

## 铜及铜合金化学分析方法 硅量的测定

Copper and copper alloys—Determination of silicon content

代替 GB 5122.16 85  
GB 6520.14 86  
GB 8002.12 87  
GB 8550.20 87  
GB 8550.21 87

## 第一篇 方法 1 萃取钼蓝分光光度法测定硅量

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围:0.001 0%~0.025%。

## 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 7729—87 冶金产品化学分析 分光光度法通则

## 3 方法提要

试料用盐酸、硝酸和氢氟酸溶解,在微酸性溶液中硅与钼酸铵形成硅钼酸。于硝酸溶液中用 MIBK 萃取,用氯化亚锡还原硅钼酸为钼蓝。于分光光度计波长 740 nm 处测量吸光度。

## 4 试剂

本方法所用水均为二次去离子水。试剂均贮存于聚乙烯瓶中。

4.1 尿素。

4.2 无水乙醇。

4.3 混合酸:于 60 mL 水中加入 30 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL,高纯)、10 mL 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL,高纯)。

4.4 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL),优级纯。

4.5 硼酸溶液(50 g/L)。

4.6 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(100 g/L),高纯。

4.7 柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )溶液(500 g/L)。

4.8 硝酸(1+3),高纯。

4.9 4-甲基-戊酮-2。

4.10 盐酸(1+9),高纯。

4.11 氯化亚锡溶液(10 g/L):称取 1 g 氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),加入 20 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL,高纯),加热使其溶解,冷却,用水稀释至 100 mL。用时现配。

4.12 硅标准贮存溶液:称取 0.427 9 g 预先经 1 000 °C 灼烧并于干燥器中冷却至室温的二氧化硅

(99.99%),置于预先加入3g无水碳酸钠的铂坩埚中,覆盖1~2g无水碳酸钠,先于低温处加热,再于950℃熔融至透明并继续3min,用水浸出于聚乙烯烧杯中,移入1000mL容量瓶中,用水洗净烧杯并稀释至刻度,混匀。移取10.00mL溶液置于100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含20μg硅。

4.13 硅标准溶液:移取10.00mL硅标准贮存溶液置于100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含2μg硅。

## 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0.0001g。

表1

硅含量, %	试料, g	混合酸量, mL
0.0010~0.0050	1.000	13.0
>0.0050~0.025	2.500	6.5

独立地进行两次测定,取其平均值。

### 6.2 空白试验

加入5.0mL混合酸随同试料做空白试验。

### 6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于100mL聚乙烯瓶中,按表1加入混合酸,拧紧瓶盖,于水浴中加热溶解,取下,在不高于60℃加入10滴氢氟酸,约1g尿素,混匀,加入30mL硼酸溶液,移入50mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯瓶中。

6.3.2 移取10.00mL溶液(6.3.1)置于100mL聚乙烯烧杯中,加入20mL水,3mL钼酸铵溶液,在20℃~35℃放置30min。加入7mL柠檬酸溶液,放置3min。

6.3.3 移取溶液(6.3.2)于125mL分液漏斗中。用10mL硝酸分次洗涤烧杯,洗液并入主液中。加入10.00mL 4-甲基-戊酮-2,振荡1min,静置分层,弃去水相。加入10mL盐酸,振荡15s,静置分层,弃去水相。加入10mL氯化亚锡溶液,振荡10次,静置分层,弃去水相。有机相加入1.00mL无水乙醇,混匀。

6.3.4 将部分溶液移入干燥的1cm吸收皿中,以4-甲基-戊酮-2为参比,于分光光度计波长740nm处测量吸光度。

6.3.5 减去随同试料的空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

### 6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 称取2.000g纯铜(硅含量小于0.0005%)置于100mL聚乙烯瓶中,加入26.0mL混合酸,拧紧瓶盖,于水浴中加热溶解。加入20滴氢氟酸,约2g尿素,摇动使氧化氮分解。加入60mL硼酸溶液,移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯瓶中。

6.4.2 移取10.00mL溶液(6.4.1)6份置于一组聚乙烯烧杯中,分别加入0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00mL硅标准溶液,加水至体积30mL。加入3mL钼酸铵溶液,在20℃~35℃下,加入7mL柠檬酸溶液,放置3min。以下按6.3.3~6.3.4条进行。

6.4.3 减去补偿溶液的吸光度,以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 7 分析结果的表述

按式(1)计算硅的百分含量:

$$\text{Si}(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-5}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $m_1$ ——自工作曲线上查得的硅量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——试液的总体积, 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 3 位小数。若锡含量小于 0.010% 时, 表示至 4 位小数。

## 8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2

%

硅 含 量	允 许 差
0.001 0~0.003 0	0.000 5
>0.003 0~0.008 0	0.001 0
>0.008 0~0.015	0.002 0
>0.015~0.025	0.005

## 第二篇 方法 2 钼蓝分光光度法测定硅量

### 9 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围: >0.025%~0.40%。

### 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

### 11 方法提要

试料用硝酸和氢氟酸溶解, 加尿素破坏氮的氧化物, 硼酸络合过量氟离子。于微酸性溶液中, 硅酸与钼酸铵形成硅钼酸, 提高酸度后, 用硫脲还原为钼蓝, 于分光光度计波长 810 nm 处测量吸光度。

### 12 试剂

12.1 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL), 优级纯。

12.2 硝酸(1+1)。

12.3 尿素溶液(100 g/L), 贮存于聚乙烯瓶中。

12.4 硼酸溶液(50 g/L), 贮存于聚乙烯瓶中。

- 12.5 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L),贮存于聚乙烯瓶中。
- 12.6 硫酸(2+7)。
- 12.7 硫脲溶液(100 g/L)。
- 12.8 高锰酸钾溶液(50 g/L)。
- 12.9 亚硝酸钠溶液(100 g/L)。
- 12.10 硅标准贮存溶液:称取 0.427 9 g 预先经 1 000℃灼烧并置于干燥器中冷却至室温的二氧化硅(含量为 99.99%),置于预先加入 3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,覆盖 1~2 g 无水碳酸钠,先于低温处加热,再于 950℃熔融至透明,继续 3 min。用水浸出于聚乙烯烧杯中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水洗净烧杯并稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 200  $\mu\text{g}$  硅。
- 12.11 硅标准溶液:移取 10.00 mL 硅标准贮存溶液,置于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 10  $\mu\text{g}$  硅。

### 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

硅 含 量,%	试 料 量,g
>0.025~0.10	0.400
>0.10~0.20	0.200
>0.20~0.40	0.100

独立地进行二次测定,取其平均值。

#### 14.2 空白试验

称取与试料相同量的纯铜(硅含量不大于 0.000 5%),随同试料做空白试验。

#### 14.3 测量

14.3.1 将试料(14.1)置于 200 mL 聚乙烯烧杯中,加入 5 滴氢氟酸,12 mL 硝酸,于温水浴中使其溶解。(如分析含铬试样,滴加高锰酸钾溶液至溶液红色,并过量 20 滴,置于沸水浴中加热 10~15 min,滴加亚硝酸钠溶液使褐色沉淀溶解)。加入 10 mL 尿素溶液,摇动使氧化氮分解,加入 30 mL 硼酸溶液,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯烧杯中。

14.3.2 移取 10.00 mL 溶液(14.3.1)置于 200 mL 聚乙烯烧杯中,加入 25 mL 水,5 mL 钼酸铵溶液,摇匀,于 20~35℃放置 15 min。加入 20 mL 硫酸,立即边摇动边加入 20 mL 硫脲溶液,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min。

14.3.3 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 810 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

#### 14.4 工作曲线的绘制

14.4.1 称取 0.400 g 纯铜(硅含量不大于 0.000 5%),置于 200 mL 聚乙烯烧杯中,以下按 14.3.1 条(从“加入 5 滴氢氟酸”起)进行。

14.4.2 移取 10.00 mL 溶液(14.4.1)6 份,置于一组 200 mL 聚乙烯烧杯中,分别加入 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 硅标准溶液,加水至 35 mL。以下按 14.3.1 条(从“加入 5 mL 钼酸铵溶液”起)进

行。

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 810 nm 处测量吸光度,以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

### 15 分析结果的表述

按式(2)计算硅的百分含量:

$$\text{Si}(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $m_1$ ——自工作曲线上查得的硅量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——试液的总体积, 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 2 位小数。若硅含量小于 0.10% 时,表示至 3 位小数。

### 16 允许差

实验室内分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4 %

硅 含 量	允 许 差
>0.025~0.050	0.007
>0.050~0.10	0.012
>0.10~0.20	0.02
>0.20~0.40	0.03

## 第三篇 方法 3 重量法测定硅量

### 17 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围: >0.40%~5.00%。

### 18 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

### 19 方法提要

试料用混和酸溶解,酸不溶物用无水碳酸钠熔融、加盐酸反复蒸干使硅酸脱水,过滤,灼烧成二氧化硅。用硫酸及氢氟酸处理,使硅生成四氟化硅挥发除去,由除硅前后的质量差计算硅的百分含量。

### 20 试剂

20.1 无水碳酸钠。

- 20.2 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。  
 20.3 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL)。  
 20.4 盐酸(5+95)。  
 20.5 硫酸(1+1)。  
 20.6 混合酸:1单位体积硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)与2单位体积盐酸(20.2)混匀。

## 21 分析步骤

### 21.1 试料

按表5称取试样,精确至0.0001 g。

表5

硅含量, %	试料量, g	加水量, mL	加混合酸量, mL
>0.40~2.00	3.000	25	25
>2.00~5.00	1.000	15	15

独立地进行两次测定,取其平均值。

### 21.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 21.3 测定

21.3.1 将试料(21.1)置于200 mL烧杯中,按表5加入水及混合酸,于室温下使试料完全溶解,如作用缓慢可稍微加热。

21.3.2 用中速定量滤纸加少量定量滤纸浆过滤,滤液收集于300 mL烧杯中,以热盐酸(20.4)洗净烧杯并洗涤至沉淀无铜离子的颜色,再洗涤5次。保留滤纸,如有黑色不溶物时,应按附录A进行处理。

21.3.3 将盛滤液的烧杯边沿挂上玻璃钩,盖上表皿,于低温处蒸发至干,冷却。加入10 mL盐酸(20.2),蒸发至干,再加入10 mL盐酸(20.2)蒸发至干。加入10 mL盐酸(20.2),放置3~5 min,以水洗涤表皿和杯壁,加入70~80 mL热水,搅拌使盐类溶解。

21.3.4 立即用21.3.2条保留的滤纸及纸浆过滤,用擦棒将粘附在杯壁上的沉淀仔细擦下,以热盐酸(20.4)洗净烧杯,并洗涤至沉淀无铜离子的颜色,再洗涤5次,再以热水洗涤3次。保留沉淀。

21.3.5 将滤液及洗液移入原烧杯中,以下按21.3.3~21.3.4条进行,过滤时使用中速定量滤纸加少量定量滤纸浆。

21.3.6 将两次所得的沉淀连同滤纸及纸浆置于铂坩埚中,灰化,置于500~600℃的高温炉中,继续升温至1000~1050℃,灼烧30 min。取出稍冷,置于干燥器中,冷至室温后称量,并重复灼烧至恒量。

21.3.7 沿铂坩埚内壁加几滴水,3滴硫酸、2~4 mL氢氟酸,小心地加热至硫酸烟冒尽。将铂坩埚置于1000~1050℃的高温炉中灼烧25 min,取出稍冷,置于干燥器中,冷至室温后称量,并重复灼烧至恒量。

## 22 分析结果的表述

按式(3)计算硅的百分含量:

$$\text{Si}(\%) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674}{m_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $m_1$ ——氢氟酸处理前铂坩埚与沉淀的质量, g;

$m_2$ ——氢氟酸处理后铂坩埚与残渣的质量, g;

$m_3$ ——氢氟酸处理前铂坩埚与试料空白沉淀的质量, g;

$m_1$ ——氢氟酸处理后铂坩埚与试料空白残渣的质量, g;

$m_0$ ——试料的质量, g;

0.467 4——二氧化硅换算为硅的换算因数。

所得结果表示至两位小数。

### 23 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 6 所列允许差。

表 6

%

硅 含 量	允 许 差
>0.40~2.00	0.05
>2.00~5.00	0.10

附录 A

(标准的附录)

酸不溶物的处理方法

- A1 将分析步骤 21.3.2 条中所得黑色酸不溶物连同滤纸及纸浆置于坩埚中,灰化,于 800~900℃ 的高温炉中灼烧至炭完全除去,取出冷却。
- A2 将酸不溶物移入干燥的并预先加入 0.5 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,再加入 1.5 g 无水碳酸钠。将铂坩埚置于 700~800℃ 的高温炉中,继续升温至 950~1 000℃ 熔融 10 min,取出冷却。
- A3 熔融物用 20 mL 热水浸出于 200 mL 烧杯中,取出铂坩埚,在摇动下向烧杯中缓缓加入 10 mL 盐酸(20.2),沿铂坩埚内壁滴加少量盐酸(20.2),加热使残留物完全溶解,合并入主液中,煮沸使盐类完全溶解,将此溶液与分析步骤 21.3.2 条所得滤液合并,以下按分析步骤 21.3.3 条进行。
- A4 用中速定量滤纸加少量定量滤纸浆过滤,用擦棒将粘附在杯壁的沉淀仔细擦下,以热盐酸(20.4)洗净烧杯,并洗涤沉淀至无铜离子的颜色,再洗涤 5 次,再以热水洗涤 3 次。保留沉淀。
- A5 将滤液及洗液移入原烧杯中,以下按 21.3.3~21.3.4 条进行,过滤时使用中速定量滤纸加少量定量滤纸纸浆,以下再按 21.3.6~21.3.7 条进行。
-