



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.1~5121.23—1996

铜及铜合金化学分析方法

Method for chemical analysis of copper and copper alloys

1996-11-04 发布

1997-04-01 实施

国家技术监督局 发布

目 次

前言.....	I
GB/T 5121.1—1996 铜及铜合金化学分析方法 铜量的测定	1
GB/T 5121.2—1996 铜及铜合金化学分析方法 磷量的测定	8
GB/T 5121.3—1996 铜及铜合金化学分析方法 铅量的测定	15
GB/T 5121.4—1996 铜及铜合金化学分析方法 碳硫量的测定	20
GB/T 5121.5—1996 铜及铜合金化学分析方法 镍量的测定	22
GB/T 5121.6—1996 铜及铜合金化学分析方法 铋量的测定	30
GB/T 5121.7—1996 铜及铜合金化学分析方法 砷量的测定	34
GB/T 5121.8—1996 铜及铜合金化学分析方法 氧量的测定	38
GB/T 5121.9—1996 铜及铜合金化学分析方法 铁量的测定	41
GB/T 5121.10—1996 铜及铜合金化学分析方法 锡量的测定	47
GB/T 5121.11—1996 铜及铜合金化学分析方法 锌量的测定	54
GB/T 5121.12—1996 铜及铜合金化学分析方法 铈量的测定	60
GB/T 5121.13—1996 铜及铜合金化学分析方法 铝量的测定	63
GB/T 5121.14—1996 铜及铜合金化学分析方法 锰量的测定	71
GB/T 5121.15—1996 铜及铜合金化学分析方法 钴量的测定	78
GB/T 5121.16—1996 铜及铜合金化学分析方法 铬量的测定	82
GB/T 5121.17—1996 铜及铜合金化学分析方法 铍量的测定	86
GB/T 5121.18—1996 铜及铜合金化学分析方法 镁量的测定	88
GB/T 5121.19—1996 铜及铜合金化学分析方法 银量的测定	92
GB/T 5121.20—1996 铜及铜合金化学分析方法 锆量的测定	95
GB/T 5121.21—1996 铜及铜合金化学分析方法 钛量的测定	98
GB/T 5121.22—1996 铜及铜合金化学分析方法 镉量的测定	100
GB/T 5121.23—1996 铜及铜合金化学分析方法 硅量的测定	103

前 言

本系列标准中《铜量的测定》方法2、《铁量的测定》方法1、《锡量的测定》方法2、《锰量的测定》方法1及《镉量的测定》方法,分别为等效采用ISO 1553:1976《含铜量不低于99.90%的纯铜——电解法测定含铜量》、ISO 1812:1976《铜及铜合金铁量的测定——1,10-二氮杂菲分光光度法》、ISO 3111:1975《铜合金——合金元素锡的测定——滴定法》、ISO 2543:1973《铜及铜合金——锰量的测定——高碘酸钾分光光度法》、ISO 5960:1984《铜合金——镉含量的测定——火焰原子吸收光谱法》。采用说明如下:

- a) 《铜量的测定》方法2:测定范围为大于99.90%~99.98%,ISO 1553:1976为不低于99.9%;
- b) 《铁量的测定》方法1:测定范围为0.0015%~0.50%,ISO 1812:1976为不大于0.4%(m/m);
- c) 《锡量的测定》方法2:测定范围为大于0.50%~10.00%,ISO 3111:1975为0.5%~13%;
- d) 《锰量的测定》方法1:测定范围为0.030%~2.50%,精密度按GB 6379在1993年选择五个水平,由八个实验室共同试验结果确定的。ISO 2543:1973的测定范围为不大于6%(m/m),无精密度的规定;

- e) 《镉量的测定》方法:测定范围为0.50%~1.50%,ISO 5960:1984为0.0005%~2.0%。

本系列标准改变了原标准以铜及铜合金的牌号设立分析方法标准的不合理标准体系结构,建立了以测定元素设分析方法标准的科学的标准体系结构。前者包括铜、黄铜、硅青铜和硅黄铜、锡青铜、白铜、铝青铜、铬青铜、镉青铜、铍青铜化学分析方法9个标准,共测定21个元素,125个分析方法;后者为铜及铜合金化学分析方法23个标准,共测定24个元素,33个分析方法,其体系已与国际标准接轨。

本系列标准的适用范围包括了GB 466—82、GB 5231—85、GB 5232—85、GB 5233—85、GB 5234—85中规定的全部铜及铜合金88个牌号的冶炼、加工产品及其相同牌号的铸造产品化学成分含量的测定。其中铜、铁、锌、铝、锰、锡、镍、碳、硫、铅、铬、铍、钛、氧、磷、硅、砷、锑、铋量的测定方法为修订;《硅量的测定》方法3(重量法)和《钴量的测定》方法,分别为原GB 6520—86、GB 8550—87两个标准中的相应方法经编辑性修改后予以重新确认的方法;银、镁、锆量的测定方法为新制定的方法。

本系列标准中《氧量的测定》方法(脉冲加热惰气熔融红外线吸收法),限于目前大部分生产单位和主要的使用单位缺乏测氧仪器的国情,原YS/T 335—94(即YB 731—70)《电真空器件用无氧铜含氧量金相检验方法》与新标准同时有效,待测氧仪器普及使用后,废弃原氧量的测定标准。

本系列标准生效之日起,代替GB 5121—85、GB 5122—85、GB 6520—86、GB 8002—87、GB 8550—87。同时,原行业标准YS/T 316—94(即YB 55—64)、YS/T 326—94(即YB 598—65)、YS/T 327—94(即YB 599—65)、YS/T 328—94(即YB 600—65)作废。

本系列标准中的附录,除《锰量的测定》、《磷量的测定》、《硅量的测定》的附录A为标准的附录外,其他元素含量测定方法中的附录A均为提示的附录。

本系列标准由中国有色金属工业总公司提出。

本系列标准由洛阳铜加工厂、沈阳有色金属加工厂、中国有色金属工业总公司标准计量研究所负责起草。

本系列标准主要负责起草人:张德来、陈德润、覃彦。

本系列标准的起草单位及起草人如下表所示。

分 标 准	起 草 单 位	起 草 人
铜量的测定	洛阳铜加工厂	夏庆珠、姬德厚
磷量的测定	洛阳铜加工厂	王同玉、夏庆珠
铅量的测定	洛阳铜加工厂	孙玉宝
碳硫量的测定	沈阳有色金属加工厂	关金光
镍量的测定	上海铜管总厂	钱湖平
	浙江省冶金研究院	周寄展、孔水龙、江少娟
铋量的测定	北京有色金属研究总院	王克刚
砷量的测定	沈阳有色金属加工厂	李素凤
氧量的测定	洛阳铜加工厂	张德来
铁量的测定	洛阳铜加工厂	杨代新、唐效苏
锡量的测定	白银有色金属公司西北铜加工厂	李继和、吉春芳
锌量的测定	沈阳有色金属加工厂	王建成、杨海东、羿淑清
锑量的测定	上海铜管总厂	谢景山
铝量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润、高 嵩
锰量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
钴量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
铬量的测定	白银有色金属公司西北铜加工厂	杨岁远
铍量的测定	航天总公司 621 所	黄树茂、姜秀玉
镁量的测定	沈阳有色金属加工厂	李素凤
银量的测定	沈阳有色金属加工厂	杨海东、王建成
锆量的测定	北京矿冶研究总院	周以华
钛量的测定	洛阳铜加工厂	原怀保
镉量的测定	洛阳铜加工厂	邓宛梅
硅量的测定	洛阳铜加工厂	宋顺茂

铜及铜合金化学分析方法 铜量的测定

Copper and copper alloys—Determination of copper content

代替 GB 5121.1—85
GB 5122.1—85
GB 6520.12—86
GB 8002.1—87
GB 8550.1—87

第一篇 方法 1 电解-原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中铜含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中铜含量的测定。测定范围 50.00%~99.00%。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7728—87 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

3 方法提要

试料用硝酸和氢氟酸溶解后,以过氧化氢还原氮的氧化物,加入铅以降低阳极上铂的损失,电解使铜在铂阴极上析出、烘干、称量。电解液中残留的铜量用原子吸收光谱法测定。

4 试剂

4.1 无水乙醇。

4.2 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

4.3 硝酸(1+1)。

4.4 过氧化氢(1+9)。

4.5 氯化铵溶液(0.02 g/L)。

4.6 硝酸铅溶液(10 g/L)。

4.7 铜标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯铜,置于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(4.3),盖上表皿,加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,用水洗涤表皿及杯壁,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。

4.8 铜标准溶液:移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 20 μ g 铜。

5 仪器

5.1 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。

5.2 铂阴极:用直径约 0.2 mm 的铂丝,编织成每平方厘米约 36 μm 筛孔的网,制成网状圆筒形,见图 1。

5.3 铂阳极:螺旋形。见图 2。

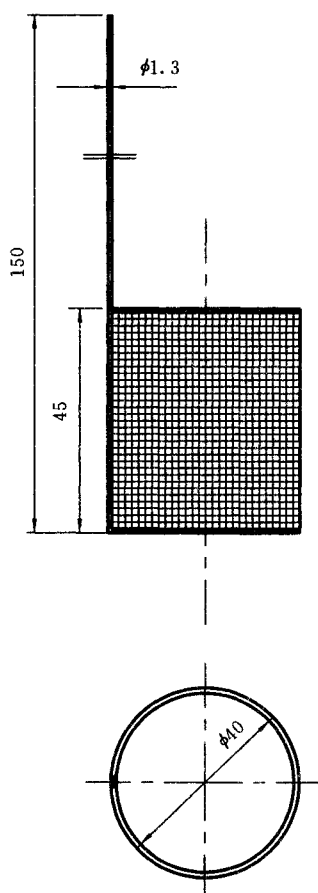


图 1 铂阴极

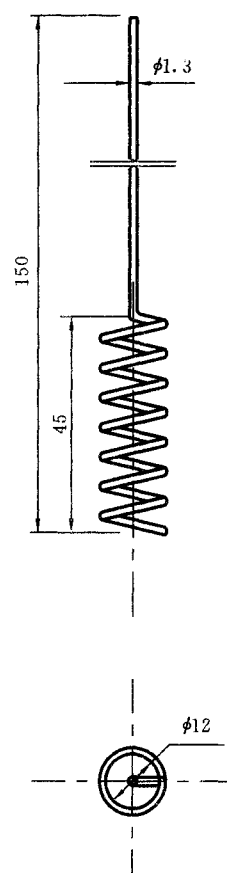


图 2 铂阳极

5.4 原子吸收光谱仪,附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

灵敏度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,铜的特征浓度应不大于 0.042 $\mu\text{g/mL}$ 。

精密性:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零”标准溶液)测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度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 5 段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应不小于 0.7。

仪器工作条件见附录 A(提示的附录)。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 2.000 g 试样,精确至 0.000 1 g。

独立地进行二次测定,取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验(可不进行电解)。

6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于250 mL聚四氟乙烯或聚丙烯烧杯中,加入2 mL氢氟酸、30 mL硝酸,盖上表皿,待反应接近结束,在不高于80℃下加热至试料溶解完全。加入25 mL过氧化氢,3 mL硝酸铅溶液,以氯化铵溶液洗涤表皿和杯壁并稀释体积至约150 mL。

6.3.2 将铂阳极和精确称量过的铂阴极安装在电解器上,使网全部浸没在溶液中,用剖开的聚四氟乙烯或聚丙烯皿盖上烧杯。

6.3.3 在搅拌下用电流密度1.0 A/dm²进行电解。电解至铜的颜色褪去,以水洗涤表皿、杯壁和电极杆,继续电解30 min。如新浸没的电极部分无铜析出,表示已电解完全。

6.3.4 不切断电流,慢慢地提升电极或降低烧杯,立即用二杯水交替淋洗电极,迅速取下铂阴极,并依次浸入二杯无水乙醇中,立即放入105℃的恒温干燥箱中干燥3~5 min,取出置于干燥器中,冷却至室温后称量。

6.3.5 将电解析出铜后的溶液(6.3.4)及第一杯洗涤电极的水(6.3.4)分别移入2个300 mL烧杯中,盖上表皿,蒸发至体积约80 mL,冷却。合并溶液移入200 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。若残铜量大于0.0005 g时,移取25.00 mL溶液(6.3.5),置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.3.6 使用空气-乙炔火焰于原子吸收光谱仪,于波长324.7 nm处,与标准溶液系列同时,以水调零测量试液的吸光度。所测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铜浓度。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取0, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50 mL铜标准溶液,于一组100 mL容量瓶中,分别加入5 mL硝酸,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 在与试料溶液测定相同条件下,测量标准溶液系列的吸光度,减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的吸光度,以铜浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算铜的百分含量:

$$\text{Cu}(\%) = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{m_0} + \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 ——铂阴极与沉积铜的总质量, g;

m_2 ——铂阴极的质量, g;

c ——自工作曲线上查得的铜浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_0 ——电解后残留铜溶液稀释总体积, mL;

V_2 ——分取部分残留铜溶液后稀释体积, mL;

V_1 ——分取部分残留铜溶液的体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果表示至两位小数。

8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于0.15%。

第二篇 方法2 电解-分光光度法

9 范围

本标准规定了铜及加工铜中铜含量的测定。

本标准适用于铜及加工铜中铜含量的测定。测定范围: >99.00%~99.98%。

10 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7729—87 冶金产品化学分析 分光光度法通则

11 方法提要

试料用混合酸溶解,调整溶液体积后,于小电流进行电解。电解终止后,铂阴极用水和无水乙醇洗涤、干燥、冷却后称量。电解后的溶液用分光光度法测得残留的铜量给予补正后,求得铜的总量。

12 试剂

12.1 无水乙醇。

12.2 硝酸(1+1)。

12.3 氨水(1+1)。

12.4 混合酸:7 单位体积硝酸(ρ 1.42 g/mL)、10 单位体积硫酸(ρ 1.84 g/mL)与 25 单位体积水混匀、冷却。

12.5 混合酸:取 42 mL 混合酸(12.4)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

12.6 柠檬酸铵溶液:(500 g/L)。

12.7 双环己酮草酰二脒(BCO)(1 g/L):称取 BCO 0.5 g 于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙醇、200 mL 温水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度、混匀。

12.8 铜标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯铜置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(12.2),低温加热至溶解完全,煮沸除去氮的氧化物,以水洗涤表皿及杯壁,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铜。

12.9 铜标准溶液:移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μ g 铜。

12.10 中性红乙醇溶液:(1 g/L)。

13 仪器

13.1 备有自动搅拌装置和精密电流表、电压表的电解器。

13.2 电热恒温干燥箱。

13.3 铂阴极:用直径约 0.2 mm 的铂丝,编织成每平方厘米约 36 μ m 筛孔的网,制成网状圆筒形。见方法 1 中的图 1。

13.4 铂阳极:螺旋形。见方法 1 中的图 2。

13.5 分光光度计。

14 试样

试样如已氧化,应称取需要量的试样置于烧杯中,加入 100 mL 冰乙酸(1+4),加热煮沸 2~3 min,弃去溶液,试样以水冲至无酸味,以无水乙醇洗涤二次,取出,待无水乙醇挥发后立即置于 105℃左右的电热恒温干燥箱中干燥 3~5 min,取出,置于干燥器中待用。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 5.005~5.007 g 试样,精确至 0.000 1 g。

独立地进行二次测定,取其平均值。

15.2 测定

15.2.1 称取试样后,再放上铂阴极,称取试料与铂阴极的总量。取出铂阴极,放入干燥器中,将试料(15.1)置入 250 mL 高型烧杯中,盖上表皿,沿杯口缓慢加入 42 mL 混合酸(12.4)冷溶至反应近乎停止。

15.2.2 将烧杯(15.2.1)于 80~90℃ 下加热至试料完全溶解,继续加热 1.5~2 h 以驱除氮的氧化物,取下稍冷,以水洗涤杯壁及表皿并稀释溶液体积约为 150 mL,放入磁力搅拌棒,将烧杯置于电解仪托盘上,开动搅拌装置,将溶液搅拌均匀后停止搅拌。

15.2.3 将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入溶液中,使铂电极靠近烧杯底部,以两块半片表皿盖好高型烧杯。

15.2.4 在阴极表面约为 0.6 A/dm² 的电流密度下进行电解至溶液呈无色(约 17 h),用水洗涤两块半片表皿、杯壁及电极杆,降低电流密度至 0.3 A/dm² 继续电解至新被水浸没的电极杆不再沉积出铜时为止。

15.2.5 不切断电源,迅速取下高型烧杯并换以加一盛有约 180 mL 水的高型烧杯,继续电解 15 min。

15.2.6 立即提取出铂阴极并浸入另一盛满水的 250 mL 烧杯中,上下移动 3 次,关闭电源,取下电极,放入盛有无水乙醇的烧杯中,取出后立即放入 105℃ 电热恒温干燥箱中干燥 3~5 min,取出并置于干燥器中冷却至室温。

15.2.7 以原天平称量电解沉积后的铂阴极。

15.2.8 按下法测定电解后溶液中的残留铜量。

15.2.8.1 空白试验

移取与试料溶液相同量的混合酸(12.4)于 50 mL 容量瓶中,随同试料作空白试验。

15.2.8.2 将电解后的电解液和电解 15 min 的一杯水,置于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

15.2.8.3 移取 10.00~20.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 柠檬酸铵溶液,以水稀至约 25 mL,加入 2~3 滴中性红溶液,用氨水溶液中和至红色褪去并过量 1.0 mL。加入 8.0 mL 双环己酮草酰二脲溶液,以水稀释至刻度,混匀,静置 20 min。

15.2.8.4 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以随同试料的空白溶液为参比,于分光光度计波长 600 nm 处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的铜量。

15.2.9 工作曲线的绘制

15.2.9.1 移取 20.0 mL 混合酸(12.5)6 份,置于一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 铜标准溶液,以下按 15.2.8.3 条中“加入柠檬酸铵溶液”起进行。

15.2.9.2 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 600 nm 处测量吸光度,以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的表述

按式(2)计算铜的百分含量:

$$\text{Cu}(\%) = \left[1 - \frac{m_1 - m_2}{m_0} + \frac{m_s \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——试料与铂阴极的总质量, g;

m_2 ——电解后铂阴极与沉积铜的总质量, g;

m_3 ——自工作曲线上查得的铜量, μg ;

V_0 ——电解后残留铜溶液稀释的总体积, mL ;

V_1 ——分取残留铜溶液的体积, mL ;

m_0 ——试料的质量, g 。

所得结果表示至两位小数。

17 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于 0.02%。

附 录 A
(提示的附录)
仪器工作条件

使用 WFZ-1D 型原子吸收分光光度计测量铜的工作条件如表 A1。

表 A1

波 长 nm	灯 电 流 mA	光 谱 通 带 nm	观 测 高 度 mm	空 气 流 量 L/min	乙 炔 流 量 L/min
324.7	3	0.2	10	7.1	1.7

铜及铜合金化学分析方法 磷量的测定

Copper and copper alloys—Determination of phosphorus content

代替 GB 5121.2—85
GB 5122.9—85
GB 6520.7—86
GB 8002.3—87
GB 8002.10—87
GB 8550.12—87

第一篇 方法1 钼蓝分光光度法测定磷量

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中磷含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中除锡青铜磷含量以外的磷含量的测定。测定范围：0.000 2%~0.12%。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7729—87 冶金产品化学分析 分光光度法通则

3 方法提要

试料用混合酸或硝酸溶解，在硝酸介质中，磷与钼酸铵生成磷钼杂多酸。用正丁醇-三氯甲烷萃取，以氯化亚锡还原磷钼杂多酸为钼蓝。于分光光度计波长 630 nm 处测量吸光度。

4 试剂

- 4.1 硼酸。
- 4.2 正丁醇(ρ 0.81 g/mL)。
- 4.3 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)，优级纯。
- 4.4 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.5 过氧化氢(30%)。
- 4.6 硝酸(1+1)。
- 4.7 硝酸(1.1 mol/L)：74 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)加水至 1 000 mL。
- 4.8 硫酸(1+19)。
- 4.9 高锰酸钾溶液(20 g/L)。
- 4.10 亚硝酸钠溶液(100 g/L)。
- 4.11 钼酸铵溶液(50 g/L)：称取 50 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 800 mL 热水中，冷却。加水至 1 000 mL，过滤后使用。
- 4.12 混合酸：560 mL 水中，加入 320 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)、120 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)混匀。

4.13 萃取剂:1单位体积正丁醇和3单位体积三氯甲烷混匀。

4.14 氯化亚锡溶液(20 g/L):称取2 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于150 mL 烧杯中,加入12 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却。用水稀释至100 mL。用时现配。

4.15 磷标准贮存溶液:称取0.439 4 g 磷酸二氢钾于烧杯中,加入100 mL 硝酸(1+5),搅拌使其溶解,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含0.1 mg 磷。

4.16 磷标准溶液:移取10.00 mL 磷标准贮存溶液于200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含5 μg 磷。

5 仪器

分光光度计。

6 分析步骤

6.1 试料

按表1称取试样,精确至0.000 1 g。

表 1

磷含量, %	试料量, g	溶料酸量, mL	稀释体积, mL	分取试液体积, mL
0.000 20~0.001 0	2.000	20		全量
>0.001 0~0.005 0	0.500	10		全量
>0.005 0~0.025	0.500	10	50	10.00
>0.025~0.060	0.400	10	100	10.00
>0.060~0.12	0.200	10	100	10.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 试料的溶解。

6.3.1.1 将试料(6.1)置于150 mL 烧杯中,按表1加入混合酸,盖上表皿,加热使其完全溶解,加入3滴过氧化氢,煮沸1 min,用水洗涤表皿,于低温处蒸发至溶液呈粘稠状(此时烧杯内容物应能流动)。

6.3.1.2 铬青铜:将试料(6.1)置于150 mL 聚四氟乙烯杯中,加入10 mL 混合酸于低温处加热使其溶解;加入5滴氢氟酸、3 mL 高氯酸低温蒸发至近干(冷却后呈固体)。

6.3.1.3 白铜:将试料(6.1)置于150 mL 烧杯中,加入10 mL 硝酸(4.6)盖上表皿,加热使其溶解,煮沸除尽氮的氧化物。滴加高锰酸钾溶液至溶液呈红色,并过量2滴,煮沸1 min,滴加亚硝酸钠溶液至高锰酸钾颜色褪去,并过量1滴,用水洗涤表皿,于低温处蒸发至溶液呈粘稠状(此时烧杯内容物应能流动),冷却。

6.3.2 溶解盐类

6.3.2.1 加入10 mL 硝酸(4.7)加热使盐类溶解,冷却。将溶液直接或按表1用硝酸(4.7)稀释体积,分取试液置于125 mL 分液漏斗中,用15 mL 硝酸(4.7)分次洗涤烧杯或补加15 mL 硝酸(4.7)并入主液。

6.3.2.2 铬青铜:加入10 mL 硝酸(4.7),5滴亚硝酸钠溶液,盖上表皿,加热煮沸1 min,取下稍冷,加入5滴氢氟酸,混匀。加入1 g 硼酸,混匀。将溶液直接或按表1用硝酸(4.7)稀释体积,分取试液置于

125 mL 分液漏斗中,用 15 mL 硝酸(4.7)分次洗涤烧杯或补加 15 mL 硝酸(4.7),并入主液。

6.3.2.3 硅青铜、硅黄铜:加入 10 mL 硝酸(4.7)、5 滴氢氟酸,加热使盐类溶解,取下稍冷,加入 1 g 硼酸,混匀。将溶液直接或按表 1 用硝酸(4.7)稀释体积,分取试液置于 125 mL 分液漏斗中,用 15 mL 硝酸(4.7)分次洗涤烧杯或补加 15 mL 硝酸(4.7)并入主液。

6.3.3 萃取

6.3.3.1 加入 5 mL 钼酸铵溶液,混匀,静置 5 min。加入 2 mL 正丁醇,振荡分液漏斗使其溶于水相加入 10 mL 萃取剂,振荡 30 s。静置分层后,将有机相移入另一个分液漏斗中。向水相中再加入 5 mL 萃取剂,振荡 30 s,静置分层后,将有机相合并,弃去水相。

6.3.3.2 向有机相中加入 5 mL 硫酸,振荡 30 s,静置分层后,将有机相移入 25 mL 干燥的容量瓶中,用正丁醇稀释至刻度,加入 3 滴氯化亚锡溶液,混匀。

6.3.4 测量

将部分溶液移入干燥的 2 cm 吸收皿中,以随同试料的空白溶液为参比,于分光光度计波长 630 nm 处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的磷量。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0, 0.80, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 磷标准溶液,置于一组 125 mL 分液漏斗中,加入 25 mL 硝酸(4.7),以下按 6.3.3 条进行。

6.4.2 将部分溶液移入干燥的 2 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 630 nm 处,测量其吸光度,以磷量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算磷的百分含量:

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

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的磷量, μg ;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果表示至两位小数。若磷含量小于 0.10% 时,表示至 3 位小数;小于 0.010% 时,表示至 4 位小数;小于 0.001 0% 时,表示至 5 位小数。

8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 %

磷 含 量	允 许 差
0.000 20~0.000 40	0.000 10
>0.000 40~0.001 0	0.000 20
>0.001 0~0.002 0	0.003
>0.002 0~0.005 0	0.000 8
>0.005 0~0.010	0.001 2

表 2(完)

%

磷 含 量	允 许 差
>0.010~0.025	0.003
>0.025~0.060	0.004
>0.060~0.12	0.01

第二篇 方法 2 钒钼黄分光光度法测定磷量

9 范围

本标准规定了铜及铜合金中磷含量的测定方法。

本标准适用于锡青铜中磷含量的测定。测定范围:0.010%~0.50%。

10 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 7729—87 冶金产品化学分析 分光光度法通则

GB 6379—86 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

11 方法提要

试料用混合酸溶解,在硝酸介质中,磷与钒酸铵及钼酸铵生成磷钼钒杂多酸黄色络合物,于分光光度计波长 430 nm 处测量其吸光度。

12 试剂

12.1 纯铜(磷含量不大于 0.000 2%)。

12.2 混合酸:于 560 mL 水中,加入 320 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)及 120 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL),混匀。

12.3 过氧化氢(1+9)

12.4 钒酸铵溶液(2.5 g/L):称取 2.5 g 偏钒酸铵,溶于 500 mL 热水中,溶解完全后,冷却。在不断搅拌下缓缓加入 20 mL 硝酸(1+1),以水稀释至 1 000 mL,混匀。

12.5 钼酸铵溶液(100 g/L):称取 100 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 800 mL 热水中,冷却。用水稀释至 1 000 mL,混匀,过滤。贮存于塑料瓶中。

12.6 磷标准溶液:称取 0.439 4 g 磷酸二氢钾置于烧杯中,加入 100 mL 硝酸(1+5),搅拌使其溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 含 0.1 mg 磷。

13 仪器

分光光度计。

14 分析步骤

14.1 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3

磷含量, %	试料量, g	混合酸量, mL	稀释体积, mL	分取试液体积, mL	补加混合酸量, mL
0.010~0.040	2.000	30	50	25.00	0
>0.040~0.080	1.000	22	50	25.00	0
>0.080~0.40	0.500	20	50	10.00	4.0
>0.40~0.50	0.500	20	100	10.00	6.0

独立地进行二次测定,取其平均值。

14.2 空白试验

按表 3 称取与试料相同量的纯铜,随同试料做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 将试料(14.1)置于 150 mL 烧杯中,按表 3 加入混合酸,盖上表皿,低温加热至溶解完全,取下以少量水洗涤表皿及杯壁,加入 1 mL 过氧化氢,混匀。盖上表皿加热微沸 3~4 min,取下冷却至室温。

14.3.2 按表 3 用水稀释体积,混匀。

当磷量不大于 0.08% 时,用干燥的移液管,移取 25 mL 试液置于 50 mL 容量瓶中以此作为显色溶液,原试液为补偿溶液。

当磷量大于 0.08% 时:移取 10.00 mL 试液两份,分别置于 50 mL 容量瓶中,按表 3 各补加混合酸。

14.3.3 向显色和补偿溶液中同时加入 5.0 mL 钒酸铵溶液。

14.3.4 向显色溶液中加入 10 mL 钼酸铵溶液,用水稀释至刻度,混匀。放置 15 min。补偿溶液用水稀释至刻度,混匀。

14.3.5 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以补偿溶液为参比,于分光光度计波长 430 nm 处测量吸光度。

14.3.6 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磷量。

14.4 工作曲线的绘制

14.4.1 称取 1.000 g 纯铜 6 份,置于一组 150 mL 烧杯中,依次加入 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 mL 磷标准溶液,加入 15 mL 混合酸,盖上表皿,低温加热至溶解完全,取下以少量水洗涤表皿及杯壁,加入 1 mL 过氧化氢,混匀。盖上表皿加热微沸 3~4 min,取下冷却至室温。

14.4.2 加入 5.0 mL 钒酸铵溶液、10 mL 钼酸铵溶液,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。放置 15 min。

14.4.3 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以补偿溶液为参比,于分光光度计波长 430 nm 处,测量吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

15 分析结果的表述

按式(2)计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{m_i \cdot V_0 \times 10^{-3}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_i ——自工作曲线上查得的磷量,mg;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果表示至两位小数;若磷含量小于 0.10% 时,表示至 3 位小数。

16 精密度

本标准的精密度是在 1993 年选择 8 个水平,由 8 个试验室共同试验结果(见附录 A)确定的。精密度见表 4。

表 4

%

水平范围 m	重复性 r	再现性 R
0.010~0.50	$r=0.003\ 69+0.026\ 73m$	$R=0.005\ 67+0.038\ 15\ m$

如果两个独立测试结果间的差值超过表中所列精密度函数式计算出的重复性和再现性数值,则认为两个结果是可疑值。