

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	1.0
>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:

$$P(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-3}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

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。

附 录 A
(标准的附录)
精密度试验原始数据

表 A1

实验室	水 平, %							
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
1	0.018 3	0.063 9	0.119	0.163	0.244	0.333	0.395	0.466
	0.019 1	0.064 4	0.120	0.173	0.248	0.343	0.417	0.466
	0.020 5	0.066 4	0.132	0.173	0.255	0.346	0.432	0.483
2	0.020 8	0.068 8	0.137	0.166	0.276	0.344	0.436	0.456
	0.020 3	0.068 8	0.135	0.170	0.250	0.350	0.436	0.452
	0.020 8	0.069 4	0.137	0.174	0.260	0.345	0.436	0.448
3	0.020 0	0.062 6	0.130	0.160	0.260	0.349	0.407	0.463
	0.020 1	0.063 0	0.132	0.162	0.260	0.350	0.413	0.465
	0.020 1	0.063 2	0.133	0.162	0.262	0.350	0.415	0.469
4	0.017 8	0.064 6	0.136	0.178	0.264	0.351	0.408	0.468
	0.018 3	0.063 8	0.131	0.178	0.260	0.348	0.416	0.460
	0.017 5	0.064 0	0.131	0.175	0.256	0.341	0.412	0.460
5	0.019 0	0.064 8	0.132	0.164	0.256	0.343	0.421	0.464
	0.019 4	0.064 8	0.126	0.168	0.252	0.340	0.408	0.472
	0.019 6	0.065 6	0.126	0.172	0.254	0.338	0.421	0.478
6	0.018 0	0.061 4	0.126	0.164	0.256	0.346	0.418	0.456
	0.019 0	0.063 4	0.128	0.166	0.260	0.342	0.418	0.462
	0.020 0	0.064 0	0.134	0.172	0.264	0.346	0.424	0.462
7	0.018 2	0.063 6	0.132	0.166	0.256	0.332	0.406	0.460
	0.018 0	0.062 8	0.126	0.166	0.260	0.344	0.416	0.456
	0.018 0	0.062 8	0.130	0.166	0.262	0.338	0.422	0.468
8	0.019 6	0.066 6	0.130	0.168	0.259	0.343	0.423	0.465
	0.019 4	0.066 4	0.128	0.168	0.257	0.341	0.427	0.468
	0.019 4	0.066 2	0.130	0.167	0.258	0.346	0.434	0.471