

铜及铜合金化学分析方法 镍量的测定

Copper and copper alloys—Determination of nickel content

代替 GB 5121.5 85
GB 5122.7 85
GB 5122.20 85
GB 6520.10 86
GB 6520.13 86
GB 8002.15 87
GB 8550.2 87

第一篇 方法1 火焰原子吸收光谱法测定镍量

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中镍含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中镍含量的测定。测定范围:0.001 0%~1.50%。

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 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

试料以硝酸、盐酸的混合酸溶解,加入硝酸铈以消除钴、锆等元素的干扰,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 232.0 nm 处测量镍的吸光度。镍量在 0.01% 以下者,则以硝酸溶解,电解除铜后进行测定。

4 试剂

4.1 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

4.2 硝酸(1+1),优级纯。

4.3 盐酸(1+1),优级纯。

4.4 盐酸(1+120),优级纯。

4.5 过氧化氢(3%)。

4.6 硼酸溶液(50 g/L)。

4.7 硝酸铈溶液(20 g/L)。

4.8 镍标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯镍置于 200 mL 高型烧杯中,加入 40 mL 硝酸,盖上表皿,加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,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 镍。

4.9 镍标准溶液:移取 10.00 mL 镍标准贮存溶液置于 200 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μ g 镍。

5 仪器

5.1 恒电流电解仪。

5.2 网状铂电极(见 GB/T 5121.1—1996 中的图 1、图 2)。

5.3 原子吸收光谱仪,附镍空心阴极灯。

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:在与测量溶液基体相一致的溶液中,镍的特征浓度应不大于 $0.035 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

精密密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差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 0.9。

仪器工作条件见附录 A(提示的附录)。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.0001 g 。

表 1

镍含量, %	试料量, g	稀释后体积, mL	分取试液体积, mL
0.0010~0.010	2.500	电解除铜后 100	全量
>0.010~0.050	0.500	100	全量
>0.050~0.25	0.100	100	全量
>0.25~0.80	0.400	100	5.00
>0.80~1.50	0.200	100	5.00

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 溶解

6.3.1.1 将试料(6.1)置于 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸,5 mL 盐酸(4.3),盖上表皿,加热至完全溶解,煮沸除尽氮的氧化物。以水洗涤表皿及杯壁,冷却,移入 100 mL 容量瓶中(不需分取的试液,加入 10 mL 硝酸镉)。以水稀释至刻度,混匀。以下按 6.3.2 条进行。

6.3.1.2 对硅青铜、硅黄铜等含硅高的试料,置于 250 mL 高型聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 硝酸,5 mL 盐酸(4.3),4 滴氢氟酸,温热至试料完全溶解,加入 10 mL 硼酸,以水洗涤杯壁,冷却,移入 100 mL 容量瓶中(不需分取的试液,加入 10 mL 硝酸镉)。以水稀释至刻度,混匀。以下按 6.3.2 条进行。

6.3.1.3 对镍含量在 0.001%~0.01% 间的试料,置于 250 mL 高型烧杯中,加入 20 mL 硝酸,盖上表皿,加热至试料完全溶解,煮沸除尽氮的氧化物。以水洗涤表皿及杯壁,加入 30 mL 过氧化氢,1 滴盐酸(4.4),冷却,用水稀释至 130 mL 左右,用两块半圆表皿盖上,在搅拌下用 2A 电流电解除铜。待溶液褪色后,在不切断电源的情况下,边用水冲洗边提起电极。将溶液于电炉上加热,蒸发至体积在 70 mL 以下,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,以 5 mL 盐酸(4.3),10 mL 硝酸镉及水先后冲洗烧杯,一并移入

100 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。以下按 6.3.2 条进行。

6.3.2 测量

使用空气-乙炔火焰,以水调零,于原子吸收光谱仪波长 232.0 nm 处,与标准溶液系列同时,测量溶液的吸光度,减去随同试料的空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的镍浓度。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 镍标准溶液分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,5 mL 盐酸(4.3),10 mL 硝酸镉溶液,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 使用空气-乙炔火焰,以水调零,于原子吸收光谱仪波长 232.0 nm 处,测量溶液的吸光度。减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的吸光度,以镍浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算镍的百分含量:

$$\text{Ni}(\%) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——自工作曲线上查得的试液的镍浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_2 ——分取试液稀释后的体积, 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。若镍含量小于 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

%

镍 含 量	允 许 差
0.001 0~0.002 5	0.000 4
>0.002 5~0.005 0	0.000 8
>0.005 0~0.010	0.001 5
>0.010~0.025	0.003
>0.025~0.050	0.005
>0.050~0.10	0.010
>0.10~0.25	0.02
>0.25~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.05
>1.00~1.50	0.06

第二篇 方法2 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)滴定法测定镍量

9 范围

本标准规定了铜及铜合金中镍含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中镍含量的测定。测定范围： $>1.50\% \sim 45.00\%$ 。

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

11 方法提要

试料用硝酸溶解，必要时滴加氢氟酸助溶，以电解法除铜。在乙酸盐溶液中，用丁二酮肟沉淀镍，残余铜及铁、铝、铅等干扰元素用硫代硫酸钠和酒石酸钠掩蔽。沉淀溶于硝酸，蒸发破坏丁二酮肟，加入过量的乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液，以二甲酚橙为指示剂，在 pH5~6 时用硝酸铅标准滴定溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)。

12 试剂

12.1 尿素。

12.2 氢氟酸($\rho 1.15 \text{ g/mL}$)。

12.3 氨水($\rho 0.90 \text{ g/mL}$)。

12.4 硝酸(1+1)。

12.5 硝酸(1+100)。

12.6 盐酸(1+120)。

12.7 乙酸：1 单位体积冰乙酸($\rho 1.05 \text{ g/mL}$)与 2 单位体积水混合。

12.8 氨水(1+1)。

12.9 酒石酸钠($C_4H_4O_6Na_2 \cdot H_2O$)溶液(200 g/L)。

12.10 乙酸铵溶液(200 g/L)。

12.11 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶液(100 g/L)。

12.12 六次甲基四胺溶液(100 g/L)。

12.13 丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)。

12.14 镍标准溶液：称取 1.000 g 纯镍($>99.99\%$ 以上)置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(12.4)加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.001 g 镍。

12.15 硝酸铅 $[Pb(NO_3)_2]$ 标准滴定溶液($c=0.0100 \text{ mol/L}$)。

12.15.1 配制

称取 3.312 g 硝酸铅置于 300 mL 烧杯中，加入少量水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

12.15.2 标定

移取 10.00 mL 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液于 300 mL 烧杯中，加入 10 mL 六次甲基四胺溶液，50 mL 水，4~5 滴二甲酚橙溶液，用乙酸中和至溶液由紫色变为黄色，以硝酸

铅标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为红色为终点。

按式(2)计算硝酸铅标准滴定溶液相当于乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的毫升数。

$$K = \frac{V_1}{V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中: K ——1 mL 硝酸铅标准滴定溶液相当于乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的毫升数;

V_1 ——移取乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定时消耗硝酸铅标准滴定溶液的体积, mL。

12.16 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液: [$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 0.017 \text{ mol/L}$]。

12.16.1 配制

称取 6.342 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 热水溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。贮存于聚乙烯容器中。

12.16.2 标定

移取 30.00 mL 镍标准溶液于 300 mL 烧杯中,用氨水(12.8)中和至生成蓝色镍氨络离子并过量 1 mL,加入 10 mL 六次甲基四胺溶液,50 mL 水,准确加入 35 mL 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液,4~5 滴二甲酚橙溶液,用乙酸中和至溶液由紫红色变为黄绿色,用硝酸铅标准滴定溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

按式(3)计算乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的实际浓度。

$$c = \frac{c_1 \cdot V_2}{(V_3 - KV_4) \times 0.05869} \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的实际浓度, mol/L;

c_1 ——镍标准溶液的浓度, g/mL;

V_2 ——乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的体积, mL;

V_3 ——移取镍标准溶液的体积, mL;

V_4 ——标定镍标准溶液时消耗硝酸铅标准滴定溶液的体积, mL;

K ——1 mL 硝酸铅标准滴定溶液相当于乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的体积;

0.05869——与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液 [$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的镍的质量, g/mol。

取 3 份标定,消耗硝酸铅标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10 mL,取其平均值。否则,重新标定。

12.17 二甲酚橙溶液(2 g/L)。

12.18 甲基红乙醇溶液(1 g/L)。

13 仪器

电解仪:具有搅拌器、网状铂阴极和螺旋状铂阳极。

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

镍 含 量, %	试 料 量, g	分取试液体积, mL
>1.50~4.00	1.000	全量
>4.00~7.00	0.500	全量
>7.00~12.00	0.300	全量
>12.00~20.00	1.000	50.00
>20.00~24.00	1.500	25.00
>24.00~45.00	1.000	25.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

14.2 测定

14.2.1 将试料(14.1)置于 250 mL 高型烧杯中,加入 20 mL 硝酸(12.4)加热溶解,煮沸除去氮的氧化物(当分析硅青铜时,用水将溶液移入 250 mL 聚乙烯杯中,滴加氢氟酸使沉淀溶解)。冷却,用水稀释至 130 mL 左右。

14.2.2 加入一滴盐酸(当分析 BMn3-12 时,再加入 5 mL 酒石酸钠溶液)。用两块半圆型表皿盖上,室温高时应冷却,在搅拌下用 2A 电流电解除铜。

14.2.3 待溶液褪色后,加入 1 g 左右尿素,用水洗表皿和杯壁,继续电解 10 min,若新浸没的阴极上无铜析出,在不切断电流的情况下,边用水冲洗边提起电极。

14.2.4 将溶液移至 300 mL 烧杯中(镍含量大于 12.00%时,先将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,再按表 1 移取溶液置于 300 mL 烧杯中),加入 10 mL 酒石酸钠溶液,3 滴甲基红乙醇溶液,用氨水(12.3)中和至溶液由红色变为黄色,再用硝酸(12.4)反中和至溶液变为红色,加入 20 mL 乙酸铵溶液、10 mL 硫代硫酸钠溶液,加水至 200 mL 左右。将溶液加热至 60~70℃,在搅拌下缓慢加入 25 mL 丁二酮肟乙醇溶液,继续搅拌 30 s,放置 10 min。

14.2.5 用快速定量滤纸过滤,用水洗涤烧杯 3~4 次,洗涤沉淀 5~6 次。用 15 mL 热硝酸(12.4)分次将沉淀溶解于原烧杯中,滤纸用热硝酸(12.5)洗涤 4~5 次,洗液并入原烧杯中。将溶液蒸发至 10 mL 左右,冷却。

14.2.6 用氨水(12.8)中和溶液(14.2.5)至产生蓝色镍氨络离子,并过量 1 mL,加入 10 mL 六次甲基四胺溶液,50 mL 水,用滴定管准确加入乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液(1 mg 镍约需 1 mL 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液),并过量 5.00 mL,加入 4~5 滴二甲酚橙溶液,用乙酸中和至溶液由紫红色变为黄绿色。用硝酸铅标准滴定溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点。

15 分析结果的表述

按式(4)计算镍的百分含量:

$$Ni(\%) = \frac{c \cdot V_5 \cdot (V_7 - V_8 \cdot K) \times 0.05869}{m_0 \cdot V_6} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中: c ——乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的实际浓度, mol/L;

V_5 ——试液总体积, mL;

V_7 ——加入乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的体积, mL;

V_8 ——测定时所消耗硝酸铅标准滴定溶液的体积, mL;

K ——1 mL 硝酸铅标准滴定溶液相当于乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)标准溶液的

体积；

V_6 ——分取试液体积，mL；

m_0 ——试料的质量，g；

0.058 69——与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠 ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) 标准溶液 [$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的镍的质量，g/mol。

所得结果表示至两位小数。

16 允许差

实验室间分析结果的差值不得大于表 4 所列允许差。

表 4

%

镍 含 量	允 许 差
>1.50~2.00	0.06
>2.00~4.00	0.08
>4.00~7.00	0.10
>7.00~11.00	0.15
>11.00~17.00	0.20
>17.00~27.00	0.25
>27.00~35.00	0.30
>35.00~45.00	0.35

附录 A
(提示的附录)
仪器工作条件

使用 3 500 型原子吸收光谱仪测定镍量的工作条件如表 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
232.0	2.0	0.1	6	5.0	0.7