脲，50g 抗坏血酸，用水溶解后稀释至 1000mL，摇匀。

4.2.8 硝酸铈（50g/L）：称取 50g 硝酸铈溶于 1000mL 水中，摇匀。

4.2.9 硼氢化钾溶液（15g/L）：称取硼氢化钾 15 克溶于含氢氧化钾（5g/L）的 1000mL 水溶液中，摇匀。现用现配。

4.2.10 铈标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属铈（铈的质量分数≥99.95%），低温加热溶于 10mL 硝酸（4.2.4），加入 0.5g 酒石酸，加入 90mL 硝酸（4.2.4），冷却，移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100μg 铈。或使用市售有证标准溶液。

4.2.11 铈标准溶液：移取 2.00mL 铈标准贮存溶液（4.2.10）于 200mL 容量瓶中，加盐酸（4.2.2）20mL，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1μg 铈。

4.3 仪器设备

4.3.1 原子荧光光谱仪，附铈高强度空心阴极灯。

4.3.2 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 0.02μg/mL 的铈标准溶液测量 10 次荧光强度，其标准偏差不应超过平均荧光强度的 5.0%。

——AFS230 型原子荧光光谱仪工作（推荐）条件。

表 1 仪器工作（推荐）条件

项目	工作条件	项目	工作条件
灯电流/mA	60	加液体积/mL	0.5
负高压/V	280	加液时间/s	10
载气流量/（mL/min）	500	延迟时间/s	1
屏蔽气流量/（mL/min）	900	采样时间/s	15
石英炉高度/mm	8	炉温/°C	200
曲线拟合/次	1		

4.4 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取 20g 试样（4.4），精确到 0.001g。

表 2 分取试液体积、测定体积和硫脲—抗坏血酸混合溶液加入量

铈的质量分数/%	分取试液体积/mL	测定体积/mL	加入硫脲—抗坏血酸混合溶液/mL
0.00005~0.00020	20.00	50	5
>0.00020~0.00050	10.00	100	10
>0.00050~0.0020	5.00	100	10

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做 2 份空白试验，第一份加硝酸（4.2.4）15mL，第二份加硝酸（4.2.4）7.5mL，分别加入 5mL 硝酸镧（4.2.8）加水稀释至 150mL，在不断搅拌下，加氨水（4.2.3）中和并过量 10mL（约 20mL）。盖上表面皿加热至微沸，在 70℃~80℃保温 30min。以下按 4.5.4.3 步骤操作。第一份溶液移入 50mL 容量瓶中，第二份溶液移入 100mL 容量瓶中。

4.5.4 样品处理

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于 400mL 的烧杯中，加 150mL 硝酸（4.2.4），盖上表面皿，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 200mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

4.5.4.2 按表 2 分取试液（4.5.4.1）于 300mL 的烧杯中，加入 5mL 硝酸镧（4.2.8），加水稀释至体积约 150mL，在不断搅拌下，加氨水（4.2.3）使铜完全络合（此时溶液深蓝色）并过量 10mL。盖上表面皿加热至微沸，在 70℃~80℃保温 30min。

4.5.4.3 用快速定量滤纸过滤，用热氨水（4.2.6）洗涤烧杯及沉淀各 2 次，再用热水洗涤 1 次，弃去滤液。

4.5.4.4 用热盐酸（4.2.5）将沉淀溶解于原烧杯，加水稀释至体积约 150mL，在不断搅拌下，滴加氨水（4.2.3）使铜完全络合（此时溶液淡蓝色）并过量 5mL。盖上表面皿加热至微沸，在 70℃~80℃保温 30 min。

4.5.4.5 用快速定量滤纸过滤，用热氨水（4.2.6）洗涤烧杯及沉淀各 2 次，再用热水洗涤 2 次，弃去滤液。

4.5.4.6 用温热盐酸（4.2.5）将沉淀溶解于原烧杯中，按表 2 将溶液移入相应容量瓶中，并按表 2 加硫脲—抗坏血酸混合溶液（4.2.7），用盐酸（4.2.5）稀释至刻度，摇匀。

4.5.4.7 在原子荧光光谱仪上与系列标准溶液同时测量，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锑的质量浓度。

4.5.5 工作曲线绘制

4.5.5.1 分别移取 0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL 锑标准溶液（4.2.11）于一组 50mL 的容量瓶中，加入盐酸（4.2.2）5mL，硫脲—抗坏血酸混合溶液（4.2.7）5mL，用水稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.2 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，以锑的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

按式（1）计算锑的质量分数 ω_{sb} ，数值以%表示：

$$\omega_{\text{sb}} = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

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

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 ——分取试液稀释后体积，单位为毫升（mL）；
 m_0 ——称取试料的质量，单位为克（g）；

所得结果表示至小数点后第四位。若铈的质量分数小于 0.0010%，表示至小数点后第五位。数值修约按照 GB/T 8170 的规定执行。

4.7 精密度

4.7.1 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 3 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 3 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 3 重复性限

铈的质量分数/%	0.00006	0.00034	0.0010
重复性限（ r ）/%	0.00005	0.00012	0.0003

4.7.2 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，在表 4 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 ）情况不超过 5%。再现性限（ R ）按表 4 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 4 再现性限

铈的质量分数/%	0.00006	0.00034	0.0010
再现性限（ R ）/%	0.00006	0.00015	0.0004

5 方法二 结晶紫分光光度法

5.1 原理

试料用混合酸溶解，硫酸冒烟并蒸发至近干。在盐酸介质中，五价铈的络阴离子与结晶紫所生成的络合物，用甲苯萃取，在分光光度计波长 610nm 处测量吸光度。

5.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 5.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 5.2.2 无水硫酸钠。
- 5.2.3 甲苯。
- 5.2.4 氢氟酸（ $\rho 1.13\text{g/mL}$ ）。
- 5.2.5 混合酸：1 单位体积盐酸（ $\rho 1.19\text{g/mL}$ ）与 1 单位体积硝酸（ $\rho 1.42\text{g/mL}$ ）混合。

- 5.2.6 盐酸（1+1）。
- 5.2.7 硫酸（1+1）。
- 5.2.8 磷酸（1+1）。
- 5.2.9 氯化亚锡溶液（100g/L）：称取 10g 氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），置于 50mL 烧杯中，加入 100mL 盐酸（5.2.6），微热溶解。用时现配。
- 5.2.10 亚硝酸钠溶液（100g/L）：溶解 100g 亚硝酸钠于水中，稀释至 1000mL。用时现配。
- 5.2.11 尿素溶液（500g/L）：溶解 500g 尿素于水中，稀释至 1000mL。
- 5.2.12 结晶紫溶液（2g/L）：溶解 2g 结晶紫于水中，稀释至 1000mL。
- 5.2.13 铈标准贮存溶液：称取 0.1000g 纯铈（铈的质量分数 $\geq 99.95\%$ ）于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硫酸（ $\rho 1.84\text{g/mL}$ ），加热至完全溶解。冷却，移入 1000mL 容量瓶中。加入 160mL 硫酸（5.2.7），冷却，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 中含 100 μg 铈。或使用市售有证标准溶液。
- 5.2.14 铈标准溶液：移取 5.00mL 铈标准贮存溶液（5.2.13）于 100mL 容量瓶中，用盐酸（5.2.6）稀释到刻度，混匀。此溶液 1mL 含 5 μg 铈。

5.3 仪器设备

分光光度计。

5.4 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表 4 称取试样（5.4），精确至 0.0001g。

表 4 试料量及稀释体积

铈的质量分数/ %	试料量/g	分取试液体积/mL
0.0010~0.0050	0.500	-
> 0.0050~0.010	0.250	-
> 0.010~0.025	0.500	50
> 0.025~0.050	0.250	50
> 0.050~0.070	0.250	100

5.5.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料(5.5.1)置于100mL烧杯中,加入5mL混合酸(5.2.5),微热溶解[分析硅青铜、硅黄铜时,加入4滴~5滴氢氟酸(5.2.4)],加入5mL硫酸(5.2.7),混匀。低温加热至冒白烟,并蒸至近干(保持潮湿)。稍冷,加入10mL盐酸(5.2.6),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(5.2.6)洗涤烧杯,将洗液并入容量瓶中,用盐酸(5.2.6)稀释至刻度,混匀。移取10.00mL置于原烧杯中。

5.5.4.2 将溶液温热,在摇动下,加0.8mL氯化亚锡溶液(5.2.9),混匀,放置2min,冷却。将溶液移入125mL分液漏斗中,用10mL盐酸(5.2.6)分次洗涤烧杯,将洗液并入分液漏斗中。

5.5.4.3 向分液漏斗中加入4mL磷酸(5.2.8),混匀,加入2mL亚硝酸钠溶液(5.2.10),摇动2min。加入0.5mL尿素溶液(5.2.11)。摇动30s,立即沿分液漏斗内壁加入50mL水,并迅速加入0.5mL结晶紫溶液(5.2.12)及25.0mL甲苯(5.2.3),盖紧塞子,剧烈振荡1min,弃去水相,有机相移入预先加有0.3g~1g无水硫酸钠(5.2.2)的25mL干燥的容量瓶中,盖好塞子,摇动数次。

5.5.4.4 将部分溶液移入1cm吸收皿中,以甲苯(5.2.3)为参比,于分光光度计波长610nm处测量其吸光度。

吸光度。

5.5.4.5 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。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铈标准溶液(5.2.14)分别置于一组100mL容量瓶中,加入10mL盐酸(5.2.6),以下按5.5.4.2~5.5.4.4进行。

5.5.5.2 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。

5.6 试验数据处理

按式(2)计算铈的质量分数 ω_{sb} ,数值以%表示

$$\omega_{\text{sb}} = \frac{m_2 \cdot V_3 \times 10^{-6}}{m_1 \cdot V_4} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_2 ——自工作曲线上查得的铈的质量,单位为微克(μg);

V_3 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——分取比例,如(10/100);

m_1 ——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。数值修约按照GB/T 8170的规定执行。

5.7 精密度

5.7.1 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6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6数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录C。

表 6 重复性限

铈的质量分数/%	0.0021	0.0079	0.024	0.060
重复性限 (r) /%	0.0002	0.0003	0.002	0.003

5.7.2 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或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 7 再现性限

铈的质量分数/%	0.0021	0.0079	0.024	0.060
再现性限 (R) /%	0.0002	0.0003	0.002	0.003

6 方法三 罗丹明 B 光度法

6.1 原理

将五价铈萃取入异丙醚中，光度法测定氯铈-罗丹明 B 络合物。

6.2 试剂

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

6.2.1 水，GB/T 6682，二级。

6.2.2 异丙醚。

6.2.3 盐酸 (ρ 1.19g/mL)。

6.2.4 过氧化氢溶液 (ρ 1.10g/mL)。

6.2.5 盐酸 (7+3)。

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

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

6.2.8 盐酸 (1mol/L)：用 1000mL 水稀释 83mL 盐酸 (6.2.3)。

6.2.9 罗丹明 B 溶液 (0.1g/L)：用盐酸 (6.2.8) 溶解 0.01g 罗丹明 B 并稀释至 100mL。

6.2.10 铈标准贮存溶液：在 100mL 容量瓶中溶解 0.2743g 半水合酒石酸铈钾 [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$]并用盐酸 (6.2.5) 稀释至刻度。此溶液 1mL 中含 1000 μg 铈。或使用市售有证标准溶液。

6.2.11 铈标准溶液：在 100mL 容量瓶中，用盐酸 (6.2.5) 稀释 10mL 铈标准贮存溶液 (6.2.10) 至刻度，此标准溶液 1mL 含 100 μg 铈。

6.3 仪器

6.3.1 普通的试验室仪器。

6.3.2 冷却柜。

6.3.3 分光光度计。

6.4 试验步骤

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

表 8 取样量、分取试液

估计的铈的质量分数/%	试料质量 (m_3)/g	盐酸 (6.2.3) 体积 (V_6)/mL	分取试液的体积 (V_5)/mL
0.001~0.004	2	15	5
0.005~0.02	1	15	2
0.03~0.10	0.5	15	1

6.4.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

6.4.3 将试料 (6.4.1) 溶于 15mL 盐酸 (6.2.5) 中并分次小量加入 5mL~10mL 过氧化氢溶液 (6.2.4)。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 100mL 容量瓶中，用盐酸 (6.2.5) 稀释至刻度并混匀。

6.4.3 按表 8 所示将预先在冷却柜 (6.3.2) 中冷却到 5℃或 5℃以下的 V_6 (mL) 盐酸 (6.2.3) 及 V_5 (mL) 试液移入分液漏斗中。

6.4.4 不间断地进行如下操作：

加入 6 滴硫酸铈 (6.2.6) 并混匀，2min 后，加入 3 滴盐酸羟胺溶液 (6.2.7) 并再次混匀，在最高温度 20℃下加入 10mL 异丙醚 (6.2.2)，充分振荡 30s。加入 75mL 预先冷却到 5℃或以下的水并振荡 15s。静置 5min。

弃去水相并用 3mL 盐酸 (6.2.8) 洗涤有机相两次。加入 20mL 罗丹明 B 溶液 (6.2.9)，振荡 30s 后静置 2min。放出与少量有机相在一起的水相。收集剩余的有机相于一个小的、干燥的、带塞的容量瓶中。使瓶内溶液成旋涡以收集水滴于瓶底。将有机相移入 1cm 比色皿中，于约 550nm，以水为参比立即测量吸光度。

6.4.5 按全步骤操作进行空白试验，用空白校准结果。

6.4.6 校核试验

制备一含有已知铈量及成分与被分析材料相近的标准溶液或合成样，按 6.4.1~6.4.4 所示操作进行仪器的预校核。

6.4.7 校准曲线的绘制

将 1g 纯铜 (不含铈) 及 0mL 到 6mL 铈标准贮存溶液 (6.2.11) 分别置于一组 250mL 锥形瓶中，按 6.4.2 所述处理试样。用 15mL 盐酸 (6.2.3) 及 2mL 标准匹配溶液进行操作，按 6.4.3~6.4.4 进行，制备出含 0μg~6μg 铈的用于光度测量的溶液。

6.5 试验数据处理

按式 (3) 计算铈的质量分数 ω_{sb} ，数值以%表示：【建议：空白扣除体现在公式中】

$$\omega_{sb} = \frac{m_4 \times 200}{V_5 \cdot m_3 \times 10^6} \times 100 = \frac{m_4}{V_5 \cdot m_3 \times 200} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

m_3 ——试料 (6.4.1) 的质量，单位为克 (g)；

m_4 ——在 V_5 体积中测得的铈的质量，单位为微克 (μg)；

V_3 ——分取试液的体积（见 6.4.3），单位为毫升（mL）。

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。数值修约按照 GB/T 8170 的规定执行。

6.6 精密度

6.6.1 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 8 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 8 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 8 重复性限

铈的质量分数/%				
重复性限（ r ）/%				

6.6.2 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 9 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 9 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 9 再现性限

铈的质量分数/%				
再现性限（ R ）/%				

7 方法四 火焰原子吸收光谱法

7.1 原理

试料用盐酸、硝酸等试剂溶解，使用空气—乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 231.2nm 处，测量铈的吸光度，用工作曲线法计算铈量。

7.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

7.2.1 水，GB/T 6682，二级。

7.2.2 硝酸（ ρ 1.42g/mL）。

7.2.3 盐酸（ ρ 1.19g/mL）。

7.2.4 盐酸-硝酸混合酸：三体积盐酸（7.2.3）一体积硝酸（7.2.2）与四体积水混合，现用现配。

7.2.5 铈标准贮存溶液：称取 1.0000g 纯铈（铈的质量分数不小于 99.95%）于 150mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（7.2.3），加数滴硝酸（7.2.2）低温加热溶解，冷却，移入 1000mL 容量瓶中。加入 80mL 盐酸（7.2.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 中含 1000 μ g 铈。或使用市售有证标准溶液。

7.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附锑空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，锑的特征浓度应不大于 0.52 $\mu\text{g/mL}$ ；

——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”浓度标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%；

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，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。

7.4 试样

按照 YS/T 668 将试样加工成厚度不大于 1mm 的碎屑。

7.5 试验步骤

7.5.1 试料

按表 10 称取试样（7.4），精确至 0.0001g。

表 10 试样量

锑的质量分数/%	试料量/g
0.10 ~ 0.50	1.000
> 0.50 ~ 2.0	0.200

7.5.2 平行试验

平行做两份试验，结果取其平均值。

7.5.3 空白试验

随同试料（7.5.1）做空白试验。

7.5.4 测定

7.5.4.1 将试料置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸-硝酸混合酸（7.2.4），加热至试料完全溶解，冷却。移入 100mL 容量瓶中，混匀。【试料中含高含量铅时会生成白色沉淀，应进行过滤处理（定容后干过滤）】

7.5.4.2 使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 231.2nm 处，与标准溶液系列同时，以水调零，测量溶液的吸光度，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锑的质量浓度。

7.5.5 工作曲线的绘制

7.5.5.1 移取 0mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL 锑标准溶液（7.2.5）分别置于一组 100mL 容量瓶中，加入 20mL 盐酸-硝酸混合酸（7.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

7.5.5.2 在与试料溶液测定相同条件下，测量标准溶液的吸光度，减去标准系列中“零”浓度溶液的吸光度，以锑的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7.6 试验数据处理

按式（4）计算锑的质量分数 ω_{Sb} ，数值以%表示：

$$\omega_{\text{Sb}} = \frac{\rho_I \cdot V_6 \times 10^{-6}}{m_5} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中： ρ_I —自工作曲线上查得的锑的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
 V_6 —试液的体积，单位为毫升（ mL ）；
 m_5 —试料的质量，单位为克（ g ）。

所得结果表示至小数后第二位。数值修约按照 GB/T 8170 的规定执行。

7.7 精密度

7.7.1 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 11 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 11 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 11 重复性限

锑的质量分数/%					
重复性限（ r ）/%					

7.7.2 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，在表 12 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 12 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 C。

表 12 再现性限

锑的质量分数/%					
再现性限（ R ）/%					

8 试验报告

- 试验报告至少应包括下列内容：
- 样品；
 - 使用的标准（包括发布和出版年号）；
 - 使用的方法；
 - 分析结果及其表示；
 - 与试验步骤的差异；
 - 测定中观察到的异常现象；
 - 试验日期。

附 录 A

(资料性)

方法三章条编号与 ISO 5956：1986 章条编号对照

表 A.1 给出了方法三章条编号与 ISO 5956：1986 章条编号对照一览表。

表 A.1 方法三章条编号与 ISO 5956：1986 章条编号对照

章条编号	ISO 5956：1986 章条编号
6.1	2
6.2	3
6.3	4
6.4	5
6.5	6
6.6	---

附 录 B

(资料性)

方法三章条编号与 ISO 5956：1986 技术性差异及原因

表 B.1 给出了方法三章条编号与 ISO 5956：1986 技术性差异及原因的一览表。

表 B.1 方法三章条编号与 ISO 5956：1986 技术性差异及原因

章条编号	技术性差异	原因
	增加精密度章节	规范要求

附录 C
(资料性)
精密度试验原始数据

B.1 方法一精密度试验原始数据

按照方法一，精密度试验原始数据是在 2026 年由 5 家实验室对铈含量的 3 个不同水平的试验结果，每个实验室对每个水平铈含量在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.1。

表 B.1 方法一 精密度试验原始数据

水平数	实验室	铈的质量分数/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							

B.2 方法二精密度试验原始数据

方法二精密度试验原始数据是 2026 年由 5 家实验室分别对铜及铜合金中铈含量的 3 个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平铈含量的样品在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.2。

表 B.2 方法二 精密度试验原始数据

水平数	实验室	铈的质量分数/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							

	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							

B.3 方法三精密度试验原始数据

方法三精密度试验原始数据是 2026 年由 5 家实验室分别对铜及铜合金中铈含量的 4 个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平铈含量的样品在重复性条件下独立测定 7 次。试验原始数据见表 B.3。

表 B.3 方法三 精密度试验原始数据

水平数	实验室	铈的质量分数/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
4	1							
	2							
	3							
	4							

	5							
--	---	--	--	--	--	--	--	--

B.4 方法四精密度试验原始数据

方法四精密度试验原始数据是2026年由13家实验室分别对铜及铜合金中铈含量的3个不同水平样品进行共同试验确定。每个实验室分别对每个水平铈含量的样品在重复性条件下独立测定7次。试验原始数据见表B.4。

表 B.4 方法四 精密度试验原始数据

水平数	实验室	铈的质量分数/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
	7							
	8							
	9							
	10							
	11							
	12							
	13							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
	7							
	8							
	9							
	10							
	11							
	12							
	13							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							

	7							
	8							
	9							
	10							
	11							
	12							
	13							
