

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,加热微沸 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