

# 国家标准《铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分 铋含量的测定》编制说明

(送审稿)

中铝洛阳铜加工有限公司

2026 年 07 月

# 国家标准《铜及铜合金化学分析方法

## 第 12 部分 铈含量的测定》编制说明

(送审稿)

### 一、工作简况

#### 1.1 任务来源

根据国家标准化委员会下达的《国家标准委关于下达 2025 年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》(国标委发〔2025〕43 号),计划修订国家标准《铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分:铈含量的测定》(项目计划号:20253818-T-610)。中铝洛阳铜加工有限公司为第一起草单位,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(中国船舶重工集团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、有色金属技术经济研究院有限责任公司等 14 家单位参与起草。计划完成期限:2026 年 8 月。

#### 1.2 立项目的和意义

铜及铜合金中的铈元素会严重降低材料的导电导热性和加工性能,因而常常视其为有害元素而被严格限制。随着材料的发展,作为铅黄铜的替代品,以铈为主成分的环保型易切削铈黄铜在行业内得到了关注和应用,对铜及铜合金中铈含量的检测需求也发生了改变。在 GB/T 5231-2022《加工铜及铜合金牌号和化学成分》、GB/T 1176-2013《铸造铜及铜合金》等相关产品标准中,当铈以杂质元素存在时,含量范围为 0.0004%~0.75%;当铈为主成分时,含量范围为 0.05%~1.50%。

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》发布实施于 2008 年,该标准规定了铜及铜合金中铈含量的测定方法。该标准共有三个方法,分别是一项原子荧光法和两项分光光度法,其中方法三等同采用了 ISO 5956:1986,标准的检测范围能够涵盖 0.00005%~0.10%,因其检测上限偏低,已无法满足铸造铜合金 ZCuPb20Sn5 等材料以及易切削铈黄铜 T68200、T68210 等材料的检测需求。与此同时,方法二等同采用的 ISO 5956:1986 未包含精密度章节,这给方法的使用人员在方法的选择和检测质量控制方面带来一定的困扰。综上所述,对该方法进行修订完善势在必行。火焰原子吸收光谱法具有准确度高、适应性强、操作简便等特点,目前正在锌及锌合金、粗锡、粗铅、粗铜等多种金属材料和冶炼产品中得以应用,具有较高的技术成熟度,根据前期试验情况表明,将其应用于铜及铜合金材料中是完全可行的。本次拟新增火焰原子吸收光谱法用于高含量铈的测定,同时在方法三增加精密度章节,使标准的适用范围更广,可操作性更强。

本次拟新增的方法测定范围为 0.10%~2.00%,与原本本标准检测范围能够相衔接,能完全满足国内铜及铜合金产品中铈含量的检测需求。该标准及其外文版的制定,对铜及铜合金产品的生产、研发和贸易有重要的指导意义,也使 GB/T 5121 系列标准更加完善,增强其实用性和适用范围,发挥国家标准在国内和国际市场上作用,提高我国检测标准水平,具有良好的社会效益。对推动我国铜及铜合金材料的研发、生产和贸易等活动有着重要意义。

该标准的制定符合《2024 年全国标准化工作要点》35.持续优化国家标准和行业标准体系,在有色金属、塑料、土方机械、金属切削机床、风电设备等重点领域开展标准体系优化升级试点,围绕产业领域发展需求,加大力度整合一批、修订一批、制定一批、废止一批标准。53.结合共建“一带一路”国家在产业、贸易、科技和工程建设等领域合作需求,加快中国标准外文版编译,加大中国标准海外应用和互认力度。本标准符合《国家标准化发展纲要》(二十三)强化贸易便利化标准支撑:促

进内外贸质量标准、检验检疫、认证认可等相衔接，推进同线同标同质；（二十八）强化标准实施应用：完善认证认可、检验检测、政府采购、招投标等活动中应用先进标准机制，推进以标准为依据开展宏观调控、产业推进、行业管理、市场准入和质量监管。

### 1.3 主要参加单位和工作成员所做的工作

#### （1）项目编制组

标准制订计划任务正式下达后，中铝洛阳铜加工有限公司立即成立了标准编制组，并落实起草任务，确定标准的主要起草人，拟定该标准的工作推进计划。具体分工为：中铝洛阳铜加工有限公司总负责，负责试验方案确定、市场和铜加工行业信息收集、样品提供、资料汇总分析及撰写工作。江西铜信检验检测有限公司、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为第一验证单位，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、中国船舶重工集团公司第七二五研究所（洛阳船舶材料研究所）、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为第二验证单位。各单位分工明确，通力合作，共同完成标准的修订工作。

#### （2）编制单位技术基础

**中铝洛阳铜加工有限公司**是综合性有色金属加工企业，拥有铜及铜合金高精度电子带、大管大棒、弥散强化无氧铜、宽厚板等多条生产线，产品涉及铜及铜合金板、带、箔、管、棒、型材，广泛应用于电子信息通讯、新能源、汽车、海洋工程、轨道交通等领域。拥有国家级企业技术中心、国家实验室认证认可监督管理委员会认可的实验室、中国有色金属工业重金属加工材质质检站、河南省铜镁材料和加工技术工程研究中心、中铝集团高性能铜板带加工技术重点实验室、有色行业铜及铜合金材料与加工工程技术研究中心。公司先后从德国、美国、法国、日本、英国、意大利等十二个国家引进了 100 多台（套）先进的无损探伤和理化检测设备，为有色金属产品的研制和生产打下了坚实的基础。公司拥有一支高素质的科研技术队伍，具备丰富的生产技术经验、技术能力和标准编写能力。铜及铜合金管材生产技术成熟，产品质量稳定、性能满足用户使用要求，具有较好的技术基础和实力。

**广东省科学院工业分析检测中心**是国家市场监督管理总局批准的资质认定实验室（CMA）、中国合格评定国家认可委员会批准的检测和校准实验室（CNAS）、运营管理着中国有色工业华南质量检验检测中心、国家矿物及再生金属材料质量检验检测中心、广东省质量监督有色金属产品检验站、广东省质量监督电子产品检验检测中心。本中心是广东省科技成果鉴定检验监督机构、广东省金属材料综合利用检测与评价中心、工业（有色金属及再生有色金属）产品质量控制和技术评价实验室、CQC 认证及方圆认证签约实验室。中心主要从事金属材料、矿物材料、建筑材料、电子电器、新能源电池、化工产品、固体废物、汽车材料、再生资源及金属材料综合利用的检测、咨询、评价及分析测试技术研究和计量校准等服务。同时本中心还开展行业标准制定和技术方法研究及企业科研及标准培训、实验室资质申请及运营咨询、工厂认证检查和产品认证服务。

**北矿检测技术股份有限公司**是矿冶科技集团有限公司的二级控股子公司。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制、分析检测技术和仪器研发等工作。公司同时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，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专精特新示范企业。公司拥有 4 个国家级平台和 1 个北京市重点实验室，发布国家和行业标准 500 余项、牵头和参与制定国际标准 10 余项。

**铜陵有色金属集团控股有限公司**下属检测研究中心于 2006 年 11 月通过“中国合格评定国家认可委员会（CNAS）”的考核评定，为国家认可实验室及 CMA 省级认定实验室，所出具的检测数据得到国际上相关组织和机构认可。近年来，负责和参加起草的国际、国家及行业标准有 200 余项。起草的国家标准曾获得全国有色金属标准化技术委员会、中国有色金属工业科学技术奖等，具有主要仪器有包括 GC-MS、ICP-MS 等大型仪器在内共 300 多台。标准起草人员多次参与有色国家及行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

**国标（北京）检验认证有限公司**是中国权威的第三方检验认证服务机构，隶属于中国有研科技集团，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心与国家有色金属质量监督检验中心。中心于1992年通过计量认证（CMA），2001年通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，是我国金属及电子材料的权威检测机构，同时是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。公司建立了以分析化学、材料力学与表面性能、显微组织结构、无损检测为核心的分析测试服务平台，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，具备了对产品开展多参数、多尺度、高精度、全成分范围检验评价的能力。拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、超高压电子显微镜、大景深激光共聚焦显微镜、波长色散X射线荧光光谱仪等国内外先进仪器，仪器设备在国内实验室处于领先水平。在高纯金属的检测标准制修订中本单位积累了丰富的经验，负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120余个。

**浙江省冶金产品质量检验站有限公司**是具有独立法人资格的第三方公正检测机构，是浙江省政府第一批授权成立的省级质检机构，是浙江省冶金（有色）行业产品质量检测的专业检验机构，是浙江省高级人民法院对外委托司法鉴定机构。公司拥有一支具有丰富经验的专业技术人员队伍，检测人员具有较高的专业知识、技术能力和评判能力。公司以高标准进行实验室建设，装备了具有国际、国内先进水平的仪器设备，公司配置了直读光谱仪（德国）、离子发射光谱仪（美国）、原子吸收光谱仪（美国）、氧氮氢分析仪（德国）、扫描电子显微镜（德国）、金相显微镜（德国）、金属材料疲劳、松弛、老化、持久、高低温试验机等检测设备。公司长期承担各类冶金有色产品的理化检验，积累了丰富的检测经验和数据。同时公司还承担各级政府行政管理部门下达的产品质量定期监督检查、日常监督检查、市场抽查检验、产品质量仲裁检验等任务。公司重视标准化工作，多次负责和参与国家和行业标准的编制，负责编制了GB/T 33817-2017、GB/T 8891-2013等标准；参与编制了GB/T 5231-2022、GB/T 37569-2019、YS/T 650-2020、YS/T 1352-2020、GB/T 26303.1-2010、YS/T 759-2011等多项标准。

**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）**，是我国专业从事船舶材料研制和工程应用研究的军工科研事业单位。拥有海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室等8个国家级创新平台、4个海洋环境试验站、4个国家级检测试验中心、25个省部级创新平台。七二五所检测中心是工信部、国家认监委、国家认可委、中国船级社等机构授权或认证认可的国家级检测实验室，现有技术人员200余名，工程师职称以上人员占比70%，本科以上学历人员占比79%，在材料常规理化测试、腐蚀与防护性能评价、环境适应性评价、工程装备的失效分析、安全寿命评估等领域拥有多名学科带头人，是材料学科硕士、博士培养点。中心建有实验场所3万余m<sup>2</sup>，实验海域75亩，测试设备1000余台套，设备资产总额约3亿元，通过CNAS\CMA认证认可标准950余项，试验/校准项目600项，长期从事金属材料及非金属材料的检测、评价与海洋环境试验技术开发、应用与标准化工作，致力于为客户提供“测试-评价-问题解决”一揽子方案。

表 1 标准编制组成员及职责

| 序号 | 姓名  | 单位             | 工作分工                                               |
|----|-----|----------------|----------------------------------------------------|
| 1. | 李绍文 | 中铝洛阳铜加工有限公司    | 主起草单位人员，负责标准文本和试验方案的确定、条件试验及精密度试验，以及标准文件和编制说明的编写。  |
| 2. | 谢丽云 | 中铝洛阳铜加工有限公司    | 主起草单位人员，负责标准的工作指导、编写、各起草单位的组织协调、样品的收集及分发、试验数据的汇总处理 |
| 3. | 裴敬国 | 中铝洛阳铜加工有限公司    | 主起草单位人员，对标准文件和编制说明提出修改建议。                          |
| 4. | 秦云和 | 江西铜业股份有限公司     | 一验单位人员，负责数据收集处理，对标准文件和编制说明提出修改建议                   |
| 5. | 白飞虎 | 白银有色西北铜加工有限公司  | 一验单位人员，负责数据收集处理，对标准文件和编制说明提出修改建议                   |
| 6. | 王华英 | 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 一验单位人员，对标准文件和编制说明提出                                |

|     |     |                              | 修改建议                                  |
|-----|-----|------------------------------|---------------------------------------|
| 7.  | 高伟  | 阜阳市产品质量监督检验所                 | 一验单位人员,对标准文件和编制说明提出修改建议               |
| 8.  | 王士东 | 聊城市产品质量监督检验所                 | 一验单位人员,对标准文件和编制说明提出修改建议               |
| 9.  | 岳好锋 | 中铝洛阳铜加工有限公司                  | 对标准修订方案、标准文件和编制说明提出指导。                |
| 10. | 张闯  | 国标(北京)检验认证有限公司               | 二验单位人员,负责方法验证数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议  |
| 11. | 杜翠娟 | 广东省科学院工业分析检测中心               | 二验单位人员,负责方法验证,数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议 |
| 12. | 陈倩倩 | 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) | 二验单位人员,对标准文件和编制说明提出修改建议               |
| 13. | 李瑾  | 昆明冶金研究院有限公司                  | 二验单位人员,负责数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议      |
| 14. | 孙海荣 | 金川集团股份有限公司                   | 二验单位人员,负责数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议      |
| 15. | 张月  | 山东恒邦冶炼股份有限公司                 | 二验单位人员,负责数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议      |
| 16. | 张驰  | 浙江省冶金产品质量检验站有限公司             | 二验单位人员,负责数据收集处理,对标准文件和编制说明提出修改建议      |
| 17. | 张砚博 | 中铝洛阳铜加工有限公司                  | 主起草单位人员,对标准文件和编制说明提出修改建议              |
| 18. | 何智慧 | 江西铜业股份有限公司                   | 一验单位人员,负责方法验证试验                       |
| 19. | 张文龙 | 白银有色西北铜加工有限公司                | 一验单位人员,负责方法验证试验                       |
| 20. | 李红伟 | 山东中金岭南铜业有限责任公司               | 一验单位人员,负责方法验证试验                       |
| 21. | 梁永明 | 阜阳市产品质量监督检验所                 | 一验单位人员,负责方法验证试验                       |
| 22. | 马晓明 | 聊城市产品质量监督检验所                 | 一验单位人员,负责方法验证试验                       |
| 23. | 陈雄飞 | 国标(北京)检验认证有限公司               | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |
| 24. | 陈淑梅 | 广东省科学院工业分析检测中心               | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |
| 25. | 刘攀  | 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) | 二验单位人员,负责方法验证数据收集处理                   |
| 26. | 赵海丽 | 昆明冶金研究院有限公司                  | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |
| 27. | 杨润仁 | 金川集团股份有限公司                   | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |
| 28. | 李孟璇 | 山东恒邦冶炼股份有限公司                 | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |
| 29. | 厉峰  | 浙江省冶金产品质量检验站有限公司             | 二验单位人员,负责方法精密度验证试验                    |

## 1.4 主要工作过程

### 1.4.1 预研阶段

在标准起草修订过程中,标准编制组成员查阅了国内外有关铜及铜合金中铈含量检测的相关标准。通过信息收集发现除本标准外,国外对于铜及铜合金中铜的化学分析方法还有以下标准:对于铜及铜合金中铈的化学分析方法,除了本标准以外,国外主要还有以下标准:国际标准 ISO 5956: 1986, 但

已被原标准等同采用，本次修订拟修改采用；欧盟标准 EN 14937 系列，分别采用罗丹明 B 光度法和火焰原子吸收光谱法，测定范围分别为 0.001%~0.10%和 0.02%~2.0%；日本标准 JIS H1072：1999，分别采用罗丹明 B 光度法、火焰原子吸收光谱法和 ICP-OES 法，测定范围分别为 0.001%~0.10%、0.005%~0.5%和 0.01%~0.5%。国内有 YS/T 482-2022、YS/T 483-2022、GB/T 5121.27-2008 和 GB/T 5121.28-2021，测定范围分别为 0.0001%~0.70%、0.01%~1.00%、0.0001%~1.00%和 0.00005%~0.0050%。上述标准除 EN 14937-2：2006 外，其他标准均无法满足锑黄铜、铸造铜合金等产品中锑的检测需求。

起草单位经过全面调研，确定了含量范围和初步方案，经过大量的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

1.4.2 标准立项

根据 2022 年 2 月国家标准化管理委员会下达的《关于开展推荐性国家标准复审工作的通知（国标委发〔2022〕10 号）》的要求，2022 年 5 月，全国有色金属标准化技术委员会通过网络会议召开了项目论证会。会上，中铝洛阳铜加工有限公司向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委全体委员会提交了《铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分：锑含量的测定》项目建议书、草案及立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2025 年 8 月，国家标准化管理委员会发布了《国家标准委关于下达 2025 年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2025〕43 号），下达修订《铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分 锑含量的测定》国家标准的任务计划，计划号为 20253818-T-610，项目完成时限为 2026 年 8 月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

（1）第一次会议

2025 年 11 月 10 日~11 月 13 日在浙江杭州由全国有色金属标准化技术委员会组织的第一次工作会议上，对该标准的修订进行了分工和任务落实，会上确定了由中铝洛阳铜加工有限公司牵头负责《铜及铜合金化学分析方法 第 12 部分 锑含量的测定》的起草工作；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（中国船舶重工集团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作为第二验证单位协助起草，明确了所采用的方法，同时确定了样品提供单位、试验验证单位、进度安排等事项。

中铝洛阳铜加工有限公司接到任务后立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在制定分析方法时开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，包括干扰试验、加标回收及精密度试验等，最终形成了《标准草案》。

起草单位根据国内外市场上铜及铜合金生产和应用情况，开展试验样品的选材、收集、制备工作，充分考虑到试验样品的代表性。共收集制备了铜及铜合金中不同梯度的铜含量样品共 10 批，以上样品作为本标准统一的试验样品，相关信息见表 2。

表 2 本标准试验样品的基本信息

| 序号 | 试样编号    | 样品状态 | 锑的含量水平<br>% | 备注           |
|----|---------|------|-------------|--------------|
| 1  | CuSb1-1 | 样屑   | 0.00020     | 纯铜实际产品，方法一验证 |
| 2  | CuSb1-2 |      | 0.00090     | 纯铜实际产品，方法一验证 |
| 3  | CuSb1-3 |      | 0.0019      | 纯铜实际产品，方法一验证 |

|    |                 |  |        |              |
|----|-----------------|--|--------|--------------|
| 4  | CuSb2-1/CuSb3-1 |  | 0.0017 | 实际产品，方法二和三验证 |
| 5  | CuSb2-2/CuSb3-2 |  | 0.0098 | 实际产品，方法二三验证  |
| 6  | CuSb2-3/CuSb3-3 |  | 0.053  | 实际产品，方法二三验证  |
| 7  | CuSb3-4         |  | 0.10   | 实际产品，方法三验证   |
| 8  | CuSb4-1         |  | 0.13   | 实际产品，方法四验证   |
| 9  | CuSb4-2         |  | 0.86   | 实际产品，方法四验证   |
| 10 | CuSb4-3         |  | 1.74   | 实际产品，方法四验证   |

2025 年 8 月~2026 年 2 月编制组开展大量试验研究工作，形成了标准文本和编制说明。方法一、二和三因无技术性变化，由五家单位开展精密度验证。方法四试验内容主要包含共存元素干扰试验，考察了方法检出限，开展了精密度试验和正确度试验等。最终形成《征求意见稿》和编制说明。

(2) 第二次会议

2026 年 5 月，全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委在湖南省衡阳市召开标准预审会，根据会议上各专家提出的意见以及在社会中征集的意见，对标准预审稿进行了进一步的修改和完善，于 2026 年 7 月形成了形成了《送审稿》及《编制说明》。

经汇总，会上各位专家及验证单位主要提出如下意见：

- a)对字体、格式、表述等内容提出了修改意见；
- b)在前言中的技术变化的相关描述进行提炼和优化；
- c)系列标准应增加引言内容；
- d)个别实验室对精密度试验数据进行复查和确认。

根据以上意见，按要求对标准进行了修改。

1.4.4 征求意见阶段

1.4.5 审查阶段

- A. 技术专家审查
- B. 委员审查
- C. 委员电子投票

1.4.6 报批阶段

二、编制原则、主要内容及其确定依据、修订前后技术内容的对比

1、编制原则

(1) 本标准按照 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》的规则、GB/T 20001.4《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和《有色金属冶炼产品、加工产品、化学分析方法国家标准、行业标准编写示例》的要求编写；

(2) 标准规定的检测方法在同一实验室检测结果具有长期稳定性，不同实验室之间的检测结果具有一致性，能有效地规范铜及铜合金中锑含量的测定方法；

(3) 本标准是在 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》的基础上进行修订而成。同时充分考虑了生产企业、使用单位及相关方面的意见和建议。根据国内铜及铜合金生产和下游客户的具体情况，突出标准的实用性。完善试验条件及试验步骤、检测范围，能普遍满足国内对铜及铜合金中锑含量的检测要求，更好地确保标准的先进性，促进我国检测技术的进步。

(4) 本标准在制订过程中,充分考虑铜及铜合金产品标准的相关内容要求,保证了标准的协调性与一致性。

## 2、标准主要技术内容的确定依据

本标准规定了铜及铜合金中铈含量的测定方法。

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。

随着铜及铜合金材料的不断推陈出新, 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, 因此对 GB/T 5121.12 进行修订。本文件的修订扩展了方法的检测范围, 提高了铜及铜合金检测标准与产品标准适配性, 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。

## 3、本标准与 GB/T 5121.12-2008 标准的比较

本部分代替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, 除结构调整和编辑性改动外, 主要技术变化如下:

- 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)。

## 三、试验验证分析、综述报告、技术经济论证、预期达到的经济效益、社会效益和生态效益

### 1、试验验证分析和综述报告

#### (一) 项目的必要性阐述

铜及铜合金中的铈元素会严重降低材料的导电导热性和加工性能, 因而常常视其为有害元素而被严格限制。随着材料的发展, 作为铅黄铜的替代品, 以铈为主成分的环保型易切削铈黄铜在行业内得到了关注和应用, 对铜及铜合金中铈含量的检测需求也发生了改变。在 GB/T 5231-2022《加工铜及铜合金牌号和化学成分》、GB/T 1176-2013《铸造铜及铜合金》等相关产品标准中, 当铈以杂质元素存在时, 含量范围为 0.0004%~0.75%; 当铈为主成分时, 含量范围为 0.05%~1.50%。

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》发布实施于2008年, 该标准规定了铜及铜合金中铈含量的测定方法。该标准共有三个方法, 分别是一项原子荧光法和两项分光光度法, 其中方法三等同采用了 ISO 5956: 1986, 标准的检测范围能够涵盖 0.00005%~0.10%, 因其检测上限偏低, 已无法满足铸造铜合金 ZCuPb20Sn5 等材料以及易切削铈黄铜 T68200、T68210 等材料的检测需求。与此同时, 方法二等同采用的 ISO 5956: 1986 未包含精密度章节, 这给方法的使用人员在方法的选择和检测质量控制方面带来一定的困扰。

综上, 亟须对该标准进行修订, 以提高该标准的适用性和规范性, 更有力地配套支撑 GB/T 5231-2022 等相关产品标准, 推动标准体系优化。因此, 十分有必要对现行 GB/T 5121.12-2008 进行

修订，补充开展相关试验研究，重新进行方法精密度和正确度评估，以增强该标准的适用性、规范性和科学性。

## （二）项目的可行性阐述

本项目主要的技术变化在于新增了火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中锑含量，火焰原子吸收光谱法具有准确度高、适应性强、操作简便等特点，目前已经在锌及锌合金、粗锡、粗铅、粗铜等多种金属材料和冶炼产品中得以应用，具有较高的技术成熟度，且在国内多家实验室均有广泛的仪器设备基础和成熟的操作经验。

标准编制组依托中铝洛阳铜加工有限公司等单位在铜及铜合金分析领域的深厚技术积累，已通过前期大量试验研究，对火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中锑含量的关键参数进行了系统优化，包括试样溶解方法的选择、仪器工作条件的确定、共存元素干扰的考察与消除，并对方法的线性范围、检出限、精密度和准确度进行了初步验证，结果表明该方法能够满足 0.10%~2.0% 锑含量的测定要求，且与现有其他方法在重叠区间具有良好的一致性，本项目的实施具有充分的可行性。

## （三）试验验证分析

编制组编制了试验方案，明确样品的要求、试验方法及步骤，对方法的准确度和精密度进行分析评价。

### 1 方法四 火焰原子吸收光谱法

#### 1.1 选择仪器最佳工作条件

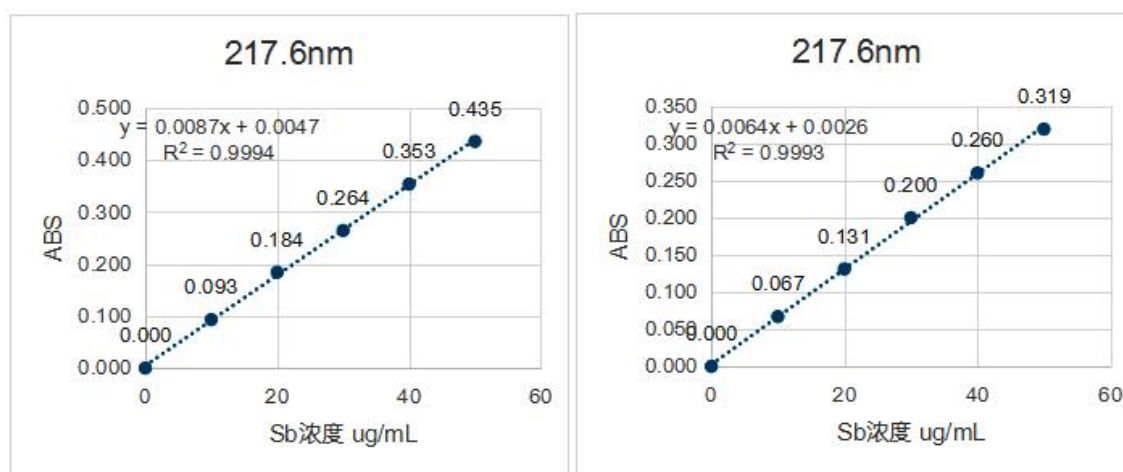
在不同的仪器参数条件下，测定 20 $\mu\text{g/mL}$  锑标准溶液的吸光度，以确定最佳的工作条件。

##### 1.1.1 分析波长的选择

##### 1.1.1.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

##### 1.1.1.7 部分二验单位试验结果【广东省科学院工业分析检测中心】

使用 PE 900F 原子吸收在 217.6nm 对 Sb 工作曲线进行测试的数据，线性正常。



##### 1.1.2 灯电流的选择

##### 1.1.2.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

固定燃烧器高度 6.0mm、狭缝宽度 0.2nm、乙炔流量 1600 mL/min，改变灯电流，测量吸光度 A，结果见表 3-2-1。

表 3-2-1 灯电流的选择（中铝洛阳铜加工有限公司）

|         |               |       |       |       |       |
|---------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 灯电流（mA） | 2.0           | 3.0   | 4.0   | 5.0   | 5.5   |
| 吸光度 A   | 0.210         | 0.214 | 0.216 | 0.211 | 0.201 |
| 仪器型号    | TAS-990 北京 普析 |       |       |       |       |

灯电流为 4.0 mA 时，吸光度最高，且灵敏度完全满足方法测定下限的要求。试验选择灯电流 4.0 mA。  
1.1.2.2 一验单位试验结果

表 3-2-2 灯电流的选择（验证单位试验结果）

| 验证单位           | 试验情况    |                    |       |       |       |       | 选择结论   |
|----------------|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 江西铜业股份有限公司     | 灯电流（mA） | 2.0                | 3.0   | 4.0   | 5.0   | 5.5   | 选择（mA） |
|                | 吸光度 A   | 0.192              | 0.191 | 0.193 | 0.193 | 0.192 | 4.0    |
|                | 仪器型号    | 【 ? 】              |       |       |       |       |        |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 灯电流（mA） |                    |       |       |       |       | 选择（mA） |
|                | 吸光度 A   |                    |       |       |       |       |        |
|                | 仪器型号    |                    |       |       |       |       |        |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 灯电流（mA） | 2.0                | 3.0   | 4.0   | 5.0   | 5.5   | 选择（mA） |
|                | 吸光度 A   | 0.207              | 0.212 | 0.215 | 0.211 | 0.208 | 4.0    |
|                | 仪器型号    | TAS-990 北京 普析【 ? 】 |       |       |       |       |        |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 灯电流（mA） | 5.0                | 6.0   | 7.0   | 8.0   | 8.5   | 选择（mA） |
|                | 吸光度 A   | 0.146              | 0.143 | 0.151 | 0.139 | 0.138 | 7.0    |
|                | 仪器型号    | 德国耶拿 700P          |       |       |       |       |        |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 灯电流（mA） |                    |       |       |       |       | 选择（mA） |
|                | 吸光度 A   |                    |       |       |       |       |        |
|                | 仪器型号    |                    |       |       |       |       |        |

### 1.1.3 燃烧器高度的选择

#### 1.1.3.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

固定灯电流 4.0 mA、狭缝宽度 0.2 nm、乙炔流量 1600 mL/min，改变燃烧器高度，测量吸光度，结果见表 3-3-1。

表 3-3-1 燃烧器高度的选择

|           |               |       |       |       |
|-----------|---------------|-------|-------|-------|
| 燃烧器高度（mm） | 4             | 5     | 6     | 7     |
| 吸光度 A     | 0.212         | 0.221 | 0.222 | 0.214 |
| 仪器型号      | TAS-990 北京 普析 |       |       |       |

燃烧器高度为 6mm 时，吸光度值最大。最终试验选择燃烧器高度为 6mm。  
1.1.3.2 一验单位试验结果

表 3-3-2 燃烧器高度的选择（验证单位试验结果）

| 验证单位          | 试验情况      |       |       |       |       |  | 选择结论   |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|-------|--|--------|
| 江西铜业股份有限公司    | 燃烧器高度（mm） | 4     | 5     | 6     | 7     |  | 选择（mm） |
|               | 吸光度 A     | 0.191 | 0.193 | 0.193 | 0.190 |  | 6      |
|               | 仪器型号      | 【 ? 】 |       |       |       |  |        |
| 白银有色西北铜加工有限公司 | 燃烧器高度（mm） |       |       |       |       |  | 选择（mm） |
|               | 吸光度 A     |       |       |       |       |  |        |
|               | 仪器型号      |       |       |       |       |  |        |

|                |           |                  |       |       |       |       |                 |
|----------------|-----------|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 燃烧器高度（mm） | 4                | 5     | 6     | 7     |       | 选择（mm）<br><br>6 |
|                | 吸光度 A     | 0.203            | 0.209 | 0.212 | 0.206 |       |                 |
|                | 仪器型号      | TAS-990 北京 普析【?】 |       |       |       |       |                 |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 燃烧器高度（mm） | 4                | 5     | 6     | 7     | 8     | 选择（mm）<br><br>7 |
|                | 吸光度 A     | 0.102            | 0.134 | 0.138 | 0.142 | 0.140 |                 |
|                | 仪器型号      | 德国耶拿 700P        |       |       |       |       |                 |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 燃烧器高度（mm） |                  |       |       |       |       | 选择（mm）          |
|                | 吸光度 A     |                  |       |       |       |       |                 |
|                | 仪器型号      |                  |       |       |       |       |                 |

#### 1.1.4 狭缝宽度的选择

##### 1.1.4.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

固定灯电流 4.0 mA、燃烧器高度 6mm、乙炔流量 1600mL/min，改变狭缝宽度，测量吸光度，结果见表 3-4-1。

表 3-4-1 狭缝宽度的选择

|           |               |       |     |     |
|-----------|---------------|-------|-----|-----|
| 狭缝宽度 (nm) | 0.1           | 0.2   | 0.4 | 1.0 |
| 吸光度 A     | 0.157         | 0.191 | 0   | 0   |
| 仪器型号      | TAS-990 北京 普析 |       |     |     |

狭缝宽度 0.2nm 时，吸光度值最大。最终试验选择狭缝宽度为 0.2nm。

##### 1.1.4.2 一验单位试验结果

表 3-4-2 狭缝宽度的选择（验证单位试验结果）

| 验证单位           | 试验情况     |                    |       |       |       |  | 选择结论   |
|----------------|----------|--------------------|-------|-------|-------|--|--------|
| 江西铜业股份有限公司     | 狭缝宽度（nm） | 0.1                | 0.2   | 0.5   | 1.0   |  | 选择（nm） |
|                | 吸光度 A    | 0.193              | 0.194 | 0.193 | 0.192 |  |        |
|                | 仪器型号     | 【 ? 】              |       |       |       |  | 0.2    |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 狭缝宽度（nm） |                    |       |       |       |  | 选择（nm） |
|                | 吸光度 A    |                    |       |       |       |  |        |
|                | 仪器型号     |                    |       |       |       |  |        |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 狭缝宽度（nm） | 0.1                | 0.2   | 0.4   | 1.0   |  | 选择（nm） |
|                | 吸光度 A    | 0.198              | 0.214 | 0     | 0     |  |        |
|                | 仪器型号     | TAS-990 北京 普析【 ? 】 |       |       |       |  | 0.2    |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 狭缝宽度（nm） | 0.2                | 0.5   | 0.8   | 1.2   |  | 选择（nm） |
|                | 吸光度 A    | 0.138              | 0.138 | 0.127 | 0.121 |  |        |
|                | 仪器型号     | 德国耶拿 700P          |       |       |       |  | 0.2    |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 狭缝宽度（nm） |                    |       |       |       |  | 选择（nm） |
|                | 吸光度 A    |                    |       |       |       |  |        |
|                | 仪器型号     |                    |       |       |       |  |        |

#### 1.1.5 乙炔流量的选择

##### 1.1.5.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

固定灯电流 4.0 mA、狭缝宽度 0.2 nm、燃烧器高度 6mm，改变乙炔流量，测量吸光度，结果见表 3-5-1。

表 3-5-1 乙炔流量的选择

|               |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|
| 乙炔流量 (mL/min) | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
|---------------|------|------|------|------|------|

|       |               |       |       |       |       |
|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 A | 0.202         | 0.215 | 0.220 | 0.220 | 0.215 |
| 仪器型号  | TAS-990 北京 普析 |       |       |       |       |

乙炔流量为 1600~1700mL/min 时，吸光度值最大，试验选择乙炔流量 1600mL/min。

#### 1.1.5.2 一验单位试验结果

表 3-5-2 乙炔流量的选择（验证单位试验结果）

| 验证单位           | 试验情况          |                     |       |       |       |       | 选择结论                   |
|----------------|---------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------|
| 江西铜业股份有限公司     | 乙炔流量 (mL/min) | 1400                | 1500  | 1600  | 1700  | 1800  | 选择<br>(mL/min)<br>1600 |
|                | 吸光度 A         | 0.192               | 0.191 | 0.192 | 0.191 | 0.191 |                        |
|                | 仪器型号          | 【 ? 】               |       |       |       |       |                        |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 乙炔流量 (mL/min) |                     |       |       |       |       | 选择<br>(mL/min)         |
|                | 吸光度 A         |                     |       |       |       |       |                        |
|                | 仪器型号          |                     |       |       |       |       |                        |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 乙炔流量 (mL/min) | 1400                | 1500  | 1600  | 1700  | 1800  | 选择<br>(mL/min)<br>1600 |
|                | 吸光度 A         | 0.204               | 0.210 | 0.214 | 0.214 | 0.206 |                        |
|                | 仪器型号          | TAS-990 北京 普析 【 ? 】 |       |       |       |       |                        |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 乙炔流量 (L/h)    | 80                  | 90    | 100   | 110   | 115   | 选择<br>(L/h)<br>100     |
|                | 吸光度 A         | 0.134               | 0.134 | 0.135 | 0.114 | 0.121 |                        |
|                | 仪器型号          | 德国耶拿 700P           |       |       |       |       |                        |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 乙炔流量 (mL/min) |                     |       |       |       |       | 选择<br>(mL/min)         |
|                | 吸光度 A         |                     |       |       |       |       |                        |
|                | 仪器型号          |                     |       |       |       |       |                        |

#### 1.1.6 综合选择

##### 1.1.6.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

通过上述试验，确定锑测定的最佳仪器条件，结果见表 3-6-1。

表 3-6-1 仪器最佳工作条件

| 波长 (nm) | 乙炔流量 (mL/min) | 燃烧器高度 (mm) | 灯电流 (mA) | 狭缝宽度 (nm) |
|---------|---------------|------------|----------|-----------|
| 231.2   | 1600          | 6.0        | 4.0      | 0.2       |
| 仪器型号    | TAS-990 北京 普析 |            |          |           |

##### 1.1.6.2 一验单位试验结果

表 3-6-2 仪器最佳工作条件（验证单位试验结果）

| 验证单位           | 试验结论情况   |         |               |            |          |           |
|----------------|----------|---------|---------------|------------|----------|-----------|
| 江西铜业股份有限公司     | 仪器最佳工作条件 | 波长 (nm) | 乙炔流量 (mL/min) | 燃烧器高度 (mm) | 灯电流 (mA) | 狭缝宽度 (nm) |
|                |          | 231.2   | 1600          | 6.0        | 4.0      | 0.2       |
|                | 仪器型号     | 【 ? 】   |               |            |          |           |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 仪器最佳工作条件 | 波长 (nm) | 乙炔流量 (mL/min) | 燃烧器高度 (mm) | 灯电流 (mA) | 狭缝宽度 (nm) |
|                |          |         |               |            |          |           |
|                | 仪器型号     |         |               |            |          |           |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 仪器最佳工作条件 | 波长 (nm) | 乙炔流量 (mL/min) | 燃烧器高度 (mm) | 灯电流 (mA) | 狭缝宽度 (nm) |
|                |          | 231.2   | 1600          | 6.0        | 4.0      | 0.2       |

|              |          |                  |                  |               |             |              |
|--------------|----------|------------------|------------------|---------------|-------------|--------------|
|              | 仪器型号     | TAS-990 北京 普析【?】 |                  |               |             |              |
| 阜阳市产品质量监督检验所 | 仪器最佳工作条件 | 波长<br>(nm)       | 乙炔流量<br>(L/h)    | 燃烧器高度<br>(mm) | 灯电流<br>(mA) | 狭缝宽度<br>(nm) |
|              |          | 231.2            | 100              | 7             | 7.0         | 0.2          |
|              | 仪器型号     | 德国耶拿 700P        |                  |               |             |              |
| 聊城市产品质量监督检验所 | 仪器最佳工作条件 | 波长<br>(nm)       | 乙炔流量<br>(mL/min) | 燃烧器高度<br>(mm) | 灯电流<br>(mA) | 狭缝宽度<br>(nm) |
|              |          |                  |                  |               |             |              |
|              | 仪器型号     |                  |                  |               |             |              |

## 1.2 溶样方式的选择

### 1.2.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

经查阅铜及铜合金产品标准，在含锑铜合金材料中，除了基体铜元素以外，还有锌、锡、硅、锰、铋、镍、铅、铝等元素。采用盐酸-硝酸混合酸（稀王水）既能使试样分解完全，又能避免元素水解，因此采用盐酸-硝酸混合酸的溶样方式。

### 1.2.2 一验单位试验结果【江西铜业股份有限公司】

采用盐酸-硝酸混合酸（稀王水）既能使试样分解完全，又能避免元素水解，因此采用盐酸-硝酸混合酸的溶样方式。

### 1.2.3 一验单位试验结果【白银有色西北铜加工有限公司】

### 1.2.4 一验单位试验结果【山东中金岭南铜业有限责任公司】

采用盐酸-硝酸混合酸（稀王水）既能使试样分解完全，又能避免元素水解，因此采用盐酸-硝酸混合酸的溶样方式。

### 1.2.5 一验单位试验结果【阜阳市产品质量监督检验所】

采用盐酸-硝酸混合酸（稀王水）既能使试样分解完全，又能避免元素水解，因此采用盐酸-硝酸混合酸的溶样方式。

### 1.2.6 一验单位试验结果【聊城市产品质量监督检验所】

## 1.3 仪器综合性能

### 1.3.1 工作曲线线性

移取 0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 锑标准溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）分别置于一组 100mL 容量瓶中，加入 20mL 盐酸-硝酸混合酸（1.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

在上述选定的仪器最佳工作条件下，测定吸光度，结果见表 3-7-1 至 3-7-6。

#### 1.3.1.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

表 3-7-1 工作曲线测定结果

|                            |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sb 浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) | 0.00  | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 吸光度 A                      | 0.000 | 0.088 | 0.173 | 0.260 | 0.344 | 0.425 |

以锑浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 3-1-1。

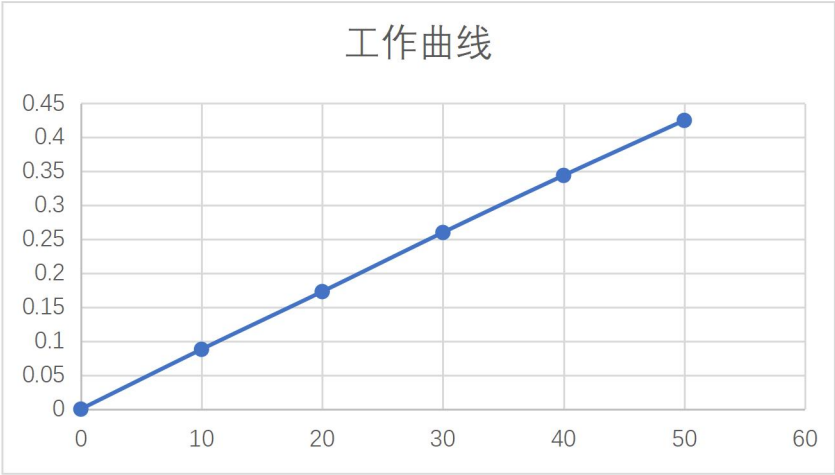


图 3-1-1：工作曲线

工作曲线线性方程为  $y=0.00847x+0.003$ ；线性相关系数：  $R=0.9999$ 。

试验表明：在 231.2nm 波长下，锡量在 0~50μg/mL 的浓度范围内符合朗伯-比尔定律。

将标准曲线按浓度等分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为  $0.081/0.088=0.92 > 0.7$ ，即工作曲线线性满足要求。

1.3.1.2 一验单位试验结果【江西铜业股份有限公司】

表 3-7-2 工作曲线测定结果

| Sb 浓度（μg/mL） | 0.00  | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 A        | 0.001 | 0.095 | 0.194 | 0.287 | 0.388 | 0.481 |

以锡浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 3-1-2。

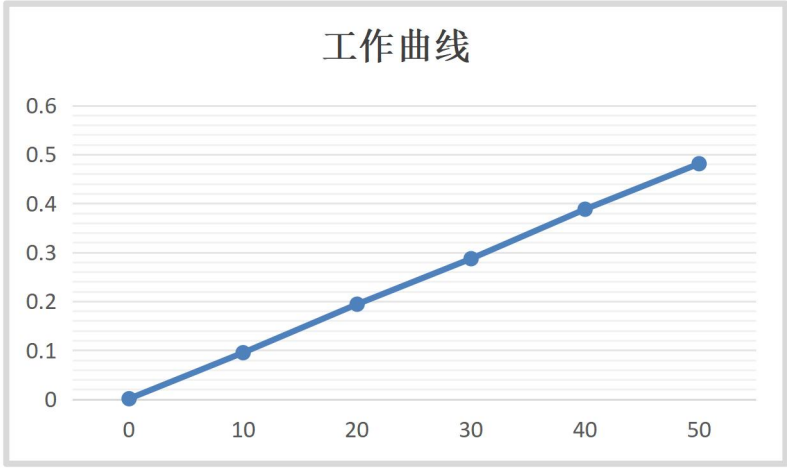


图 3-1-2：工作曲线

工作曲线线性方程为  $y=0.00962x+0.0004$ ；线性相关系数：  $R=0.9999$ 。

试验表明：在 231.2nm 波长下，锡量在 0~50μg/mL 的浓度范围内符合朗伯-比尔定律。

将标准曲线按浓度等分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为  $0.093/0.094=0.99 > 0.7$ ，即工作曲线线性满足要求。

1.3.1.3 一验单位试验结果【白银有色西北铜加工有限公司】

1.3.1.4 一验单位试验结果【山东中金岭南铜业有限责任公司】

表 3-7-4 工作曲线测定结果

| Sb 浓度 (μg/mL) | 0.00  | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 A         | 0.000 | 0.105 | 0.211 | 0.313 | 0.416 | 0.520 |

以锑浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 3-1-4。

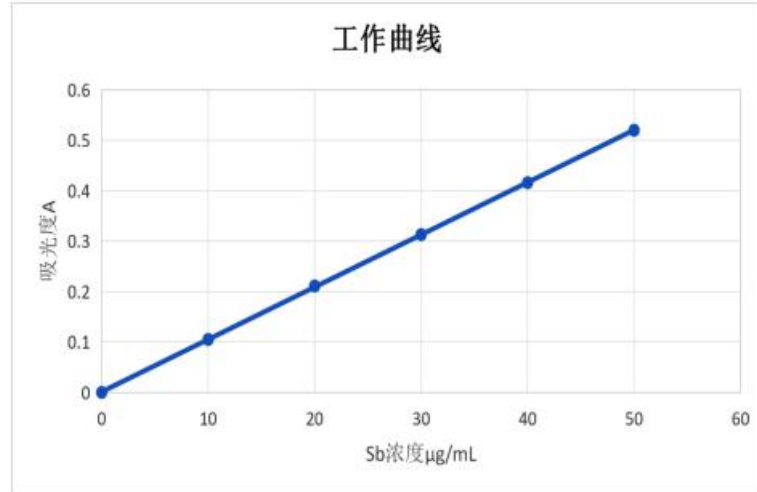


图 3-1-4：工作曲线

工作曲线线性方程为  $y=0.01039x+0.00119$ ；线性相关系数： $r=0.9999$ 。

试验表明：在 231.2nm 波长下，锑量在 0~50μg/mL 的浓度范围内符合朗伯-比尔定律。

将标准曲线按浓度等分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为  $0.104/0.105=0.99 > 0.7$ ，即工作曲线线性满足要求。

#### 1. 3. 1. 5 一验单位试验结果【阜阳市产品质量监督检验所】

表 3-7-5 工作曲线测定结果

| Sb 浓度 (μg/mL) | 0.00    | 10      | 20      | 30      | 40      | 50      |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 吸光度 A         | 0.01040 | 0.09863 | 0.18814 | 0.26901 | 0.35201 | 0.43066 |

以锑浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 3-1-5。

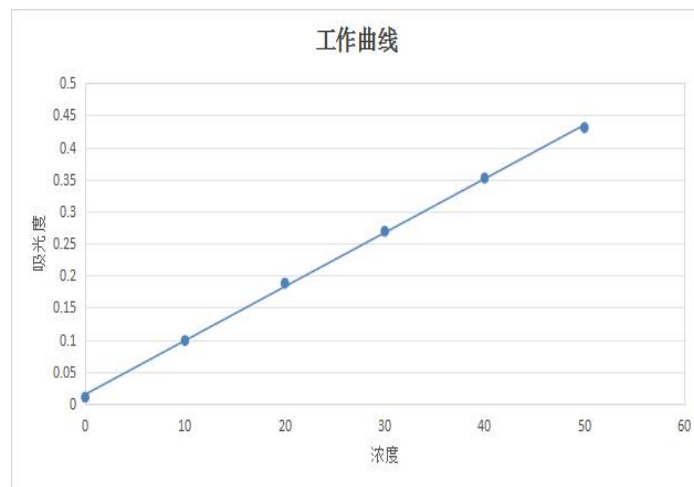


图 3-1-5：工作曲线

工作曲线线性方程为  $y=0.01464x+0.0084$ ；线性相关系数： $R=0.9997$ 。

试验表明：在 231.2nm 波长下，锑量在 0~50μg/mL 的浓度范围内符合朗伯-比尔定律。

将标准曲线按浓度等分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为0.079/0.088=0.90>0.7，即工作曲线线性满足要求。

1.3.1.6 一验单位试验结果【聊城市产品质量监督检验所】

1.3.2 特征浓度

1.3.2.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

在最佳工作条件下，铈的特征浓度： $C = \frac{\Delta C \times 0.0044}{\Delta A} = 0.52 \mu\text{g/mL}/1\%$ 。

1.3.2.2 一验单位试验结果【江西铜业股份有限公司】

在最佳工作条件下，铈的特征浓度： $C = \frac{\Delta C \times 0.0044}{\Delta A} = 0.52 \mu\text{g/mL}/1\%$ 。

1.3.2.3 一验单位试验结果【白银有色西北铜加工有限公司】

1.3.2.4 一验单位试验结果【山东中金岭南铜业有限责任公司】

在最佳工作条件下，铈的特征浓度： $C = \frac{\Delta C \times 0.0044}{\Delta A} = 0.42 \mu\text{g/mL}/1\%$ 。

1.3.2.5 一验单位试验结果【阜阳市产品质量监督检验所】

在最佳工作条件下，铈的特征浓度： $C = \frac{\Delta C \times 0.0044}{\Delta A} = 0.52 \mu\text{g/mL}/1\%$ 。

1.3.2.6 一验单位试验结果【聊城市产品质量监督检验所】

1.3.3 检出限

在给定的仪器工作条件下，对空白溶液进行 11 次测量，计算出标准偏差；  
检出限按下式计算： $C_L = 3 \times S_A / b$ 。  
其中  $S_A$  为 11 次空白溶液吸光度标准偏差， $b$  为工作曲线的斜率。  
检出限情况见表 3-8。

表 3-8 检出限

| 实验室            | 空白溶液吸光度值 $A$                                                                 | 标准偏差 $S_A$ | 检出限 $C_L$<br>$\mu\text{g/mL}$ |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|
| 中铝洛阳铜加工有限公司    | -0.001 -0.001 -0.001 -0.001 0.001 -0.001 0.001<br>-0.001 0.001 0.00 0.00     | 0.0004     | 0.14                          |
| 江西铜业股份有限公司     | 0.001 0.000 -0.001 0.002 -0.001<br>-0.001 0.000 0.002 0.002 0.001 0.000      | 0.0013     | 0.42                          |
| 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 | -0.001 -0.001 -0.001 -0.001 -0.001 0.001<br>-0.001 0.00 -0.001 -0.001 -0.001 | 0.0006     | 0.17                          |

| 实验室              | 空白溶液吸光度值 $A$                                                                                  | 标准偏差 $S_A$ | 检出限 $C_L$<br>$\mu\text{g/mL}$ |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|
| 阜阳市产品质量监督<br>检验所 | 0.01590 0.01563 0.01557 0.01498<br>0.01531 0.01559 0.01400 0.01406<br>0.01312 0.01458 0.01288 | 0.0021     | 0.76                          |
| 聊城市产品质量监督<br>检验所 |                                                                                               |            |                               |

#### 1.3.4 精密度要求

用最高浓度和最低浓度标准溶液各测量 10 次，结果见表 3-9。

最高浓度标准溶液吸光度的标准偏差不超过其平均吸光度的 1.0%；最低浓度标准溶液吸光度的标准偏差不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。

通过计算得出，最高和最低吸光度值精密度满足最小精密度要求。见表 3-9。

表 3-9 精密度

| 实验室                    | 浓度<br>( $\mu\text{g/mL}$ ) | 吸光度 $A$                                                                                  | 平均值     | 标准偏<br>差 $S_A$ | 计算值 a<br>( $< 1.0\%$ ) | 计算值 b<br>( $< 0.5\%$ ) |
|------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|------------------------|------------------------|
| 中铝洛阳铜<br>加工有限公<br>司    | 10                         | 0.086 0.087 0.087 0.085<br>0.084 0.084 0.086 0.086<br>0.086 0.086                        | 0.086   | 0.0011         | 0.48<br>满足             | 0.27<br>满足             |
|                        | 50                         | 0.412 0.414 0.409 0.415<br>0.412 0.414 0.411 0.409<br>0.412 0.412                        | 0.412   | 0.002          |                        |                        |
| 江西铜业股<br>份有限公司         | 10                         | 0.093 0.095 0.091 0.094<br>0.094 0.097 0.094 0.094<br>0.094 0.093                        | 0.094   | 0.0015         | 0.60<br>满足             | 0.31<br>满足             |
|                        | 50                         | 0.479 0.485 0.484 0.483<br>0.479 0.480 0.478 0.479<br>0.484 0.477                        | 0.481   | 0.0029         |                        |                        |
| 白银有色西<br>北铜加工有<br>限公司  | 10                         |                                                                                          |         |                |                        |                        |
|                        | 50                         |                                                                                          |         |                |                        |                        |
| 山东中金岭<br>南铜业有限<br>责任公司 | 10                         | 0.105 0.104 0.106 0.105<br>0.104 0.104 0.105 0.105<br>0.104 0.105                        | 0.105   | 0.0007         | 0.25<br>满足             | 0.13<br>满足             |
|                        | 50                         | 0.520 0.521 0.522 0.521<br>0.522 0.521 0.523 0.519<br>0.519 0.520                        | 0.521   | 0.0013         |                        |                        |
| 阜阳市产品<br>质量监督检<br>验所   | 10                         | 0.10294 0.10428 0.10374<br>0.10468 0.10322 0.10085<br>0.10169 0.10118 0.10038<br>0.10226 | 0.10252 | 0.00149        | 0.32<br>满足             | 0.34<br>满足             |
|                        | 50                         | 0.43438 0.43297 0.43465<br>0.43711 0.43767 0.43526<br>0.43560 0.43541 0.43401<br>0.43577 | 0.43528 | 0.00140        |                        |                        |
| 聊城市产品<br>质量监督检<br>验所   | 10                         |                                                                                          |         |                |                        |                        |
|                        | 50                         |                                                                                          |         |                |                        |                        |

#### 1.4 测定酸度的影响

在四个 100mL 容量瓶中分别加入 2.00mL 铈标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ），再分别加入 10mL~40mL

硝酸，用水稀释至刻度，混匀，测量吸光度 A。结果见表 3-10。

表 3-10 酸度对铈测定的影响

| 实验室            | 混合酸加入量/mL | 吸光度 A  | 混合酸加入量/mL | 吸光度 A  |
|----------------|-----------|--------|-----------|--------|
| 中铝洛阳铜加工有限公司    | 10        | 0.199  | 30        | 0.200  |
|                | 20        | 0.200  | 40        | 0.199  |
| 江西铜业股份有限公司     | 10        | 0.194  | 30        | 0.185  |
|                | 20        | 0.190  | 40        | 0.186  |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 10        |        | 30        |        |
|                | 20        |        | 40        |        |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 10        | 0.212  | 30        | 0.212  |
|                | 20        | 0.213  | 40        | 0.212  |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 10        | 0.1313 | 30        | 0.1300 |
|                | 20        | 0.1335 | 40        | 0.1320 |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 10        |        | 30        |        |
|                | 20        |        | 40        |        |

试验表明，本试验体系内的硝酸酸度对铈的测定无影响。

### 1.5 铜基体干扰试验

称取 1.000g 电铜（铜含量 99.99%），按试验方法处理样品，加入 2.00mL 铈标准溶液（1000 $\mu$ g/mL），定容至 100mL，同样方法制取一组不含铜试液，测定吸光度进行比对。

#### 1.5.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

含铜试液吸光度为 0.200，不含铜试液吸光度为 0.200。

铜基体浓度在 1.0 mg/mL 以内对铈的测定无影响。因此工作曲线无需基体匹配。

#### 1.5.2 一验单位试验结果【江西铜业股份有限公司】

含铜试液吸光度为 0.182，不含铜试液吸光度为 0.181。

铜基体浓度在 10.0 mg/mL 以内对铈的测定无影响。因此工作曲线无需基体匹配。

#### 1.5.3 一验单位试验结果【白银有色西北铜加工有限公司】

#### 1.5.4 一验单位试验结果【山东中金岭南铜业有限责任公司】

含铜试液吸光度为 0.212，不含铜试液吸光度为 0.212。

铜基体浓度在 1.0 mg/mL 以内对铈的测定无影响。因此工作曲线无需基体匹配。

#### 1.5.5 一验单位试验结果【阜阳市产品质量监督检验所】

含铜试液吸光度为 0.1972，不含铜试液吸光度为 0.1944。

铜基体浓度在 1.0 mg/mL 以内对铈的测定无影响。因此工作曲线无需基体匹配，与研究报告一致。

#### 1.5.6 一验单位试验结果【聊城市产品质量监督检验所】

### 1.6 共存元素干扰试验

经查阅相关铜合金产品标准，在铈含量不小于 0.10% 的铜合金材料中的共存元素见表 3-11。

移取 2.00mL 铈标准溶液（1000 $\mu$ g/mL）至 100mL 容量瓶中，分别加入铜合金中可能存在元素的最高含量以及混合杂质元素。

按照试验方法，测定吸光度，结果见表 3-11-1 至 3-11-5。

### 1.6.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

表 3-11-1 杂质元素干扰试验

| 干扰元素               | 加入量 mg           | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|--------------------|------------------|------------------|-------|
| Cd                 | 1                | 0.200            | 0.203 |
| Fe                 | 8                |                  | 0.201 |
| Al                 | 50               |                  | 0.198 |
| As                 | 4                |                  | 0.200 |
| P                  | 15               |                  | 0.200 |
| Pb                 | 300              |                  | 0.200 |
| Sn                 | 100              |                  | 0.199 |
| Ni                 | 30               |                  | 0.201 |
| Zn                 | 500              |                  | 0.200 |
| Bi                 | 25               |                  | 0.202 |
| S                  | 1                |                  | 0.200 |
| Si                 | 10               |                  | 0.200 |
| Mn                 | 20               |                  | 0.200 |
| Cu                 | 1000             |                  | 0.200 |
| 表中所有元素混合<br>(含铜基体) | 表中所有单元素相应<br>加入量 |                  | 0.199 |

试验表明，共存元素对铈的测定无干扰。

### 1.6.2 一验单位试验结果【江西铜业股份有限公司】

表 3-11-2 杂质元素干扰试验【江西铜业股份有限公司】

| 干扰元素               | 加入量 mg           | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|--------------------|------------------|------------------|-------|
| Cd                 | 1                | 0.192            | 0.195 |
| Fe                 | 8                |                  | 0.192 |
| Al                 | 50               |                  | 0.180 |
| As                 | 4                |                  | 0.189 |
| P                  | 15               |                  | 0.197 |
| Pb                 | 300              |                  | 0.183 |
| Sn                 | 100              |                  | 0.193 |
| Ni                 | 30               |                  | 0.175 |
| Zn                 | 500              |                  | 0.187 |
| Bi                 | 25               |                  | 0.197 |
| S                  | 1                |                  | 0.198 |
| Si                 | 10               |                  | 0.179 |
| Mn                 | 20               |                  | 0.190 |
| Cu                 | 1000             |                  | 0.192 |
| 表中所有元素混合(含<br>铜基体) | 表中所有单元素相应<br>加入量 |                  | 0.190 |

试验表明，共存元素对铈的测定无干扰。

### 1.6.3 一验单位试验结果【白银有色西北铜加工有限公司】

表 3-11-3 杂质元素干扰试验【白银有色西北铜加工有限公司】

| 干扰元素 | 加入量 mg | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|------|--------|------------------|-------|
| Cd   |        |                  |       |
| Fe   |        |                  |       |
| Al   |        |                  |       |
| As   |        |                  |       |
| P    |        |                  |       |

| 干扰元素            | 加入量 mg       | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|-----------------|--------------|------------------|-------|
| Pb              |              |                  |       |
| Sn              |              |                  |       |
| Ni              |              |                  |       |
| Zn              |              |                  |       |
| Bi              |              |                  |       |
| S               |              |                  |       |
| Si              |              |                  |       |
| Mn              |              |                  |       |
| Cu              |              |                  |       |
| 表中所有元素混合 (含铜基体) | 表中所有单元素相应加入量 |                  |       |

试验表明,

#### 1.6.4 一验单位试验结果【山东中金岭南铜业有限责任公司】

表 3-11-4 杂质元素干扰试验【山东中金岭南铜业有限责任公司】

| 干扰元素            | 加入量 mg       | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|-----------------|--------------|------------------|-------|
| Cd              | 1            | 0.212            | 0.211 |
| Fe              | 8            |                  | 0.212 |
| Al              | 50           |                  | 0.211 |
| As              | 4            |                  | 0.213 |
| P               | 15           |                  | 0.212 |
| Pb              | 300          |                  | 0.211 |
| Sn              | 100          |                  | 0.213 |
| Ni              | 30           |                  | 0.213 |
| Zn              | 500          |                  | 0.211 |
| Bi              | 25           |                  | 0.212 |
| S               | 1            |                  | 0.212 |
| Si              | 10           |                  | 0.211 |
| Mn              | 20           |                  | 0.213 |
| Cu              | 1000         |                  | 0.212 |
| 表中所有元素混合 (含铜基体) | 表中所有单元素相应加入量 |                  | 0.213 |

试验表明, 共存元素对铈的测定无干扰。

#### 1.6.5 一验单位试验结果【阜阳市产品质量监督检验所】

表 3-11-5 杂质元素干扰试验【阜阳市产品质量监督检验所】

| 干扰元素 | 加入量 mg | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A   |
|------|--------|------------------|---------|
| Cd   | 1      | 0.200            | 0.19652 |
| Fe   | 8      |                  | 0.20374 |
| Al   | 50     |                  | 0.19798 |
| As   | 4      |                  | 0.20243 |
| P    | 15     |                  | 0.20670 |
| Pb   | 300    |                  | 0.19563 |
| Sn   | 100    |                  | 0.19443 |
| Ni   | 30     |                  | 0.19235 |
| Zn   | 500    |                  | 0.20030 |
| Bi   | 25     |                  | 0.20350 |
| S    | 1      |                  | 0.20088 |
| Si   | 10     |                  | 0.20276 |

| 干扰元素            | 加入量 mg       | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A    |
|-----------------|--------------|------------------|----------|
| Mn              | 20           |                  | 0.20567  |
| Cu              | 1000         |                  | 0.197373 |
| 表中所有元素混合 (含铜基体) | 表中所有单元素相应加入量 |                  | 0.19466  |

试验表明，共存元素对铈的测定无干扰。与研究报告一致。

#### 1.6.6 一验单位试验结果【聊城市产品质量监督检验所】

表 3-11-6 杂质元素干扰试验【聊城市产品质量监督检验所】

| 干扰元素            | 加入量 mg       | 不含杂质元素时<br>吸光度 A | 吸光度 A |
|-----------------|--------------|------------------|-------|
| Cd              |              |                  |       |
| Fe              |              |                  |       |
| Al              |              |                  |       |
| As              |              |                  |       |
| P               |              |                  |       |
| Pb              |              |                  |       |
| Sn              |              |                  |       |
| Ni              |              |                  |       |
| Zn              |              |                  |       |
| Bi              |              |                  |       |
| S               |              |                  |       |
| Si              |              |                  |       |
| Mn              |              |                  |       |
| Cu              |              |                  |       |
| 表中所有元素混合 (含铜基体) | 表中所有单元素相应加入量 |                  |       |

试验表明，

#### 1.7 精密度试验

##### 1.7.1 精密度试验数据情况

按照试验方法对三个铈含量不同的样品分别独立地进行 7 次测定，计算平均值及相对标准偏差。结果情况见表 3-12-1 至 3-12-13。

##### 1.7.1.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

表 3-12-1 精密度试验（中铝洛阳铜加工有限公司试验结果）

| 试样编号    | 测定结果/%                                    | 平均值/% | SD      | RSD/% |
|---------|-------------------------------------------|-------|---------|-------|
| CuSb4-1 | 0.132 0.133 0.127 0.134 0.134 0.128 0.130 | 0.131 | 0.00289 | 2.20  |
| CuSb4-2 | 0.852 0.863 0.866 0.868 0.864 0.882 0.866 | 0.866 | 0.0089  | 1.03  |
| CuSb4-3 | 1.847 1.831 1.818 1.858 1.807 1.839 1.833 | 1.833 | 0.0172  | 0.94  |

##### 1.7.1.2 一验单位试验结果（江西铜业股份有限公司）

表 3-12-2 精密度试验（江西铜业股份有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/%                                    | 平均值/% | SD      | RSD/% |
|---------|-------------------------------------------|-------|---------|-------|
| CuSb4-1 | 0.131 0.130 0.128 0.132 0.133 0.127 0.127 | 0.130 | 0.00243 | 1.87  |
| CuSb4-2 | 0.876 0.865 0.848 0.869 0.859 0.864 0.866 | 0.864 | 0.0087  | 1.01  |
| CuSb4-3 | 1.787 1.827 1.816 1.817 1.829 1.846 1.837 | 1.823 | 0.0190  | 1.04  |

##### 1.7.1.3 一验单位试验结果（白银有色西北铜加工有限公司）

表 3-12-3 精密度试验（白银有色西北铜加工有限公司）

| 试样编号 | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|------|--------|-------|----|-------|
|------|--------|-------|----|-------|

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

1.7.1.4 一验单位试验结果（山东中金岭南铜业有限责任公司）

表 3-12-4 精密度试验（山东中金岭南铜业有限责任公司）

| 试样编号    | 测定结果/%                                    | 平均值/% | SD      | RSD/% |
|---------|-------------------------------------------|-------|---------|-------|
| CuSb4-1 | 0.131、0.132、0.130、0.133、0.131、0.135、0.134 | 0.132 | 0.00180 | 1.36  |
| CuSb4-2 | 0.884、0.881、0.862、0.845、0.854、0.866、0.886 | 0.868 | 0.0159  | 1.83  |
| CuSb4-3 | 1.831、1.822、1.846、1.851、1.824、1.830、1.814 | 1.831 | 0.0132  | 0.72  |

1.7.1.5 一验单位试验结果（阜阳市产品质量监督检验所）

表 3-12-5 精密度试验（阜阳市产品质量监督检验所）

| 试样编号    | 测定结果/%                                    | 平均值/% | SD     | RSD/% |
|---------|-------------------------------------------|-------|--------|-------|
| CuSb4-1 | 0.128 0.129 0.1300.1280.128 0.129 0.130   | 0.129 | 0.0009 | 0.70  |
| CuSb4-2 | 0.841 0.844 0.8560.8650.866 0.877 0.860   | 0.858 | 0.0127 | 1.49  |
| CuSb4-3 | 1.889 1.880 1.856 1.873 1.865 1.878 1.854 | 1.871 | 0.0130 | 0.69  |

1.7.1.6 一验单位试验结果（聊城市产品质量监督检验所）

表 3-12-6 精密度试验（聊城市产品质量监督检验所）

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

1.7.1.7 二验单位试验结果（国标（北京）检验认证有限公司）

表 3-12-7 精密度试验（国标（北京）检验认证有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

1.7.1.8 二验单位试验结果（广东省科学院工业分析检测中心）

表 3-12-8 精密度试验（广东省科学院工业分析检测中心）

| 试样编号    | 测定结果/%                                       | 平均值/% | SD      | RSD/% |
|---------|----------------------------------------------|-------|---------|-------|
| CuSb4-1 | 0.133 0.134 0.127 0.130 0.135<br>0.129 0.133 | 0.132 | 0.00294 | 2.23  |
| CuSb4-2 | 0.876 0.866 0.875 0.886 0.863<br>0.891 0.869 | 0.875 | 0.0103  | 1.18  |
| CuSb4-3 | 1.833 1.823 1.842 1.828 1.850<br>1.851 1.862 | 1.841 | 0.0140  | 0.76  |

1.7.1.9 二验单位试验结果（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））

表 3-12-9 精密度试验（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））

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

1.7.1.10 二验单位试验结果（昆明冶金研究院有限公司）

表 3-12-10 精密度试验（昆明冶金研究院有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/%                                    | 平均值/%  | SD     | RSD/% |
|---------|-------------------------------------------|--------|--------|-------|
| CuSb4-1 | 0.133 0.137 0.131 0.132 0.135 0.129 0.128 | 0.0132 | 0.0032 | 2.41  |
| CuSb4-2 | 0.844 0.859 0.886 0.839 0.882 0.890 0.874 | 0.868  | 0.020  | 2.37  |
| CuSb4-3 | 1.801 1.874 1.824 1.866 1.902 1.886 1.813 | 1.852  | 0.039  | 2.12  |

#### 1.7.1.11 二验单位试验结果（金川集团股份有限公司）

表 3-12-11 精密度试验（金川集团股份有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

#### 1.7.1.12 二验单位试验结果（山东恒邦冶炼股份有限公司）

表 3-12-12 精密度试验（山东恒邦冶炼股份有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

#### 1.7.1.13 二验单位试验结果（浙江省冶金产品质量检验站有限公司）

表 3-12-13 精密度试验（浙江省冶金产品质量检验站有限公司）

| 试样编号    | 测定结果/% | 平均值/% | SD | RSD/% |
|---------|--------|-------|----|-------|
| CuSb4-1 |        |       |    |       |
| CuSb4-2 |        |       |    |       |
| CuSb4-3 |        |       |    |       |

#### 1.7.2 异常值分析（格拉布斯检验）

对上述样品数据进行分析,采用格拉布斯检验方法,分析其异常值情况。结果见表 3-13-1 至 3-13-13。  
采用格拉布斯检验方法,查表,  $n=7, \alpha=0.05$  时舍弃界限为 1.938。

由表 3-13-1 至 3-13-13 分析可知,不同水平 7 次分析数据无异常值（统计后,确认结论）。

##### 1.7.2.1 中铝洛阳铜加工有限公司分析结果

表 3-13-1 测定结果异常值分析

| 试样编号    | $G_i/\%$ | $G_n/\%$ | 舍弃界限值/ $n=7, \alpha=0.05$ | 结论   |
|---------|----------|----------|---------------------------|------|
| CuSb4-1 | 1.38     | 1.04     | 1.938                     | 无异常值 |
| CuSb4-2 | 1.57     | 1.78     |                           | 无异常值 |
| CuSb4-3 | 1.51     | 1.45     |                           | 无异常值 |

##### 1.7.2.2 一验单位试验分析结果（江西铜业股份有限公司）

表 3-13-2 测定结果异常值分析（江西铜业股份有限公司）

| 试样编号    | $G_i/\%$ | $G_n/\%$ | 舍弃界限值/ $n=7, \alpha=0.05$ | 结论   |
|---------|----------|----------|---------------------------|------|
| CuSb4-1 | 1.23     | 1.30     | 1.938                     | 无异常值 |
| CuSb4-2 | 0.69     | 1.38     |                           | 无异常值 |
| CuSb4-3 | 1.89     | 1.21     |                           | 无异常值 |

##### 1.7.2.3 一验单位试验分析结果（白银有色西北铜加工有限公司）

表 3-13-3 测定结果异常值分析（白银有色西北铜加工有限公司）

| 试样编号    | $G_i/\%$ | $G_n/\%$ | 舍弃界限值/ $n=7, \alpha=0.05$ | 结论 |
|---------|----------|----------|---------------------------|----|
| CuSb4-1 |          |          | 1.938                     |    |
| CuSb4-2 |          |          |                           |    |
| CuSb4-3 |          |          |                           |    |

##### 1.7.2.4 一验单位试验分析结果（山东中金岭南铜业有限责任公司）

表 3-13-4 测定结果异常值分析（山东中金岭南铜业有限责任公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论   |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|------|
| CuSb4-1 | 1.27              | 1.51              | 1.938            | 无异常值 |
| CuSb4-2 | 1.47              | 0.80              |                  | 无异常值 |
| CuSb4-3 | 1.30              | 1.50              |                  | 无异常值 |

1.7.2.5 一验单位试验分析结果（阜阳市产品质量监督检验所）

表 3-13-5 测定结果异常值分析（阜阳市产品质量监督检验所）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论   |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|------|
| CuSb4-1 | 0.95              | 1.27              | 1.938            | 无异常值 |
| CuSb4-2 | 1.45              | 1.47              |                  | 无异常值 |
| CuSb4-3 | 1.13              | 1.41              |                  | 无异常值 |

1.7.2.6 一验单位试验分析结果（聊城市产品质量监督检验所）

表 3-13-6 测定结果异常值分析（聊城市产品质量监督检验所）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.7 二验单位试验分析结果（国标（北京）检验认证有限公司）

表 3-13-7 测定结果异常值分析（国标（北京）检验认证有限公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.8 二验单位试验分析结果（广东省科学院工业分析检测中心）

表 3-13-8 测定结果异常值分析（广东省科学院工业分析检测中心）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.9 二验单位试验分析结果（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））

表 3-13-9 测定结果异常值分析（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））

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.10 二验单位试验分析结果（昆明冶金研究院有限公司）

表 3-13-10 测定结果异常值分析（昆明冶金研究院有限公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 | 缺少                |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.11 二验单位试验分析结果（金川集团股份有限公司）

表 3-13-11 测定结果异常值分析（金川集团股份有限公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

1.7.2.12 二验单位试验分析结果（山东恒邦冶炼股份有限公司）

表 3-13-12 测定结果异常值分析（山东恒邦冶炼股份有限公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

## 1.7.2.13 二验单位试验分析结果（浙江省冶金产品质量检验站有限公司）

表 3-13-13 测定结果异常值分析（浙江省冶金产品质量检验站有限公司）

| 试样编号    | G <sub>1</sub> /% | G <sub>n</sub> /% | 舍弃界限值/n=7,a=0.05 | 结论 |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|----|
| CuSb4-1 |                   |                   | 1.938            |    |
| CuSb4-2 |                   |                   |                  |    |
| CuSb4-3 |                   |                   |                  |    |

## 1.8 加标回收

分别称取 1g CuSb4-1、0.1g CuSb4-3 样品进行加标回收试验，加入表 3-14 所列铈量，按照试验方法溶解并测量，结果见表 3-14-1 至 3-14-6。

## 1.8.1 中铝洛阳铜加工有限公司试验结果

表 3-14-1 加标回收试验

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 | 1.0000     | 1314        | 700          | 2023         | 709          | 101.29     |
|         | 1.0000     | 1314        | 1300         | 2594         | 1280         | 98.46      |
|         | 1.0000     | 1314        | 2500         | 3807         | 2493         | 99.72      |
| CuSb4-3 | 0.1000     | 1809        | 900          | 903          | 402          | 100.33     |
|         | 0.1000     | 1809        | 1800         | 3623         | 1814         | 100.78     |
|         | 0.1000     | 1809        | 2700         | 4501         | 2692         | 99.70      |

## 1.8.2 一验单位试验结果（江西铜业股份有限公司）

表 3-14-2 加标回收试验（江西铜业股份有限公司）

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 | 1.0000     | 1305        | 700          | 1990         | 685          | 97.86      |
|         | 1.0000     | 1305        | 1300         | 2553         | 1248         | 98.46      |
|         | 1.0000     | 1305        | 2500         | 3783         | 2478         | 96.00      |
| CuSb4-3 | 0.2000     | 3638        | 900          | 4591         | 953          | 105.89     |
|         | 0.2000     | 3638        | 1800         | 5447         | 1809         | 100.50     |
|         | 0.2000     | 3638        | 2700         | 6340         | 2702         | 100.07     |

## 1.8.3 一验单位试验结果（白银有色西北铜加工有限公司）

表 3-14-3 加标回收试验（白银有色西北铜加工有限公司）

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
| CuSb4-3 |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |

1.8.4 一验单位试验结果（山东中金岭南铜业有限责任公司）

表 3-14-4 加标回收试验（山东中金岭南铜业有限责任公司）

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 | 1          | 1300        | 700          | 2009         | 709          | 101.29     |
|         | 1          | 1300        | 1500         | 2790         | 1490         | 99.33      |
|         | 1          | 1300        | 2500         | 3791         | 2491         | 99.64      |
| CuSb4-3 | 0.1        | 1830        | 900          | 2739         | 909          | 101.00     |
|         | 0.1        | 1830        | 1800         | 3636         | 1806         | 100.33     |
|         | 0.1        | 1830        | 2700         | 4542         | 2712         | 100.44     |

1.8.5 一验单位试验结果（阜阳市产品质量监督检验所）

表 3-14-5 加标回收试验（阜阳市产品质量监督检验所）

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 | 1.1484     | 1481.4      | 700          | 2199         | 717.6        | 102.51     |
|         | 0.9298     | 1199.4      | 1300         | 2483         | 1283.6       | 98.74      |
|         | 0.9155     | 1181.0      | 2500         | 3709         | 2528.0       | 101.12     |
| CuSb4-3 | 0.0955     | 1786.8      | 900          | 2679         | 892.2        | 99.13      |
|         | 0.1056     | 1975.8      | 1800         | 3833         | 1857.2       | 103.18     |
|         | 0.0961     | 1798.0      | 2700         | 4531         | 2733.0       | 101.22     |

1.8.6 一验单位试验结果（聊城市产品质量监督检验所）

表 3-14-6 加标回收试验（聊城市产品质量监督检验所）

| 样品编号    | 称样量<br>(g) | 铈含量<br>(μg) | 加入铈量<br>(μg) | 测得总量<br>(μg) | 回收铈量<br>(μg) | 回收率<br>(%) |
|---------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| CuSb4-1 |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
| CuSb4-3 |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |
|         |            |             |              |              |              |            |

由表 3-14-1 至 3-14-6 可见，方法的回收率在 %～ %之间，证明本方法有较好的准确度。  
试验结论主起草单位和验证单位结论一致。

1.9 结论

以上试验结果表明：本方法具有较好的精密度和准确度，且方法简便、实用，能够满足铜及铜合金中 0.10%至 2.0%铈元素准确测定的要求，可以推荐为国家标准方法。

（四）精密度数据的统计分析及重复性限、再现性限的计算

按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》，对各验证单位提供的数据进行汇总统计，通过柯克伦检验和格拉布斯检验判断歧离值和离群值，经技术分析后予以剔除，个别予以保留。将经剔除异常值后的数据进行计算，得到了铈元素在不同含量的重复性限和再现性限。

各家实验室按表 4 进行编号。

表 4 各家实验室编号

| 实验室                          | 编号 |
|------------------------------|----|
| 中铝洛阳铜加工有限公司                  | 1  |
| 江西铜业股份有限公司                   | 2  |
| 白银有色西北铜加工有限公司                | 3  |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司               | 4  |
| 阜阳市产品质量监督检验所                 | 5  |
| 聊城市产品质量监督检验所                 | 6  |
| 国标（北京）检验认证有限公司               | 7  |
| 广东省科学院工业分析检测中心               | 8  |
| 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） | 9  |
| 昆明冶金研究院有限公司                  | 10 |
| 金川集团股份有限公司                   | 11 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司                 | 12 |
| 浙江省冶金产品质量检验站有限公司             | 13 |

## 1. 方法四 实验室间柯克伦检验

### 1.1 方法四 火焰原子吸收光谱法

对各家实验室共计 3 个水平铜中铈含量的重复性检测数据分别计算其标准偏差 SD，其中试验组数  $p=13$ ，测量次数  $n=7$ ，结果见表 5-1 至 5-3。

如果检验统计量  $C$  小于或等于 5%临界值，则接受被检验项目为正确值；如果检验统计量大于 5%临界值，但小于或等于 1%临界值，则被检验的项目为歧离值，且用单星号（\*）标出；如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验项目称为统计离群值，且用双星号（\*\*）标出。

表 5-1 方法四 柯克伦检验（第一次）

| 实验室 i     | 水平 j |   |   |  |  |
|-----------|------|---|---|--|--|
|           | 1    | 2 | 3 |  |  |
| 1         |      |   |   |  |  |
| 2         |      |   |   |  |  |
| 3         |      |   |   |  |  |
| 4         |      |   |   |  |  |
| 5         |      |   |   |  |  |
| 6         |      |   |   |  |  |
| 7         |      |   |   |  |  |
| 8         |      |   |   |  |  |
| 9         |      |   |   |  |  |
| 10        |      |   |   |  |  |
| 11        |      |   |   |  |  |
| 12        |      |   |   |  |  |
| 13        |      |   |   |  |  |
| 统计量 C     |      |   |   |  |  |
| 临界值（0.05） |      |   |   |  |  |
| 临界值（0.01） |      |   |   |  |  |

表 5-2 方法四 柯克伦检验（第二次）

| 实验室 i      | 水平 j |   |   |  |  |
|------------|------|---|---|--|--|
|            | 1    | 2 | 3 |  |  |
| 1          |      |   |   |  |  |
| 2          |      |   |   |  |  |
| 3          |      |   |   |  |  |
| 4          |      |   |   |  |  |
| 5          |      |   |   |  |  |
| 6          |      |   |   |  |  |
| 7          |      |   |   |  |  |
| 8          |      |   |   |  |  |
| 9          |      |   |   |  |  |
| 10         |      |   |   |  |  |
| 11         |      |   |   |  |  |
| 12         |      |   |   |  |  |
| 13         |      |   |   |  |  |
| 统计量 C      |      |   |   |  |  |
| 临界值 (0.05) |      |   |   |  |  |
| 临界值 (0.01) |      |   |   |  |  |

表 5-3 方法四 柯克伦检验（第三次）

| 实验室 i      | 水平 j |   |   |  |  |
|------------|------|---|---|--|--|
|            | 1    | 2 | 3 |  |  |
| 1          |      |   |   |  |  |
| 2          |      |   |   |  |  |
| 3          |      |   |   |  |  |
| 4          |      |   |   |  |  |
| 5          |      |   |   |  |  |
| 6          |      |   |   |  |  |
| 7          |      |   |   |  |  |
| 8          |      |   |   |  |  |
| 9          |      |   |   |  |  |
| 10         |      |   |   |  |  |
| 11         |      |   |   |  |  |
| 12         |      |   |   |  |  |
| 13         |      |   |   |  |  |
| 统计量 C      |      |   |   |  |  |
| 临界值 (0.05) |      |   |   |  |  |
| 临界值 (0.01) |      |   |   |  |  |

经过对 3 个水平铜及铜合金中铈含量重复性检测数据进行柯克伦检验，

## 2. 方法四 实验室间格拉布斯检验

### 2.1 方法四 火焰原子吸收光谱法

对各家实验室共计 3 个水平铜中铈含量的重复性检测数据分别计算其单元内平均值，其中不包含已剔除的数据，再进行格拉布斯检验，结果见表 6。

表 6 方法四 格拉布斯检验

| 实验室 i     | 水平 j |   |   |  |  |
|-----------|------|---|---|--|--|
|           | 1    | 2 | 3 |  |  |
| 1         |      |   |   |  |  |
| 2         |      |   |   |  |  |
| 3         |      |   |   |  |  |
| 4         |      |   |   |  |  |
| 5         |      |   |   |  |  |
| 6         |      |   |   |  |  |
| 7         |      |   |   |  |  |
| 8         |      |   |   |  |  |
| 9         |      |   |   |  |  |
| 10        |      |   |   |  |  |
| 11        |      |   |   |  |  |
| 12        |      |   |   |  |  |
| 13        |      |   |   |  |  |
| 总平均值，%    |      |   |   |  |  |
| 高端 G 值    |      |   |   |  |  |
| 低端 G 值    |      |   |   |  |  |
| 临界值(0.05) |      |   |   |  |  |
| 临界值(0.01) |      |   |   |  |  |
| 高端检验结果    |      |   |   |  |  |
| 低端检验结果    |      |   |   |  |  |

经过对 3 个水平铜中镍含量单元内平均值进行格拉布斯检验，无异常值。

3. 重复性限、再现性限的计算

3.1 方法四 火焰原子吸收光谱法

将经过离群值检验的数据汇总统计，按照 GB/T 6379.2-2004 的规定计算重复性限和再现性限，结果如表 7-1 和表 8-1 所示。

3.1.1 方法四 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 7-1 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 7-1 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7-1 方法四 重复性限

|                    |  |  |  |  |  |
|--------------------|--|--|--|--|--|
| 铈的质量分数/%           |  |  |  |  |  |
| 重复性限（ <i>r</i> ）/% |  |  |  |  |  |

3.1.2 方法四 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 8-1 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 8-1 数

据采用线性内插法或外延法求得。

表 8-1 方法四 再现性限

|             |  |  |  |  |  |
|-------------|--|--|--|--|--|
| 铈的质量分数/%    |  |  |  |  |  |
| 再现性限 (R) /% |  |  |  |  |  |

3.2 方法一 氢化物发生—无色散原子荧光光谱法

3.2.1 方法一 精密度试验

方法一氢化物发生-无色散原子荧光光谱法由江西铜业股份有限公司等五家单位开展方法精密度验证。按照试验方法对 3 个样品独立进行 7 次或 11 次测定，测定结果见表 9-1。

表 9-1 方法一 精密度试验

| 实验室            | 次数       | 水平 j/%    |          |          |
|----------------|----------|-----------|----------|----------|
|                |          | 1         | 2        | 3        |
| 江西铜业股份有限公司     | 1        | 0.00020   | 0.0011   | 0.0019   |
|                | 2        | 0.00019   | 0.0011   | 0.0020   |
|                | 3        | 0.00019   | 0.0012   | 0.0019   |
|                | 4        | 0.00018   | 0.0011   | 0.0019   |
|                | 5        | 0.00019   | 0.0011   | 0.0019   |
|                | 6        | 0.00019   | 0.0011   | 0.0020   |
|                | 7        | 0.00020   | 0.0011   | 0.0019   |
|                | 8        | 0.00019   | 0.0012   | 0.0019   |
|                | 9        | 0.00018   | 0.0010   | 0.0020   |
|                | 10       | 0.00020   | 0.0011   | 0.0020   |
|                | 11       | 0.00019   | 0.0012   | 0.0018   |
|                | 均值/%     | 0.00019   | 0.0011   | 0.0019   |
|                | 标准偏差/%   | 0.0000070 | 0.000050 | 0.000065 |
|                | 相对标准偏差/% | 3.67      | 4.44     | 3.36     |
| 白银有色西北铜加工有限公司  | 1        |           |          |          |
|                | 2        |           |          |          |
|                | 3        |           |          |          |
|                | 4        |           |          |          |
|                | 5        |           |          |          |
|                | 6        |           |          |          |
|                | 7        |           |          |          |
|                | 均值/%     |           |          |          |
|                | 相对标准偏差/% |           |          |          |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 1        | 0.00022   | 0.00089  | 0.0021   |
|                | 2        | 0.00023   | 0.00092  | 0.0019   |
|                | 3        | 0.00024   | 0.00093  | 0.0020   |
|                | 4        | 0.00021   | 0.00091  | 0.0020   |
|                | 5        | 0.00022   | 0.00094  | 0.0021   |
|                | 6        | 0.00024   | 0.00095  | 0.0021   |

|              |          |          |          |         |
|--------------|----------|----------|----------|---------|
|              | 7        | 0.00023  | 0.00096  | 0.0020  |
|              | 均值/%     | 0.00023  | 0.00093  | 0.0020  |
|              | 标准偏差/%   | 0.000011 | 0.000024 | 0.00008 |
|              | 相对标准偏差/% | 4.90     | 2.60     | 3.73    |
| 阜阳市产品质量监督检验所 | 1        | 0.000183 | 0.00104  | 0.00202 |
|              | 2        | 0.000178 | 0.00108  | 0.00193 |
|              | 3        | 0.000195 | 0.00115  | 0.00194 |
|              | 4        | 0.000208 | 0.00107  | 0.00210 |
|              | 5        | 0.000189 | 0.00107  | 0.00204 |
|              | 6        | 0.000193 | 0.00110  | 0.00206 |
|              | 7        | 0.000185 | 0.00107  | 0.00210 |
|              | 均值/%     | 0.000190 | 0.00108  | 0.00203 |
|              | 标准偏差/%   | 0.00001  | 0.00003  | 0.00007 |
|              | 相对标准偏差/% | 5.26     | 2.78     | 3.45    |
| 聊城市产品质量监督检验所 | 1        |          |          |         |
|              | 2        |          |          |         |
|              | 3        |          |          |         |
|              | 4        |          |          |         |
|              | 5        |          |          |         |
|              | 6        |          |          |         |
|              | 7        |          |          |         |
|              | 均值/%     |          |          |         |
|              | 标准偏差/%   |          |          |         |
|              | 相对标准偏差/% |          |          |         |

试验结果表明，采用方法一测定铜及铜合金中铈含量，相对标准偏差在 %～ %之间，各单位结果一致较好，正确度及精密度均能持续满足使用要求。

### 3.2.2 方法一 重复性限、再现性限的计算

将经过离群值检验的数据汇总统计，按照 GB/T 6379.2-2004 的规定计算重复性限和再现性限，结果如表 7-2 和表 8-2 所示。

#### 3.2.2.1 方法一 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 7-2 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 7-2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7-2 方法一 重复性限

|                    |  |  |  |  |  |
|--------------------|--|--|--|--|--|
| 铈的质量分数/%           |  |  |  |  |  |
| 重复性限（ <i>r</i> ）/% |  |  |  |  |  |

#### 3.2.2.2 方法一 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 8-2 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 8-2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8-2 方法一 再现性限

|             |  |  |  |  |  |
|-------------|--|--|--|--|--|
| 铈的质量分数/%    |  |  |  |  |  |
| 再现性限 (R) /% |  |  |  |  |  |

### 3.3 方法二 结晶紫分光光度法

#### 3.3.1 方法二 精密度试验

方法二结晶紫分光光度法由江西铜业股份有限公司等六家单位开展方法精密度验证。按照试验方法对 3 个样品独立进行 7 次测定，测定结果见表 9-2。

表 9-2 方法二 精密度试验

| 实验室           | 次数       | 水平 j/%  |         |        |  |
|---------------|----------|---------|---------|--------|--|
|               |          | 1       | 2       | 3      |  |
| 中铝洛阳铜加工有限公司   | 1        |         |         |        |  |
|               | 2        |         |         |        |  |
|               | 3        |         |         |        |  |
|               | 4        |         |         |        |  |
|               | 5        |         |         |        |  |
|               | 6        |         |         |        |  |
|               | 7        |         |         |        |  |
|               | 均值/%     |         |         |        |  |
|               | 标准偏差/%   |         |         |        |  |
|               | 相对标准偏差/% |         |         |        |  |
| 江西铜业股份有限公司    | 1        | 0.0013  | 0.0099  | 0.049  |  |
|               | 2        | 0.0014  | 0.0098  | 0.050  |  |
|               | 3        | 0.0015  | 0.0097  | 0.051  |  |
|               | 4        | 0.0013  | 0.0099  | 0.052  |  |
|               | 5        | 0.0014  | 0.0098  | 0.053  |  |
|               | 6        | 0.0018  | 0.011   | 0.054  |  |
|               | 7        | 0.0017  | 0.010   | 0.052  |  |
|               | 均值/%     | 0.0015  | 0.010   | 0.052  |  |
|               | 标准偏差/%   | 0.00020 | 0.00044 | 0.0016 |  |
|               | 相对标准偏差/% | 13.46   | 4.44    | 3.08   |  |
| 白银有色西北铜加工有限公司 | 1        |         |         |        |  |
|               | 2        |         |         |        |  |
|               | 3        |         |         |        |  |
|               | 4        |         |         |        |  |
|               | 5        |         |         |        |  |
|               | 6        |         |         |        |  |
|               | 7        |         |         |        |  |
|               | 均值/%     |         |         |        |  |
|               | 相对标准偏差/% |         |         |        |  |
| 山东中金岭南铜业有限责任  | 1        | 0.0018  | 0.0096  | 0.050  |  |
|               | 2        | 0.0019  | 0.0096  | 0.053  |  |

|              |          |          |          |         |  |
|--------------|----------|----------|----------|---------|--|
| 公司           | 3        | 0.0018   | 0.0097   | 0.054   |  |
|              | 4        | 0.0019   | 0.0097   | 0.052   |  |
|              | 5        | 0.0018   | 0.0096   | 0.053   |  |
|              | 6        | 0.0020   | 0.0099   | 0.052   |  |
|              | 7        | 0.0018   | 0.0098   | 0.053   |  |
|              | 均值/%     | 0.0019   | 0.0097   | 0.052   |  |
|              | 标准偏差/%   | 0.000079 | 0.000115 | 0.00127 |  |
|              | 相对标准偏差/% | 4.24     | 1.19     | 2.43    |  |
| 阜阳市产品质量监督检验所 | 1        | 0.00158  | 0.00949  | 0.0517  |  |
|              | 2        | 0.00158  | 0.00954  | 0.0521  |  |
|              | 3        | 0.00157  | 0.00955  | 0.0505  |  |
|              | 4        | 0.00156  | 0.00965  | 0.0526  |  |
|              | 5        | 0.00153  | 0.00968  | 0.0527  |  |
|              | 6        | 0.00155  | 0.00970  | 0.0515  |  |
|              | 7        | 0.00155  | 0.00964  | 0.0518  |  |
|              | 均值/%     | 0.00156  | 0.00961  | 0.0518  |  |
|              | 标准偏差/%   | 0.00002  | 0.0001   | 0.0001  |  |
|              | 相对标准偏差/% | 1.17     | 0.83     | 1.43    |  |
|              |          |          |          |         |  |
| 聊城市产品质量监督检验所 | 1        |          |          |         |  |
|              | 2        |          |          |         |  |
|              | 3        |          |          |         |  |
|              | 4        |          |          |         |  |
|              | 5        |          |          |         |  |
|              | 6        |          |          |         |  |
|              | 7        |          |          |         |  |
|              | 均值/%     |          |          |         |  |
|              | 标准偏差/%   |          |          |         |  |
|              | 相对标准偏差/% |          |          |         |  |
|              |          |          |          |         |  |

试验结果表明，采用方法二测定铜及铜合金中铈含量，相对标准偏差在 %～ %之间，各单位结果一致较好，正确度及精密度均能持续满足使用要求。

### 3.3.2 方法二 重复性限、再现性限的计算

将经过离群值检验的数据汇总统计，按照 GB/T 6379.2-2004 的规定计算重复性限和再现性限，结果如表 7-3 和表 8-3 所示。

#### 3.3.2.1 方法二 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 7-3 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 7-3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7-3 方法二 重复性限

|               |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|
| 质量分数/%        |  |  |  |  |
| 重复性限（ $r$ ）/% |  |  |  |  |

3.3.2.2 方法二 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 8-3 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（ $R$ ）情况不超过 5%。再现性限（ $R$ ）按表 8-3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8-3 方法二 再现性限

|               |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|
| 质量分数/%        |  |  |  |  |
| 再现性限（ $R$ ）/% |  |  |  |  |

3.4 方法三 罗丹明 B 光度法

3.4.1 方法三 精密度试验

方法三罗丹明 B 光度法由江西铜业股份有限公司等六家单位开展方法精密度验证。按照试验方法对 4 个样品独立进行 7 次或 11 次测定，测定结果见表 9-3。

表 9-3 方法三 精密度试验

| 实验室         | 次数       | 水平 $j$ /% |         |         |         |
|-------------|----------|-----------|---------|---------|---------|
|             |          | 1         | 2       | 3       | 4       |
| 中铝洛阳铜加工有限公司 | 1        |           |         |         |         |
|             | 2        |           |         |         |         |
|             | 3        |           |         |         |         |
|             | 4        |           |         |         |         |
|             | 5        |           |         |         |         |
|             | 6        |           |         |         |         |
|             | 7        |           |         |         |         |
|             | 均值/%     |           |         |         |         |
|             | 标准偏差/%   |           |         |         |         |
|             | 相对标准偏差/% |           |         |         |         |
| 江西铜业股份有限公司  | 1        | 0.0015    | 0.0099  | 0.052   | 0.101   |
|             | 2        | 0.0016    | 0.0098  | 0.053   | 0.100   |
|             | 3        | 0.0017    | 0.0099  | 0.052   | 0.099   |
|             | 4        | 0.0016    | 0.0100  | 0.052   | 0.100   |
|             | 5        | 0.0016    | 0.0099  | 0.052   | 0.100   |
|             | 6        | 0.0016    | 0.0099  | 0.052   | 0.100   |
|             | 7        | 0.0015    | 0.0097  | 0.053   | 0.099   |
|             | 8        | 0.0015    | 0.0101  | 0.053   | 0.100   |
|             | 9        | 0.0015    | 0.0099  | 0.053   | 0.099   |
|             | 10       | 0.0016    | 0.0099  | 0.051   | 0.100   |
|             | 11       | 0.0016    | 0.0100  | 0.053   | 0.102   |
|             | 均值/%     | 0.0016    | 0.0099  | 0.052   | 0.10    |
|             | 标准偏差/%   | 0.00006   | 0.00010 | 0.00067 | 0.00089 |
|             | 相对标准偏差/% | 3.75      | 1.01    | 1.29    | 0.89    |
| 白银有色西北      | 1        |           |         |         |         |

|                |          |          |          |         |         |
|----------------|----------|----------|----------|---------|---------|
| 铜加工有限公司        | 2        |          |          |         |         |
|                | 3        |          |          |         |         |
|                | 4        |          |          |         |         |
|                | 5        |          |          |         |         |
|                | 6        |          |          |         |         |
|                | 7        |          |          |         |         |
|                | 均值/%     |          |          |         |         |
|                | 相对标准偏差/% |          |          |         |         |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 1        | 0.0019   | 0.0098   | 0.054   | 0.099   |
|                | 2        | 0.0018   | 0.0098   | 0.053   | 0.098   |
|                | 3        | 0.0017   | 0.0098   | 0.055   | 0.102   |
|                | 4        | 0.0018   | 0.0097   | 0.055   | 0.101   |
|                | 5        | 0.0019   | 0.0096   | 0.054   | 0.099   |
|                | 6        | 0.0018   | 0.0097   | 0.053   | 0.096   |
|                | 7        | 0.0019   | 0.0099   | 0.054   | 0.095   |
|                | 均值/%     | 0.0018   | 0.0098   | 0.054   | 0.099   |
|                | 标准偏差/%   | 0.000076 | 0.000098 | 0.00082 | 0.00251 |
|                | 相对标准偏差/% | 4.13     | 1.00     | 1.51    | 2.54    |
|                |          |          |          |         |         |
| 阜阳市产品质量监督检验所   | 1        | 0.00165  | 0.01002  | 0.0542  | 0.101   |
|                | 2        | 0.00158  | 0.00970  | 0.0544  | 0.102   |
|                | 3        | 0.00160  | 0.00990  | 0.0528  | 0.099   |
|                | 4        | 0.00155  | 0.01014  | 0.0533  | 0.101   |
|                | 5        | 0.00170  | 0.00980  | 0.0526  | 0.098   |
|                | 6        | 0.00162  | 0.01010  | 0.0545  | 0.102   |
|                | 7        | 0.00159  | 0.00994  | 0.0550  | 0.100   |
|                | 均值/%     | 0.00161  | 0.00994  | 0.0538  | 0.100   |
|                | 标准偏差/%   | 0.00005  | 0.0002   | 0.001   | 0.002   |
|                | 相对标准偏差/% | 3.07     | 1.59     | 1.72    | 1.50    |
|                |          |          |          |         |         |
| 聊城市产品质量监督检验所   | 1        |          |          |         |         |
|                | 2        |          |          |         |         |
|                | 3        |          |          |         |         |
|                | 4        |          |          |         |         |
|                | 5        |          |          |         |         |
|                | 6        |          |          |         |         |
|                | 7        |          |          |         |         |
|                | 均值/%     |          |          |         |         |
|                | 标准偏差/%   |          |          |         |         |
|                | 相对标准偏差/% |          |          |         |         |
|                |          |          |          |         |         |

试验结果表明，采用方法三测定铜及铜合金中铈含量，相对标准偏差在 %～ %之间，各单位结果一致较好，正确度及精密度均能持续满足使用要求。

### 3.4.2 方法三 重复性限、再现性限的计算

将经过离群值检验的数据汇总统计，按照 GB/T 6379.2-2004 的规定计算重复性限和再现性限，结果如表 7-4 和表 8-4 所示。

3.4.2.1 方法三 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 7-4 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 7-4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7-4 方法三 重复性限

|               |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|
| 质量分数/%        |  |  |  |  |
| 重复性限（ $r$ ）/% |  |  |  |  |

3.4.2.2 方法三 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 8-4 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 8-4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8-4 方法三 再现性限

|               |  |  |  |  |
|---------------|--|--|--|--|
| 质量分数/%        |  |  |  |  |
| 再现性限（ $R$ ）/% |  |  |  |  |

（五）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

5.1 先进性、创新性

该标准的制定，对铜及铜合金产品的生产、研发和贸易有重要的指导意义，也使 GB/T 5121 系列标准更加完善，增强其实用性和适用范围，发挥国家标准在国内和国际市场上作用，提高我国检测标准水平，具有良好的社会效益。对推动我国铜及铜合金材料的研发、生产和贸易等活动有着重要意义。

5.2 经济效益

新标准的制定和发布将推动铜及铜合金产业的发展，提升产品的质量和竞争力。通过完善铈含量的测定方法，企业可以更加准确地控制产品中的铈含量，从而生产出符合市场需求的高品质铜及铜合金产品。这将有助于提高企业的生产效率和经济效益，增强其在国内外市场的竞争力。

5.3 社会效益

该项目的实施还将促进有色金属标准化体系的优化升级，使 GB/T 5121 系列标准更加完善，提升我国在国际标准化领域的影响力和话语权。通过与国际国外同类型标准相比，本项目结项后有望达到国际先进水平，这将有助于提升我国的国际形象 and 地位，推动我国经济高质量发展。

5.4 生态效益

新标准的实施将有助于推动含铜及铜合金的应用和推广。通过准确测定铜及铜合金中的铈含量，企业可以更好地控制材料的成分和性能，从而生产出更加环保、可持续的铜合金产品。这将有助于减少环境污染和资源浪费，推动绿色发展和可持续发展。

四、与国际标准和国外先进标准技术内容的对比

在铜及铜合金铈含量检测领域，除本标准外，目前国外还有：国际标准 ISO 5956：1986，已被原标准等同采用；欧盟标准 EN 14937 系列，分别采用罗丹明 B 光度法和火焰原子吸收光谱法，测定范围分别为 0.001%~0.10%和 0.02%~2.0%；日本标准 JIS H1072：1999，分别采用罗丹明 B 光度法、火焰原子吸收光谱法和 ICP-OES 法，测定范围分别为 0.001%~0.10%、0.005%~0.5%和 0.01%~0.5%。但这

些方法在检测范围及方法多样性方面均有所不足。

具体来看，ISO 5956: 1986 标准虽然被原标准等同采用，但其发布时间较早，在检测技术的先进性和检测范围的覆盖上已难以满足当前铜及铜合金材料中铈含量检测的多样化需求。欧盟 EN 14937 系列标准中的罗丹明 B 光度法，其测定上限仅为 0.10%，无法满足高含量铈（如本标准所覆盖的 0.10% 至 2.0%）的准确测定；而其火焰原子吸收光谱法虽然测定上限可达 2.0%，但下限为 0.02%，对于接近 0.010% 下限的样品测定可能存在一定的不确定性。日本 JIS H1072: 1999 标准提供了三种方法，其中罗丹明 B 光度法测定范围为 0.001%~0.10%，火焰原子吸收光谱法为 0.005%~0.5%，ICP-OES 法为 0.01%~0.5%，这三种方法的测定上限均未超过 0.5%，无法覆盖本标准所针对的高铈含量范围（0.10% 至 2.0%）。在方法多样性上，虽然国外标准提供了不同原理的检测方法，但在痕量及高含量铈的测定领域，本标准的方法具有独特的优势和针对性，能够填补相关空白。

## 五、以国际标准为基础的起草情况以及是否合规采用国际国外标准、未采用国际标准的原因

本标准方法三修改采用了 ISO 5956: 1986，该国际标准规定了铜合金中铈含量的罗丹明光度测定方法。本标准在采用过程中，增加了精密度章节，对方法的重复性和再现性进行了明确规定，使标准的实用性和可操作性进一步提升。同时，考虑到该方法的检测范围为 0.001%~0.10%，无法满足铜及铜合金中痕量及更高含量铈（0.10% 至 2.0%）的测定需求，因此本标准新的检测方法，同时继续保留方法一和方法二，以覆盖更广泛的检测范围。对于其他国际国外标准，如欧盟 EN 14937 系列和日本 JIS H1072: 1999 标准，经对比分析，其检测范围、方法原理或技术指标均不能完全满足我国铜及铜合金产品对铈含量测定的实际需求。此外，这些国外标准在精密度要求、干扰元素处理等方面与我国的实际生产和检测需求存在差异，直接采用可能导致检测结果的不准确或不适用。因此，在综合考虑检测范围、准确性、适用性及我国产业实际情况后，本标准未采用上述国外标准，而是在借鉴其部分技术思路的基础上，结合我国铜及铜合金材料的特点和检测需求，自主研发了更具针对性和先进性的检测方法，以确保标准的科学性、合理性和实用性。

## 六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

目前，该标准与正在实施的 GB/T 5121 系列标准中的其他 28 个部分配套使用，本部分测定的元素为铈，与其他各部分均无重复和冲突。该系列标准目前尚无其他部分正在制定中，因此本标准与现有标准、制定中标准没有矛盾。

本标准符合现行法律法规的要求，并与其他同类国家标准、国家丁用标准、行业标准无冲突、重叠和不协调之处。

## 七、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

## 八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

## 九、实施国家标准的要求以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

该标准的修订，对铜及铜合金产品的生产、研发和贸易有重要的指导意义，也使 GB/T 5121 系列标准更加完善，增强其实用性和适用范围，发挥国家标准在国内和国际市场上作用，提高我国检测标准水平，具有良好的社会效益。对推动我国铜及铜合金材料的研发、生产和贸易等活动有着重要意义。

本标准建议作为推荐性国家标准发布。

为使标准能更好地发挥作用，提高铜及铜合金生产企业的控制水平，建议针对本标准制订切实可行的贯彻措施，做好宣传培训工作，使各相关单位充分掌握标准中所规定的检测方法，并加强示范推广，让标准在铜及铜合金的生产和使用过程中得以广泛应用。

同时，对标准执行情况进行跟踪调查，及时发现标准执行中的问题，不断修改完善，提升标准水平，提高标准的科学性、合理性、协调性和可操作性。

本标准第二次修订，可以替代现行标准 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》。建议本标准自发布之日起代替 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》，标准发布后6个月实施。

## 十、公平竞争审查

本标准研制过程中，开展了公平竞争审查，经对照，没有发现限制或者变相限制市场准入和退出，没有限制商品要素的自由流动、不影响生产经营成本以及生产经营行为。同时填写了《公平竞争审查》。

## 十一、其他应当说明的事项。

无。

《铜及铜合金化学分析方法 第12部分 铈含量的测定》编制组  
2026年7月3日