

铜及铜合金化学分析方法 铁量的测定

Copper and copper alloys—Determination of iron content

代替 GB 5121.9 85
GB 5122.3 85
GB 5122.12 85
GB 8002.9—87
GB 6520.1 86
GB 8550.4 87
GB 8550.16 87

第一篇 方法 1 1,10-二氮杂菲分光光度法测定铁量

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中铁含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中铁含量的测定。测定范围：0.001 5%~0.50%。

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

试料用盐酸及过氧化氢溶解，在约 6 mol/L 盐酸介质中以 4-甲基-戊酮-2 萃取三价铁的氯化络合物，以抗坏血酸还原成二价铁并反萃取入水相，于分光光度计波长 510 nm 处测量铁(II)与 1,10-二氮杂菲红色络合物的吸光度。

4 试剂

4.1 4-甲基-戊酮-2。

4.2 汽油(沸点 40~100℃)。

4.3 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

4.4 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

4.5 过氧化氢(30%)。

4.6 盐酸(7+3)。

4.7 盐酸(1+1)。

4.8 抗坏血酸溶液(10 g/L)。用时配制。

4.9 1,10-二氮杂菲缓冲溶液(2 g/L)：称取 1.0 g 1,10-二氮杂菲($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)于 600 mL 烧杯中，以 5 mL 盐酸(4.7)溶解，加入 215 mL 冰乙酸(ρ 1.05 g/mL)混匀，在不断搅拌下缓慢加入 265 mL 氨水(ρ 0.91 g/mL)，冷却。此溶液的 pH 值应为 6.5±0.1，如需要可用冰乙酸(ρ 1.05 g/mL)或氨水(ρ 0.91 g/mL)调节，然后用水稀释到 500 mL，混匀。

4.10 铁标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 纯铁置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)，加

热至完全溶解,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 0.1 mg 铁。

4.11 铁标准溶液:移取 50.00 mL 铁标准贮存溶液于 500 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μ g 铁。

5 仪器

5.1 分光光度计。

5.2 酸度计。

注:全部玻璃器皿均应以热盐酸(4.7)加过氧化氢漂洗至表面无铁。

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

铁含量, %	试料量, g	总体积, mL	分取体积, mL
0.001 5~0.005 0	1.000	全量	
>0.005 0~0.020	0.200	全量	
>0.020~0.10	0.500	100	10.00
>0.10~0.50	0.200	200	10.00

独立地进行二次测定,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 溶解试料

6.3.1.1 将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(4.6),分次加入 10 mL 过氧化氢,待试料溶解完全后,煮沸除尽过量的过氧化氢(若分析含铬试料,应缓慢加入 4 mL 硫酸,加热蒸发至冒三氧化硫白烟 3~5 min,取下稍冷,加入 20 mL 盐酸(4.7)温热溶解盐类),冷却。

6.3.1.2 分析硅为主成分的试样时,将试料(6.1)置于聚乙烯烧杯中,加入 10 mL 盐酸(4.6)分次加入 10 mL 过氧化氢,5~8 滴氢氟酸,待试料溶解完全后,将溶液移入 150 mL 烧杯中以少量盐酸(4.7)洗涤杯壁,洗液并入烧杯。主液煮沸除尽过量的过氧化氢,冷却。

6.3.2 处理溶液

6.3.2.1 按表 1 将体积为全量的试液移入 125 mL 分液漏斗中,用 5~8 mL 盐酸(4.7)洗涤表皿及杯壁,洗液合并入主液。

6.3.2.2 需分取者按表 1 将溶液移入容量瓶中,用盐酸(4.7)洗涤表皿及杯壁,洗液并入容量瓶中,用盐酸(4.7)稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 试液置于 125 mL 分液漏斗中,补加 15 mL 盐酸(4.7)。

6.3.3 萃取

加入 20 mL 4-甲基-戊酮-2 到分液漏斗中,振荡 15 s,静置分层后弃去水相,用盐酸(4.7)洗涤有机相 3 次,每次用量 20 mL,直至无铜。如分层有困难,可加 2 mL 汽油到乳相混合物中稍摇动以加速分层。用两份 10 mL 抗坏血酸从有机相中重复萃取铁,每次振荡 20 s。

6.3.4 显色

将两次萃取的水相合并于 50 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 1,10-二氮杂菲缓冲溶液,用水稀释至刻

度,混匀。

6.3.5 测量

将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量吸光度。

6.3.6 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铁量。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 铁标准溶液,分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 20 mL 抗坏血酸,混匀,静置 1 min。加入 5.0 mL 1,10-二氮杂菲缓冲溶液,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量吸光度,所测吸光度减去试剂空白溶液的吸光度,以铁量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算铁的百分含量:

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

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的铁量, μg ;

V_0 ——试液的总体积, mL;

V_1 ——分取试液的体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果表示至两位小数。若铁含量小于 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

%

铁 含 量	允 许 差
0.001 5~0.004 0	0.000 5
>0.004 0~0.010	0.001 0
>0.010~0.025	0.002
>0.025~0.050	0.004
>0.050~0.10	0.008
>0.10~0.30	0.02
>0.30~0.50	0.04

第二篇 方法 2 重铬酸钾滴定法测定铁量

9 范围

本标准规定了铜及铜合金中铁含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中铁含量的测定。测定范围: >0.50%~7.00%。

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

11 方法提要

试料用盐酸和硝酸溶解,在氨性溶液中沉淀铁,沉淀溶于盐酸后,以钨酸钠为指示剂,用三氯化钛还原铁(Ⅲ)至铁(Ⅱ),以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

12 试剂

12.1 氯化铵。

12.2 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

12.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

12.4 氢溴酸(ρ 1.49 g/mL)。

12.5 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

12.6 过氧化氢(30%)。

12.7 硝酸(1+1)。

12.8 盐酸(1+1)。

12.9 硫酸(1+1)。

12.10 氨水(1+99)。

12.11 混合酸:于 650 mL 水中边搅拌边加入 150 mL 硫酸(ρ 1.84 g/mL),加入 200 mL 磷酸(ρ 1.69 g/mL),混匀。

12.12 铝溶液(1.000 g/L):称取 1.000 g 纯铝(铁含量不大于 0.003%)置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 氢氧化钠溶液(50 g/L),加热使其溶解。用盐酸中和至生成的沉淀溶解并过量 10 mL,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

12.13 三氯化钛溶液:取三氯化钛溶液(15%~20%),用盐酸(1+9)稀释 10 倍,混匀。用时现配。

12.14 硫酸亚铁铵溶液(5 g/L):称取 5 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,用硫酸(5+95)溶解并稀释至 1 000 mL,混匀。

12.15 钨酸钠溶液(100 g/L):称取 10 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),置于 150 mL 烧杯中,加 70 mL 水溶解,如有沉淀则需过滤,加 5 mL 磷酸(ρ 1.69 g/mL),用水稀释至 100 mL,混匀。

12.16 二苯胺磺酸钠溶液(2 g/L)。

12.17 重铬酸钾标准滴定溶液 $[(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.01000 \text{ mol/L}]$:称取 0.4903 g 预先经 140~150℃ 烘至恒重,置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾,置于 250 mL 烧杯中,以水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

13 分析步骤

13.1 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.0001 g。

表 3

铁含量, %	试料量, g
>0.50~1.50	1.000
>1.50~4.00	0.400
>4.00~7.00	0.250

独立地进行二次测定,取其平均值。

13.2 空白试验

在空白试验烧杯中,加入 10 mL 铝溶液作载体,随同试料做空白试验至 13.3.6 条。

立即加入 10 mL 混合酸,2.00 mL 硫酸亚铁铵溶液,3 滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈现稳定的紫色为终点,记下消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_1 。加入 2.00 mL 硫酸亚铁铵溶液,再用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至终点,记下消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_2 。

13.3 测定

13.3.1 将试料(13.1)置于 400 mL 烧杯中,加入 5 mL 盐酸、10 mL 硝酸,盖上表皿,加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,用水洗涤表皿和杯壁,用水稀释体积至 200 mL 左右[分析硅为主成分的试料时,将试料(13.1)置于 300 mL 聚四氟乙烯杯中,加入 5 mL 盐酸,10 mL 硝酸,于低温电炉上加热溶解,加 3 mL 氢氟酸、5 mL 高氯酸,蒸发至冒浓厚的白烟,冷却。加入 20 mL 盐酸,待盐类溶解后,将溶液移入 400 mL 烧杯中,用水稀释体积至 200 mL 左右]。

13.3.2 加入 3 g 氯化铵,用氨水(12.5)中和至铜离子全部转化为铜氨络离子(空白溶液中中和至氢氧化铝沉淀出现),再过量 5 mL。煮沸 1 min,静置 5 min,过滤。用氨水(12.10)洗涤烧杯 3 次,洗涤沉淀 3~5 次,弃去滤液。

13.3.3 沉淀用水洗入原烧杯中,滤纸上的残留沉淀,用已加入数滴过氧化氢的 20 mL 热盐酸溶解于原烧杯中,滤纸用热水洗涤 4 次,洗液并入主液中。当砷不小于 0.5 mg 或锑不小于 0.1 mg 时,加入 5 mL 硝酸,5 mL 硫酸,加热蒸发至冒白烟,稍冷。加 10 mL 氢溴酸,加热蒸发至冒浓白烟 2~3 min,稍冷。再加 5 mL 氢溴酸、5 mL 硫酸处理一次,冷却。加入 20 mL 盐酸和几滴过氧化氢。

13.3.4 盖上表皿,加热煮沸破坏过氧化氢,并煮沸至溶液透明,用水稀释体积至 200 mL 左右,以下按 13.3.2 条步骤再进行一次沉淀分离。

13.3.5 铝青铜中铁含量大于 0.50%~1.50% 时,需按 13.3.3 及 13.3.4 条进行第三次沉淀分离。

13.3.6 沉淀用水洗入原烧杯中,滤纸上的残留沉淀用加入数滴过氧化氢的 20 mL 热盐酸溶解于原烧杯中。滤纸用热水洗涤 4 次,洗液并入主液中,盖上表皿,加热煮沸破坏过氧化氢并煮沸至溶液透明,冷却。用水洗涤表皿及杯壁,移去表皿。

13.3.7 用水稀释体积至 130 mL 左右,加 1 mL 钨酸钠溶液,滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色,用重铬酸钾标准滴定溶液缓慢滴定至蓝色消失,不记毫升数。

13.3.8 立即加入 10 mL 混合酸,三滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至呈稳定的紫色为终点。

14 分析结果的表述

按式(2)计算铁的百分含量:

$$\text{Fe}(\%) = \frac{c[V - (V_1 - V_2)] \times 0.05585}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——重铬酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定试料溶液时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——第一次滴定空白溶液时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——第二次滴定空白溶液时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g;

0.055 85——与 1.00 mL 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6K_2Cr_2O_7) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的铁的质量, g/mol。

所得结果表示至两位小数。

15 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 4 中所列允许差。

表 4

‰

铁 含 量	允 许 差
>0.50~1.50	0.06
>1.50~4.00	0.10
>4.00~7.00	0.20