

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.7—2008

代替 GB/T 5121.7—1996, GB/T 13293.5—1991

## 铜及铜合金化学分析方法 第7部分:砷含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys—  
Part 7: Determination of arsenic content

(ISO 3220:1975, Copper and copper alloys—  
Determination of arsenic—Photometric method, MOD)

2008-06-17 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
铜及铜合金化学分析方法  
第 7 部分:砷含量的测定  
GB/T 5121.7—2008

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字  
2008年9月第一版 2008年9月第一次印刷

\*

书号: 155066 · 1-33007

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68533533

## 前 言

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》共有 27 部分。

- 第 1 部分:铜含量的测定;
- 第 2 部分:磷含量的测定;
- 第 3 部分:铅含量的测定;
- 第 4 部分:碳、硫含量的测定;
- 第 5 部分:镍含量的测定;
- 第 6 部分:铋含量的测定;
- 第 7 部分:砷含量的测定;
- 第 8 部分:氧含量的测定;
- 第 9 部分:铁含量的测定;
- 第 10 部分:锡含量的测定;
- 第 11 部分:锌含量的测定;
- 第 12 部分:铈含量的测定;
- 第 13 部分:铝含量的测定;
- 第 14 部分:锰含量的测定;
- 第 15 部分:钴含量的测定;
- 第 16 部分:铬含量的测定;
- 第 17 部分:铍含量的测定;
- 第 18 部分:镁含量的测定;
- 第 19 部分:银含量的测定;
- 第 20 部分:锆含量的测定;
- 第 21 部分:钛含量的测定;
- 第 22 部分:镉含量的测定;
- 第 23 部分:硅含量的测定;
- 第 24 部分:硒、碲含量的测定;
- 第 25 部分:硼含量的测定;
- 第 26 部分:汞含量的测定;
- 第 27 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为第 7 部分。

本部分包括方法一、方法二、方法三。

本部分方法三等同采用 ISO 3220:1975《铜和铜合金——砷量的测定——光度法》，与国际标准相比作了如下编辑性修改：

- 用小数点“.”代替在国际标准中作为小数点的逗号“,”；
- 用“本方法”代替“本国际标准”；
- 修改了国际标准中非法定计量单位；
- 将公式、章条号、表号进行重新编序；
- 删除了国际标准中封面、目次、前言和引言。

## GB/T 5121.7—2008

本部分代替 GB/T 5121.7—1996《铜及铜合金化学分析方法 砷量的测定》和 GB/T 13293.5—1991《高纯阴极铜化学分析方法 砷钼杂多酸-结晶紫分光光度法测定砷量》。

本部分与 GB/T 5121.7—1996、GB/T 13293.5—1991 相比,主要变动如下:

——方法一是对 GB/T 13293.5—1991 的修订,采用“氢化物发生-无色散原子荧光光谱法”代替原标准“砷钼杂多酸-结晶紫分光光度法”;

——方法二是对 GB/T 5121.7—1996 的修订,补充了质量保证和控制条款,增加了精密度条款;

——增加了方法三:等同采用国际标准 ISO 3220:1975《铜和铜合金——砷量的测定——光度法》。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法一由江西铜业集团公司贵溪冶炼厂、北京矿冶研究总院起草。

本部分方法一由铜陵有色金属集团控股有限公司参加起草。

本部分方法一主要起草人:梁亚群、占光仙、汤淑芳、于力、卢秋兰、罗智。

本部分方法一主要验证人:樊占芳、高红波。

本部分方法二由中铝沈阳有色金属加工有限公司起草。

本部分方法二由中铝洛阳铜业有限公司、甘肃西北铜加工有限责任公司参加起草。

本部分方法二主要起草人:孙爱平、靳宽利、李雅民。

本部分方法二主要验证人:李伟、赵义、郭朝霞、刘建明。

本部分方法三由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所起草。

本部分方法三主要起草人:张敬华、李华昌、杨丽娟。

本部分方法三主要验证人:符斌、夏庆珠。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5121.7—1996、GB/T 13293.5—1991。

## 铜及铜合金化学分析方法

### 第7部分:砷含量的测定

#### 1 方法一 氢化物发生-无色散原子荧光光谱法

##### 1.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中砷含量的测定方法。

本方法适用于铜及铜合金中砷含量的测定,测定范围:0.000 05%~0.001 0%。

##### 1.2 方法原理

试样用硝酸溶解,在氨性介质中用氢氧化镧共沉淀砷并与基体铜分离,沉淀以热盐酸溶解。在氢化物发生器中,砷被硼氢化钾还原为氢化物,用氩气导入石英炉原子化器中,于原子荧光光谱仪上测定砷元素的荧光强度。

##### 1.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.3.1 硝酸(1+1)优级纯。

1.3.2 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)优级纯。

1.3.3 盐酸(11+89)。

1.3.4 氨水( $\rho$ 0.90 g/mL)BVⅢ级。

1.3.5 氨水(5+95)。

1.3.6 硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取100 g 硫脲,50 g 抗坏血酸,用水溶解后稀释至1 000 mL,摇匀。

1.3.7 硝酸镧溶液(50 g/L):称取50 g 硝酸镧溶于1 000 mL 水中,摇匀。

1.3.8 硼氢化钾溶液(15 g/L):称取硼氢化钾15 g 溶于含氢氧化钾(5 g/L)的1 000 mL 水溶液中,摇匀。现用现配。

1.3.9 砷标准贮存溶液:称取0.132 0 g 在硫酸干燥器中干燥至恒重的基准三氧化二砷,温热溶于1.2 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L),移入1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。此溶液1 mL 含100  $\mu$ g 砷。

1.3.10 砷标准溶液:移取2.00 mL 砷标准贮存溶液(1.3.9)于200 mL 容量瓶中,加盐酸(1.3.2)20 mL,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1 mL 含1  $\mu$ g 砷。

##### 1.4 仪器

1.4.1 原子荧光光谱仪,附砷高强度空心阴极灯。

1.4.2 在仪器最佳工作条件下,凡达到下列指标者均可使用。

——检出极限:不大于 $2 \times 10^{-9}$  g/mL。

——精密密度:用0.02  $\mu$ g/mL 的砷标准溶液测量10次荧光强度,其标准偏差不应超过平均荧光强度的5.0%。

##### 1.5 试样

试样加工成屑状。

##### 1.6 分析步骤

###### 1.6.1 试料

称取20.0 g 试样(1.5),精确到0.001 g。

表 1 分取试液体积、测定试液体积及硫脲-抗坏血酸混合溶液加入量

砷的质量分数/%	分取试液体积/mL	测定试液体积/mL	加入硫脲-抗坏血酸混合溶液量/mL
0.000 05~0.000 20	20	50	5
>0.000 20~0.001 0	10	100	10

### 1.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

### 1.6.3 空白试验

随同试料做 2 份空白试验,第一份加 15 mL 硝酸(1.3.1),第二份加 7.5 mL 硝酸(1.3.1),分别加入 5 mL 硝酸镧(1.3.7),加水稀释至 150 mL,在不断搅拌下,加氨水(1.3.4)中和并过量 10 mL(约 20 mL),盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。以下按 1.6.4.3 步骤操作。第一份溶液移入 50 mL 容量瓶中,第二份溶液移入 100 mL 容量瓶中。

### 1.6.4 样品处理

1.6.4.1 将试料(1.6.1)置于 400 mL 的烧杯中,加 150 mL 硝酸(1.3.1),盖上表皿,低温加热至试料完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却后移入 200 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

1.6.4.2 按表 1 分取试液(1.6.4.1)于 300 mL 的烧杯中,加入 5 mL 硝酸镧溶液(1.3.7),加水稀释至体积约 150 mL,在不断搅拌下,加氨水(1.3.4)使铜完全络合(此时溶液深蓝色)并过量 10 mL,盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。

1.6.4.3 用快速定量滤纸过滤,用热氨水(1.3.5)洗涤烧杯及沉淀各 2 次,再用热水洗涤 1 次,弃去滤液。

1.6.4.4 用热盐酸(1.3.3)将沉淀溶解于原烧杯,加水稀释至体积约 150 mL,在不断搅拌下,滴加氨水(1.3.4)使铜完全络合(此时溶液淡蓝色)并过量 5 mL,盖上表皿加热至微沸,在 70℃~80℃保温 30 min。

1.6.4.5 用快速定量滤纸过滤,用热氨水(1.3.5)洗涤烧杯及沉淀各 2 次,再用热水洗涤 2 次,弃去滤液。

1.6.4.6 用温热盐酸(1.3.3)将沉淀溶解于原烧杯中,按表 1 将溶液移入相应容量瓶中,并按表 1 加硫脲-抗坏血酸溶液(1.3.6),用盐酸(1.3.3)稀释至刻度,摇匀。

1.6.4.7 于原子荧光光谱仪,与系列标准溶液同时,以水调零,测量溶液的荧光强度,减去随同试料同等体积空白溶液的荧光强度,从工作曲线上查出相应的砷的质量浓度。

### 1.6.5 工作曲线绘制

1.6.5.1 分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 砷标准溶液(1.3.10)于一组 50 mL 的容量瓶中,加入盐酸(1.3.2)5 mL,硫脲-抗坏血酸(1.3.6)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

1.6.5.2 在与试料溶液测定相同条件下,测量系列标准溶液的荧光强度,减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的荧光强度,以砷的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标绘制工作曲线。

### 1.7 分析结果的计算

按式(1)计算砷的质量分数  $w(\text{As})$ ,数值以%表示:

$$w(\text{As}) = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho$ ——自工作曲线上查得的砷的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V_0$ ——试液总体积,单位为毫升(mL);

$V_1$ ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——测定试液体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——称取试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第四位。若砷的质量分数小于0.001 0%时,表示至小数点后第五位。

## 1.8 精密度

### 1.8.1 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2数据采用线性内插法求得:

表2 重复性限

砷的质量分数/%	0.000 05	0.000 50
重复性限( $r$ )/%	0.000 02	0.000 12
注:重复性限( $r$ )为 $2.83S_r$ , $S_r$ 为重复性标准偏差。		

### 1.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表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( $R$ )的情况不超过5%,再现性限( $R$ )按表3数据采用线性内插法求得:

表3 再现性限

砷的质量分数/%	0.000 05	0.000 50
再现性限( $R$ )/%	0.000 03	0.000 15
注:再现性限( $R$ )为 $2.83S_R$ , $S_R$ 为再现性标准偏差。		

## 1.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

## 2 方法二 钼蓝分光光度法

### 2.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中砷含量的测定方法。

本方法适用于铜及铜合金中砷含量的测定。测定范围: $>0.001 0\%$ ~ $0.10\%$ 。

### 2.2 方法原理

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,铁质量高时,在空白溶液中加入相应质量的铁抵消其影响。铜及铜合金中共存的其他元素不干扰测定。

### 2.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

#### 2.3.1 正丁醇。

#### 2.3.2 盐酸( $\rho=1.19$ g/mL)。

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

#### 2.3.4 硝酸(1+1)。

#### 2.3.5 盐酸(1+1)。

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

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

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

## GB/T 5121.7—2008

- 2.3.9 盐酸[ $c(\text{HCl})=0.9 \text{ mol/L}$ ]。
- 2.3.10 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。
- 2.3.11 钼酸铵溶液(50 g/L):称取 5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 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。
- 2.3.12 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。
- 2.3.13 正丁醇-乙酸乙酯混合液:正丁醇与乙酸乙酯等体积混合。
- 2.3.14 高锰酸钾溶液(10 g/L)。
- 2.3.15 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(2.3.5),加热溶解、冷却。用水稀释至 100 mL,混匀。当天配制。
- 2.3.16 铁溶液(1 g/L):称取 0.200 0 g 纯铁(砷的质量分数小于 0.001%),加入 10 mL 盐酸(2.3.5),滴加 2 mL~3 mL 过氧化氢( $\rho 1.10 \text{ g/mL}$ )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。
- 2.3.17 砷标准贮存溶液:称取 0.132 0 g 预先经 100℃~110℃ 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 mL~300 mL,加入 2 滴酚酞乙醇溶液(10 g/L),用硝酸(2.3.4)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。
- 2.3.18 砷标准溶液:移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液(2.3.17)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu\text{g}$  砷。

## 2.4 仪器

分光光度计。

## 2.5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

## 2.6 分析步骤

## 2.6.1 试料

按表 4 称取试样(2.5),精确至 0.000 1 g。

表 4 试样量、试液总体积及分取试液体积

砷的质量分数/%	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

## 2.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

## 2.6.3 空白试验

## 2.6.3.1 随同试料做空白试验。

## 2.6.3.2 分析硅青铜时,移取与试料中铁的质量相近的铁溶液(2.3.16)。随同试料做空白试验。

## 2.6.4 测定

2.6.4.1 将试料(2.6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 混合酸(2.3.3),加热溶解并低温蒸发至 2 mL~3 mL,冷却。加入 10 mL 盐酸(2.3.8),溶解盐类。

2.6.4.1.1 砷的质量分数不大于 0.040% 时,将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 盐酸(2.3.9)分次洗涤烧杯,洗液并入主液中,加入 2 mL 次溴酸钠溶液(2.3.10),混匀。放置 5 min。以下按 2.6.4.4~2.6.4.8 进行。



2.6.4.1.2 砷的质量分数大于0.040%时,用盐酸(2.3.8)将溶液(2.6.4.1)移入100 mL容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。按表4移取试液于125 mL分液漏斗中,加入20 mL盐酸(2.3.9),2 mL次溴酸钠溶液(2.3.10),混匀。放置5 min。以下按2.6.4.4~2.6.4.8进行。

2.6.4.2 分析硅青铜时,将试料(2.6.1)置于150 mL烧杯中,加入10 mL混合酸(2.3.3),加热溶解并低温蒸发至干,冷却。加入5 mL盐酸(2.3.2),低温蒸发至干,冷却。再加入5 mL盐酸(2.3.2),低温蒸发至干,冷却。加入10 mL盐酸(2.3.8),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(2.3.9)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(2.3.10),混匀。放置5 min。以下按2.6.4.4~2.6.4.8进行。

2.6.4.3 分析银铜时,将试料(2.6.1)置于150 mL烧杯,加入10 mL硝酸(2.3.4),加热溶解并低温蒸发至2 mL~3 mL,冷却。加入10 mL硝酸(2.3.6)溶解盐类,移入125 mL分液漏斗中,用20 mL硝酸(2.3.7)分次洗涤烧杯,洗液并入主液中,滴加高锰酸钾溶液(2.3.14)至保持微红色,混匀。放置5 min。以下按2.6.4.4~2.6.4.8进行。

2.6.4.4 向试液(2.6.4.1.1或2.6.4.1.2或2.6.4.2或2.6.4.3)中加入5 mL钼酸铵溶液(2.3.11),混匀。放置5 min。加入2 mL正丁醇(2.3.1),振荡使其溶于水相中。

2.6.4.5 加入15 mL正丁醇-三氯甲烷混合液(2.3.12),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(2.3.12),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)。

2.6.4.6 向溶液中加入5 mL盐酸(2.3.5)[含银溶液加入4 mL硝酸(2.3.4),]混匀。加入20 mL正丁醇-乙酸乙酯混合液(2.3.13),振荡1 min,静置分层后弃去水相。

2.6.4.7 向有机相中加入20 mL硝酸(2.3.6),振荡30 s,静置分层后弃去水相。如前重复一次。

2.6.4.8 向有机相中加入10 mL氯化亚锡溶液(2.3.15),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(2.3.1)稀释至刻度,混匀。

2.6.4.9 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的质量。

## 2.6.5 工作曲线的绘制

2.6.5.1 移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL或0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、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(2.3.8),加水至30 mL,加入2 mL次溴酸钠溶液(2.3.10),混匀,放置5 min。以下按2.6.4.4~2.6.4.8条进行。

2.6.5.2 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,以砷的质量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 2.7 分析结果的计算

按式(2)计算砷的质量分数 $w(\text{As})$ ,数值以%表示:

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

式中:

$m_1$ ——自工作曲线上查得的砷的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$V_0$ ——试液总体积,单位为毫升(mL);

$V_1$ ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

$m_0$ ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第二位。若砷的质量分数小于0.10%时,表示至小数点后第三位;若砷的质量分数小于0.010%时,表示至小数后第四位。

## GB/T 5121.7—2008

## 2.8 精密度

## 2.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 5 给出的平均值范围内,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 5 数据采用线性内插法求得:

表 5 重复性限

砷的质量分数/%	0.001 3	0.016	0.10
重复性限( $r$ )/%	0.000 3	0.002	0.01
注:重复性限( $r$ )为 $2.83S_r$ , $S_r$ 为重复性标准偏差。			

## 2.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 6 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( $R$ )的情况不超过 5%,再现性限( $R$ )按表 6 数据采用线性内插法求得:

表 6 再现性限

砷的质量分数/%	0.001 3	0.016	0.10
再现性限( $R$ )/%	0.000 4	0.003	0.01
注:再现性限( $R$ )为 $2.83S_R$ , $S_R$ 为再现性标准偏差。			

## 2.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

## 3 方法三 光度法

## 3.1 范围

本方法规定以光度法测定铜及铜合金中的砷。

本方法适用于 ISO 国际标准中所列铜及铜合金的合金元素砷或杂质砷的测定。

## 3.2 方法原理

用苯从盐酸、氢溴酸和高氯酸混合溶液中萃取砷。然后用水反萃取,以钼蓝形式用光度法测定。毫克量的磷和硅不干扰测定。

## 3.3 试剂

分析时,仅用分析纯试剂及蒸馏水或同等纯度的水。

## 3.3.1 苯。

3.3.2 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。3.3.3 氢溴酸( $\rho$ 1.5 g/mL)。3.3.4 高氯酸( $\rho$ 1.67 g/mL)。

## 3.3.5 氯酸。

3.3.6 盐酸 [ $c(\text{HCl})=0.2 \text{ mol/L}$ ]。3.3.7 硫酸 [ $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.86 \text{ mol/L}$ ]。

## 3.3.8 抗坏血酸溶液 (20 g/L),用时配制。

## 3.3.9 过氧化氢溶液 30%(m/m)。

## 3.3.10 高锰酸钾溶液(0.02 mol/L)。

3.3.11 钼酸铵溶液:溶解 0.95 g 钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  于 200 mL 硫酸(3.3.7)中,使用现配的溶液。

3.3.12 砷标准贮存溶液:在聚丙烯烧杯中用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 10 mL 溶解 132 mg 三氧化二砷。加入 1 mol/L 的盐酸 12.5 mL,移入 250 mL 容量瓶中用水稀释至刻度。

3.3.13 砷标准溶液:加 20 mL 盐酸(3.3.6)于预先盛有 25 mL 砷标准贮存溶液(3.3.12)的 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度(1 mL 相当于 20  $\mu\text{g}$  砷)。

#### 3.4 仪器

光度计及普通实验室仪器。

#### 3.5 取样

按 ISO 标准要求进行取样。

#### 3.6 分析步骤

砷含量 $\leq 0.02\%$ 时,称 2.00 g 试样。

砷含量在 $>0.02\% \sim 0.8\%$ 时,称 0.500 g 试样。

将试样置于 100 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 盐酸(3.3.6),分次加入总量为 10 mL 的过氧化氢溶液(3.3.9)进行溶解。在此操作过程中溶液要冷却。然后稍加热到完全溶解。

砷含量 $\leq 0.02\%$ 时,溶液蒸发到约 3 mL。

砷含量为 $>0.02\% \sim 0.8\%$ 时,溶液蒸发到约 5 mL。

如果估计砷含量为 0.08%~0.8%,转移溶液到 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

如砷含量为 0.08%~0.4%,分取 10 mL 溶液于 100 mL 烧杯中。

如果砷含量在 $>0.4\% \sim 0.8\%$ 之间分取 5 mL 溶液于 100 mL 烧杯中。

在后两种情况下,加入 1 mL 过氧化氢溶液(3.3.9)或 1 mL 氯酸(3.3.5),蒸发到约 3 mL。

冷却到室温后,用 20 mL $\pm 2$  mL 的盐酸(3.3.2)转移蒸发溶液于盛有 5 mL 氢溴酸(3.3.3)的 100 mL 分液漏斗中。然后加入 10 mL 高氯酸(3.3.4),加入 25 mL 苯(3.3.1)并用力振荡 1 min 萃取砷。分层后弃去水相。

用 10 mL 盐酸(3.3.2)振荡 30 s 洗涤苯相,再弃去得到的水相。

用 25 mL 水用力振荡 1 min 从苯相中反萃取砷。水相放入 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 高锰酸钾溶液(3.3.10)并加热到 60 $^{\circ}\text{C}$ (氧化砷)。

冷却后加入 10 mL 钼酸铵溶液(3.3.11),10 mL 抗坏血酸溶液(3.3.8),每次试剂加入后要摇匀。加热至沸并保持 2 min $\pm 15$  s。然后冷却到近 20 $^{\circ}\text{C}$ ,用水稀释至刻度并摇匀。用光度计(3.4)在波长 840 nm(最大吸收峰)处测量得到的蓝色溶液。如果砷含量在 150  $\mu\text{g}$  以下时使用 2 cm 比色皿。如果砷含量约在 150  $\mu\text{g} \sim 300 \mu\text{g}$  之间使用 1 cm 比色皿并且在同样的波长测量。如果砷含量超过 300  $\mu\text{g}$ ,可在 578 nm(汞线)处使用 1 cm 比色皿进行测量,用水做参比溶液。溶液的颜色可以稳定几小时。

使用和分析相同的条件测量全部试剂的空白值并修正测定结果。

标准曲线的绘制如下:

取 5.00 g 无砷铜于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(3.3.6)。如上所述加入总量为 25 mL 的过氧化氢溶液(3.3.9)进行溶解。冷却后转移到 100 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度。

吸取 5 mL 此溶液分别置于 6 个 100 mL 烧杯中,各加入 0 mL、2 mL、4 mL、8 mL、15 mL 和 20 mL 砷标准溶液(3.3.13),相应为 0  $\mu\text{g}$ 、40  $\mu\text{g}$ 、80  $\mu\text{g}$ 、160  $\mu\text{g}$ 、300  $\mu\text{g}$  和 400  $\mu\text{g}$  砷再各加入 1 mL 过氧化氢溶液(3.3.9)或 1 mL 氯酸(3.3.5),蒸发到接近 3 mL。

以下操作按上述方法进行并依照三个已定条件测量颜色深度:

- a) 840 nm, 2 cm 比色皿;
- b) 840 nm, 1 cm 比色皿;
- c) 578 nm, 1 cm 比色皿。

得到的每一条标准曲线均为一直线。

GB/T 5121.7—2008

3.7 分析结果的计算

从相应的标准曲线上读取相应于测得的吸光度的砷量( $\mu\text{g}$ ),用式(3)、式(4)或式(5)计算砷的质量分数,数值以%表示:

2 g 试样时,

$$w(\text{As}) = \frac{m}{20\ 000} \dots\dots\dots(3)$$

0.5 g 试样分取 10 mL 时,

$$w(\text{As}) = \frac{m}{1\ 000} \dots\dots\dots(4)$$

0.5 g 试样分取 5 mL 时,

$$w(\text{As}) = \frac{m}{500} \dots\dots\dots(5)$$

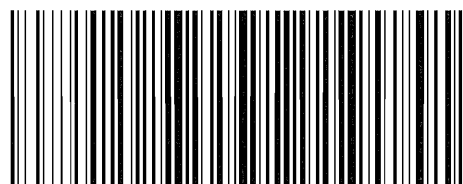
式中:

$m$ ——砷的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ )。

3.8 试验报告

本试验报告应包括下列内容:

- a) 所用方法的参考资料;
- b) 结果及所用的计算方法;
- c) 在测定过程中注意到的异常现象;
- d) 未包括的或自选的任何方法。



GB/T 5121.7-2008

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-33007