

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(ρ 1.19 g/mL,高纯)、10 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL,高纯)。

4.4 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL),优级纯。

4.5 硼酸溶液(50 g/L)。

4.6 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶液(100 g/L),高纯。

4.7 柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)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(SnCl₂·2H₂O),加入 20 mL 盐酸(ρ 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 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℃ 熔融至透明并继续 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。移取 10.00 mL 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 20 μg 硅。

4.13 硅标准溶液:移取 10.00 mL 硅标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2 μg 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 0.000 1 g。

表 1

硅含量, %	试料, g	混合酸量, mL
0.001 0~0.005 0	1.000	13.0
>0.005 0~0.025	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 5.0 mL 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 100 mL 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 1 g 尿素,混匀,加入 30 mL 硼酸溶液,移入 50 mL 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 10.00 mL 溶液(6.3.1)置于 100 mL 聚乙烯烧杯中,加入 20 mL 水,3 mL 钼酸铵溶液,在 20℃~35℃ 放置 30 min。加入 7 mL 柠檬酸溶液,放置 3 min。

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

6.3.4 将部分溶液移入干燥的 1 cm 吸收皿中,以 4-甲基-戊酮-2 为参比,于分光光度计波长 740 nm 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 2.000 g 纯铜(硅含量小于 0.000 5%)置于 100 mL 聚乙烯瓶中,加入 26.0 mL 混合酸,拧紧瓶盖,于水浴中加热溶解。加入 20 滴氢氟酸,约 2 g 尿素,摇动使氧化氮分解。加入 60 mL 硼酸溶液,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯瓶中。

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

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(ρ 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 μg 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 μg 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, μg ;

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(ρ 1.19 g/mL)。
 20.3 氢氟酸(ρ 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(ρ 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 0.000 1 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 1 000~1 050℃,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 1 000~1 050℃ 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。