

铜及铜合金化学分析方法 砷量的测定

代替 GB 5121.7—85
GB 5122.14—85
GB 6520.8—86
GB 8550.15—87

Copper and copper alloys—Determination of arsenic content

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中砷含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中砷含量的测定。测定范围：0.001 0%~0.10%。

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

试料用混合酸或硝酸溶解。用次溴酸钠或高锰酸钾将砷(Ⅲ)氧化为砷(V)，使其与钼酸盐生成砷钼杂多酸，用正丁醇-乙酸乙酯混合液萃取，以氯化亚锡还原为钼蓝，于分光光度计波长 730 nm 处测量其吸光度。大量硅的干扰，加盐酸蒸干使硅酸脱水并过滤除去，铁量高时，在空白溶液中加入相应量的铁抵消其影响。铜及铜合金中共存的其他元素均不干扰测定。

4 试剂

4.1 正丁醇。

4.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.3 混合酸：2 单位体积硝酸(1+1)与 1 单位体积盐酸(1+1)混合。

4.4 硝酸(1+1)。

4.5 盐酸(1+1)。

4.6 硝酸[$c(\text{HNO}_3)=1.8 \text{ mol/L}$]。

4.7 硝酸[$c(\text{HNO}_3)=0.9 \text{ mol/L}$]。

4.8 盐酸[$c(\text{HCl})=1.8 \text{ mol/L}$]。

4.9 盐酸[$c(\text{HCl})=0.9 \text{ mol/L}$]。

4.10 次溴酸钠溶液：50 mL 饱和溴水与 100 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)混合。

4.11 钼酸铵溶液(50 g/L)：称取 5 g 钼酸铵[$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]置于 150 mL 烧杯中，加入 90 mL 水，加热溶解、冷却。用水稀释至 100 mL，混匀。

4.12 正丁醇-三氯甲烷混合液：1 单位体积正丁醇与 3 单位体积三氯甲烷混合。

4.13 正丁醇-乙酸乙酯混合液：正丁醇与乙酸乙酯等体积混合。

4.14 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

4.15 氯化亚锡溶液(10 g/L):称取 1.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 20 mL 盐酸(4.5),加热溶解、冷却。用水稀释至 100 mL,混匀。当天配制。

4.16 铁溶液:称取 0.200 0 g 纯铁(砷含量小于 0.001%),加入 10 mL 盐酸(4.5),滴加 2~3 mL 过氧化氢(30%)微热溶解完全,煮沸除去过量的过氧化氢,冷却。移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铁。

4.17 砷标准贮存溶液:称取 0.132 0 g 预先经 100~110 C 烘 2 h 置于干燥器中冷却至室温的基准三氧化二砷,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L),加热溶解、冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至 200~300 mL,加入 2 滴酚酞乙醇溶液(10 g/L),用硝酸(4.4)中和至溶液由红色变为无色并过量 10 mL,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 砷。

4.18 砷标准溶液:移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 砷。

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

砷含量, %	试料量, g	试液总体积, mL	分取试液体积, mL
0.001 0~0.004 0	0.500	—	全量
>0.004 0~0.015	0.300	—	全量
>0.015~0.040	0.100	—	全量
>0.040~0.10	0.400	100	10.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.2 空白试验

6.2.1 随同试料做空白试验。

6.2.2 分析硅青铜时,移取铁溶液,使其铁量与试料量中铁量相近。随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 混合酸,加热溶解并蒸发至 2~3 mL,冷却。加入 10 mL 盐酸(4.8),溶解盐类。

6.3.1.1 砷含量不大于 0.04% 时,将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 盐酸(4.9)分次洗涤烧杯,洗液并入主液中,加入 2 mL 次溴酸钠溶液,混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.1.2 砷含量大于 0.04% 时,用盐酸(4.8)将溶液(6.3.1)移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。按表 1 移取试液于 125 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 盐酸(4.9),2 mL 次溴酸钠溶液,混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.2 分析硅青铜时,将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 混合酸,加热溶解并蒸发至干,冷却。加入 5 mL 盐酸(4.2),蒸发至干,冷却。再加入 5 mL 盐酸(4.2),蒸发至干,冷却。加入 10 mL 盐酸(4.8),加热溶解盐类。用定量滤纸过滤于 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 盐酸(4.9)分次洗涤烧杯及沉淀,洗液并入主液中,加入 2 mL 次溴酸钠溶液,混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.3 分析银铜时,将试料(6.1)置于150 mL烧杯中,加入10 mL硝酸(4.4),加热溶解并蒸发至2~3 mL,冷却。加入10 mL硝酸(4.6)溶解盐类,移入125 mL分液漏斗中,用20 mL硝酸(4.7)分次洗涤烧杯,洗液并入主液中,滴加高锰酸钾溶液至保持微红色,混匀。放置5 min。以下按6.3.4~6.3.8条进行。

6.3.4 向试液(6.3.1.1或6.3.1.2或6.3.2或6.3.3)中加入5 mL钼酸铵溶液,混匀。放置5 min。加入2 mL正丁醇,振荡使其溶于水相中。

6.3.5 加入15 mL正丁醇-三氯甲烷混合液,振荡30 s,静置分层后弃去有机相,于水相中再加入10 mL正丁醇-三氯甲烷混合液,振荡30 s,静置分层后弃去有机相,如此反复萃取多次,直至磷除尽为止(向分离出来的有机溶液中,加入几滴二氯化锡溶液,不呈蓝色,说明磷已除尽)。

6.3.6 向溶液中加入5 mL盐酸(4.5)[含银溶液加入4 mL硝酸(4.4)],混匀。加入20 mL正丁醇-乙酸乙酯混合液,振荡1 min,静置分层后弃去水相。

6.3.7 向有机相中加入20 mL硝酸(4.6),振荡30 s,静置分层后弃去水相。如前重复一次。

6.3.8 向有机相中加入10 mL氯化亚锡溶液,振荡30 s,静置分层后弃去水相。有机相移入干燥过的25 mL容量瓶中,用正丁醇稀释至刻度,混匀。

6.3.9 移取部分试液于1 cm(称0.5 g试料的用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730 nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的砷量。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取0,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50或0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL砷标准溶液分别于一组125 mL分液漏斗中,各加入20 mL盐酸(4.8),加水至30 mL,加入2 mL次溴酸钠溶液,混匀,放置5 min。以下按6.3.4~6.3.8条进行。

6.4.2 移取部分试液于2 cm(或1 cm)吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长730 nm处测量其吸光度,以砷量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算砷的百分含量:

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

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的砷量, 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。若砷含量小于0.10%时,表示至3位小数;小于0.010%时,表示至4位小数。

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

%

砷 含 量	允 许 差
0.001 0~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.007 0	0.001 0
>0.007 0~0.015	0.002 0

表 2(完)

%

砷 含 量	允 许 差
$>0.015\sim 0.030$	0.004
$>0.030\sim 0.060$	0.006
$>0.060\sim 0.10$	0.010