

## 铜及铜合金化学分析方法 砷量的测定

代替 GB 5121.7—85  
GB 5122.14—85  
GB 6520.8—86  
GB 8550.15—87

## Copper and copper alloys—Determination of arsenic content

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金中砷含量的测量方法。

本标准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 引用标准

下列标准包括的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。在标准出版时,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。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,铁量高时,在空白溶液中加入相应量的铁抵消其影响。铜及铜合金中共存的其他元素均不干扰测定。

## 4 试剂

4.1 正丁醇。

4.2 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。

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

4.4 硝酸(1+1)。

4.5 盐酸(1+1)。

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

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

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

4.9 盐酸[ $c(\text{HCl})=0.9 \text{ mol/L}$ ]。

4.10 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。

4.11 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。

4.12 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。

4.13 正丁醇-乙酸乙酯混合液:正丁醇与乙酸乙酯等体积混合。

4.14 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

4.15 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(4.5)，加热溶解、冷却。用水稀释至 100 mL，混匀。当天配制。

4.16 铁溶液：称取 0.200 g 纯铁(砷含量小于 0.001%)，加入 10 mL 盐酸(4.5)，滴加 2~3 mL 过氧化氢(30%)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。此溶液 1 mL 含 1 mg 铁。

4.17 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 200~300 mL，加入 2 滴酚酞乙醇溶液(10 g/L)，用硝酸(4.4)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。

4.18 砷标准溶液：移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu\text{g}$  砷。

## 5 仪器

分光光度计。

## 6 分析步骤

### 6.1 试料

按表 1 称取试料，精确至 0.000 1 g。

表 1

砷含量，%	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

独立地进行二次测定，取其平均值。

### 6.2 空白试验

6.2.1 随同试料做空白试验。

6.2.2 分析硅青铜时，移取铁溶液，使其铁量与试料量中铁量相近。随同试料做空白试验。

### 6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 混合酸，加热溶解并蒸发至 2~3 mL，冷却。加入 10 mL 盐酸(4.8)，溶解盐类。

6.3.1.1 砷含量不大于 0.04% 时，将溶液移入 125 mL 分液漏斗中，用 20 mL 盐酸(4.9)分次洗涤烧杯，洗液并入主液中，加入 2 mL 次溴酸钠溶液，混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.1.2 砷含量大于 0.04% 时，用盐酸(4.8)将溶液(6.3.1)移入 100 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。按表 1 移取试液于 125 mL 分液漏斗中，加入 20 mL 盐酸(4.9)，2 mL 次溴酸钠溶液，混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.2 分析硅青铜时，将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 混合酸，加热溶解并蒸发至干，冷却。加入 5 mL 盐酸(4.2)，蒸发至干，冷却。再加入 5 mL 盐酸(4.2)，蒸发至干，冷却。加入 10 mL 盐酸(4.8)，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(4.9)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,混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.3 分析银铜时,将试料(6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.4),加热溶解并蒸发至近干,冷却。加入 10 mL 硝酸(4.6)溶解盐类,移入 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 硝酸(4.7)分次洗涤烧杯,洗液并入主液中,滴加高锰酸钾溶液至保持微红色,混匀。放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.3.4 向试液(6.3.1.1 或 6.3.1.2 或 6.3.2 或 6.3.3)中加入 5 mL 钼酸铵溶液,混匀。放置 5 min。加入 2 mL 正丁醇,振荡使其溶于水相中。

6.3.5 加入 15 mL 正丁醇-三氯甲烷混合液,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,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)。

6.3.6 向溶液中加入 5 mL 盐酸(4.5)[含银溶液加入 4 mL 硝酸(4.4)],混匀。加入 20 mL 正丁醇-乙酸乙酯混合液(4.13),振荡 1 min,静置分层后弃去水相。

6.3.7 向有机相中加入 20 mL 硝酸(4.6),振荡 30 s,静置分层后弃去水相。如前重复一次。

6.3.8 向有机相中加入 10 mL 氯化亚锡溶液,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,用正丁醇稀释至刻度,混匀。

6.3.9 移取部分试液于 1 cm(称 0.5 g 试料的用 2 cm)吸收皿中,以试料空白为参比,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量。

#### 6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 或 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 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(4.8),加水至 30 mL,加入 2 mL 次溴酸钠溶液,混匀,放置 5 min。以下按 6.3.4~6.3.8 条进行。

6.4.2 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)计算砷的百分含量:

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

式中:  $m_1$ ——自工作曲线上查得的砷量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——试液总体积, mL;

$V_1$ ——分取试液体积, mL;

$m_0$ ——试料的质量, g。

### 8 允许差

实验室内分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2

%

砷 含 量	允 许 差
0.001 0~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.007 0	0.001 0
>0.007 0~0.015	0.002 0

表 2(完)

%

砷 含 量	允 许 差
>0.015~0.030	0.004
>0.030~0.060	0.006
>0.060~0.10	0.010

