



中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.3—2008

代替 GB/T 6987.3—2001, GB/T 6987.29—2001

铝及铝合金化学分析方法 第3部分：铜含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys
—Part 3: Determination of copper content

MAGY INSTRUMENT
专业光谱设计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686



2008-03-31 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



前 言

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》是对 GB/T 6987—2001《铝及铝合金化学分析方法》的修订,本次修订将原标准号 GB/T 6987 改为 GB/T 20975。

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为 25 个部分:

- 第 1 部分:汞含量的测定 冷原子吸收光谱法
- 第 2 部分:砷含量的测定 钼蓝分光光度法
- 第 3 部分:铜含量的测定
- 第 4 部分:铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法
- 第 5 部分:硅含量的测定
- 第 6 部分:镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 7 部分:锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法
- 第 8 部分:锌含量的测定
- 第 9 部分:锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 10 部分:锡含量的测定
- 第 11 部分:铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 12 部分:钛含量的测定
- 第 13 部分:钒含量的测定 苯甲酰苯胺分光光度法
- 第 14 部分:镍含量的测定
- 第 15 部分:硼含量的测定
- 第 16 部分:镁含量的测定
- 第 17 部分:铈含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 18 部分:铬含量的测定
- 第 19 部分:钴含量的测定
- 第 20 部分:镓含量的测定 丁基罗丹明 B 分光光度法
- 第 21 部分:钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 22 部分:铍含量的测定 依来铬氰兰 R 分光光度法
- 第 23 部分:铋含量的测定 碘化钾分光光度法
- 第 24 部分:稀土总含量的测定
- 第 25 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法

本部分为第 3 部分。对应于 ISO 3980:1977《铝及铝合金 铜的测定 原子吸收分光光度法》、ISO 796:1973《铝及铝合金 铜的测定 电解法》和 ISO 795:1976《铝及铝合金 铜的测定 草酰二酰肼光度法》,一致性程度分别为修改采用、等同采用和等同采用。附录 A 中列出了本部分“方法一”的章条和对应的国际标准章条的对照一览表,附录 B 中列出了本部分“方法一”和对应的国际标准技术性差异。

本部分代替 GB/T 6987.3—2001《铝及铝合金化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定铜量》和 GB/T 6987.29—2001《铝及铝合金化学分析方法 新亚铜灵分光光度法测定铜量》。本次修订将 GB/T 6987.29—2001 的相关内容纳入本部分。

本部分与 GB/T 6987.3 相比主要变化如下:

- 将分析范围的上限由原来的 5% 扩展为 8%;

- 增加了“重复性”和“质量保证与控制”条款；
- 将 GB/T 6987.29—2001 的内容作为本部分的“方法一：新亚铜灵分光光度法”，并在工作曲线上增加 0.50 mL 一个点；
- 将原标准中内容作为“方法二：火焰原子吸收光谱法”；
- 增加了“方法三：电解重量法”和“方法四：草酰二酰肼分光光度法”。

本部分附录 C、附录 D 和附录 E 为规范性附录，附录 A、附录 B 为资料性附录。

本部分的“方法一：新亚铜灵分光光度法”为铜含量在 0.000 5%~0.012% (含 0.012%) 的铝及铝合金仲裁方法，“方法二：火焰原子吸收光谱法”为铜含量在 0.012%~8.0% (不含 0.012%) 的铝及铝合金仲裁方法。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由东北轻合金有限责任公司、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分起草单位：抚顺铝业有限公司、霍煤鸿骏铝电有限公司。

本部分方法一主要起草人：刘丽、张颖、杨宇宏、席欢、葛立新、范顺科。

本部分方法二主要起草人：李志辉、刘淑兰、姚永峰、席欢、马存真、朱玉华。

本部分方法三主要起草人：计春雷、徐铁玲、席欢。

本部分方法四主要起草人：杨宇宏、计春雷、席欢。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6987.3—1986、GB/T 6987.3—2001；
- GB/T 6987.29—2001。

MACY 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

铝及铝合金化学分析方法

第3部分：铜含量的测定

方法一：新亚铜灵分光光度法

1 范围

本方法规定了铝及铝合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于铝及铝合金中铜含量的测定。测定范围：0.000 5%~0.012%。

2 方法提要

试样用盐酸、硝酸溶解，用盐酸羟胺将二价铜离子还原为一价铜离子，于 pH 值约 4.5 用三氯甲烷萃取新亚铜灵与一价铜离子形成的有色络合物，于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

- 3.1 氢氟酸(ρ1.14 g/L)。
- 3.2 盐酸(1+1)。
- 3.3 硝酸(1+1)。
- 3.4 硫酸(1+1)。
- 3.5 氨水(1+1)。
- 3.6 刚果红试纸。
- 3.7 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。
- 3.8 柠檬酸铵溶液(500 g/L)。
- 3.9 新亚铜灵乙醇溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉于烧杯中，用无水乙醇稀释至 100 mL(放置过夜)。
- 3.10 三氯甲烷。
- 3.11 铜标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 电解铜(纯度>99.95%)，置于预先盛有 20 mL 水和 10 mL 硝酸(3.3)的 400 mL 烧杯中，盖上表面皿，待溶解完全后，置于水浴上蒸发至结晶开始析出，用水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。
- 3.12 铜标准溶液：移取 50.00 mL 铜标准贮存溶液(3.11)置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 铜。
- 3.13 铜标准溶液：移取 50.00 mL 铜标准溶液(3.12)置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.01 mg 铜。

4 仪器

分光光度计。

5 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.50 g 试样(5),精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 水,15 mL 盐酸(3.2)。待试料溶解完全后加入 2 mL 硝酸(3.3),加热煮沸 2 min~3 min,驱除氮的氧化物(空白蒸发至 2 mL 左右),用少量水洗杯壁,冷却至室温。以慢速滤纸过滤(如清亮可不过滤)。用热盐酸(3.2)洗涤滤纸和残渣 8 次~10 次。收集滤液和洗液于 400 mL 烧杯中,如有大量残渣,将滤纸连同残渣置于铂坩埚中,烘干后于 550℃ 灰化完全(不要燃烧),冷却。加入 2 mL 硫酸(3.4),5 mL 氢氟酸(3.1),逐滴滴入硝酸(3.3)至溶液清亮。加热蒸发至冒硫酸烟,于 700℃ 灼烧 10 min(不超过 700℃),冷却。加入 1 mL~2 mL 盐酸(3.2)和数毫升水,加热使沉淀完全溶解(如浑浊需过滤),将此溶液合并于主试液中。

6.4.2 在试液中加入 8 mL 柠檬酸铵溶液(3.8),5 mL 盐酸羟胺溶液(3.7),混匀,加入 5 mL 新亚铜灵乙醇溶液(3.9),投入一小块刚果红试纸,用氨水(3.5),调到刚果红试纸变红色后,改用 pH 试纸再继续小心调至 pH 值约 4.5,将试液移入分液漏斗中,使体积约 60 mL~70 mL,加入 10.00 mL 三氯甲烷(3.10)萃取 2 min。

6.4.3 将有机相的部分试液移入 1 cm 吸收池中,以三氯甲烷(3.10)作参比,于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度,将所测得吸光度减去空白试验溶液的吸光度后,从工作曲线上查得相应的铜量。

6.5 工作曲线的绘制

移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 铜标准溶液(3.13)于一组 250 mL 烧杯中,各加入 20 mL 水和 3 mL 盐酸(3.2),混匀。以下按 6.4.2 进行,无需调整 pH 值,以试剂空白溶液(未加铜标准溶液者)为参比,于分光光度计在波长 460 nm 处测量其吸光度。以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按公式(1)计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})(\%)$:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 自工作曲线上查得的铜量,单位为毫克(mg);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得。

铜的质量分数/%:	0.001 7	0.006 1	0.012
重复性限 r /%:	0.000 2	0.000 3	0.002

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1

铜的质量分数/%	允许差/%
0.000 5~0.001 0	0.000 2
>0.001 0~0.002 5	0.000 4
>0.002 5~0.005 0	0.000 7
>0.005 0~0.008 0	0.001 0
>0.008 0~0.012	0.001 5

9 质量控制与保证

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

方法二:火焰原子吸收光谱法

10 范围

本方法规定了铝和铝合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于铝和铝合金中铜含量的测定。测定范围:0.005 0%~8.00%。

11 方法提要

试样用盐酸和过氧化氢溶解,于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,用空气-乙炔(或一氧化二氮-乙炔)贫燃性火焰进行铜量测定。

12 试剂

12.1 铝($\geq 99.99\%$,不含铜)。

12.2 氢氟酸($\rho 1.14$ g/mL)。

12.3 硝酸($\rho 1.42$ g/mL)。

12.4 过氧化氢($\rho 1.10$ g/mL)。

12.5 盐酸(1+1)。

12.6 硫酸(1+1)。

12.7 铝溶液(20 mg/mL):称取 20.00 g 经酸洗的铝(12.1)置于 1 000 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入总量为 600 mL 的盐酸(12.5)。待剧烈反应停止后,缓慢加热至完全溶解,然后加入数滴过氧化氢(12.4),煮沸数分钟以分解过量的过氧化氢,冷却。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

12.8 铜标准贮存溶液:称取 1.000 g 电解铜(纯度 $> 99.95\%$),置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 5 mL 硝酸(12.3),缓慢加热至完全溶解,冷却。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铜。

12.9 铜标准溶液(用时现配):移取 100.00 mL 铜标准贮存溶液(12.8)置于 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 铜。

12.10 铜标准溶液(用时现配):移取 50.00 mL 铜标准贮存溶液(12.8)置于 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.05 mg 铜。

13 仪器

原子吸收光谱仪,附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用:

- 灵敏度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,铜的特征浓度应不大于 0.033 mg/mL。
- 精密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零浓度”溶液)测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。
- 工作曲线线性:将工作曲线按浓度等分五段,最高段的吸光度差值与最低的吸光度差值之比,应不小于 0.7。

14 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 1.00 g 试样(14),精确至 0.000 1 g。

15.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

15.3 空白试验

称取 1.00 g 铝(12.1),精确至 0.000 1 g,随同试料做空白试验。

15.4 测定

15.4.1 将试料(15.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 30 mL~40 mL 水,分次加入总量为 30 mL 盐酸(12.5),待剧烈反应停止后,缓慢加热至试料完全溶解。滴加适量的过氧化氢(12.4),加热煮沸 10 min,以除去过量的过氧化氢,冷却。

15.4.2 如有不溶物需过滤,洗涤,保留此溶液为主滤液,将残渣连同滤纸置于铂坩埚中,灰化(勿使滤纸燃着),在约 550℃ 灼烧,冷却。加入 2 mL 硫酸(12.6)和 5 mL 氢氟酸(12.2),并逐滴加入硝酸(12.3)至溶液清亮(约 1 mL),加热蒸发至干。在约 700℃ 下灼烧 10 min,冷却。用尽量少的盐酸(12.5)溶解残渣(必要时过滤),将此溶液合并于主滤液中。

15.4.3 根据试料中铜含量按下述操作:

铜的质量分数在 0.005%~0.05% 时,将溶液(15.4.1)或处理不溶物后合并的溶液(15.4.2)移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

铜的质量分数在 >0.05%~0.50% 时,将溶液(15.4.1)或处理不溶物后合并的溶液(15.4.2)移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

铜的质量分数在 >0.50%~5.00% 时,将溶液(15.4.1)或处理不溶物后合并的溶液(15.4.2)移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。再移取 20.00 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

铜的质量分数在 >5.00%~8.00% 时,将溶液(15.4.1)或处理不溶物后合并的溶液(15.4.2)移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。再移取 10.00 mL 此溶液于 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

15.4.4 将随同试料所作的空白试验溶液(15.3)及根据试料中铜含量而制备的试液(15.4.3)于原子吸

收光谱仪波长 324.7 nm 处,用空气-乙炔(或一氧化二氮-乙炔)贫燃性火焰,以水调零,测量试液的吸光度,从工作曲线上查得相应的铜量。

15.5 工作曲线的绘制

15.5.1 铜的质量分数为 0.005%~0.05% 时,移取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 铜标准溶液(12.10),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 50.0 mL 铝溶液(12.7),以水稀释至刻度,混匀。

15.5.2 铜的质量分数为 >0.05%~0.5% 时,移取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 铜标准溶液(12.10),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 铝溶液(12.7),以水稀释至刻度,混匀。

15.5.3 铜的质量分数为 >0.5%~5.00% 时,移取 0、2.00、4.00、8.00、12.00、16.00、20.00 mL 铜标准溶液(12.9),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 2.0 mL 铝溶液(12.7),以水稀释至刻度,混匀。

15.5.4 铜的质量分数为 >5.00%~8.00% 时,移取 0、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 mL 铜标准溶液(12.9),分别置于一组 250 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 铝溶液(12.7),以水稀释至刻度,混匀。

15.6 测量

将系列标准溶液(15.5.1),(15.5.2),(15.5.3)和(15.5.4)于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,用空气-乙炔(或一氧化二氮-乙炔)贫燃性火焰,以水调零,测量系列标准溶液和“零浓度”溶液(不加铜标准溶液者)的吸光度,以铜量为横坐标,吸光度(减去“零浓度”溶液吸光度)为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的计算

按公式(2)计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})(\%)$;

$$w(\text{Cu}) = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^{-3} \times R}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的随同试料所作的空白试验溶液的铜量,单位为毫克(mg);

m_2 ——自工作曲线上查得的试液的铜量,单位为毫克(mg);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

R ——稀释系数,15.4.3 中四种情况的 R 值分别为 1、10、25 和 100。

17 精密度

17.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得。

铜的质量分数/%:	0.005 9	0.096	1.66	5.27	7.28
重复性限 r /%:	0.000 9	0.006	0.06	0.09	0.06

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

铜的质量分数/%	允许差/%
0.005 0~0.007 5	0.001 0
>0.007 5~0.010	0.001 5
>0.010~0.025	0.002
>0.025~0.050	0.003
>0.050~0.075	0.006

表 2 (续)

铜的质量分数/%	允许差/%
>0.075~0.100	0.010
>0.100~0.25	0.015
>0.25~0.50	0.02
>0.50~0.75	0.03
>0.75~1.00	0.04
>1.00~2.00	0.05
>2.00~3.00	0.07
>3.00~4.00	0.10
>4.00~5.00	0.13
>5.00~6.00	0.16
>6.00~7.00	0.18
>7.00~8.00	0.20

18 质量控制与保证

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

方法三:电解重量法

19 适用范围

本方法规定了铝和铝合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于铝和铝合金中铜含量的测定。测定范围: $\geq 0.50\%$ 。

本方法不适用于下列的特殊情况,下列情况应按附录 C 或附录 D 加以修正。

- a) 含锡或锑的合金(见附录 C)。
- b) 含铋的合金(见附录 D)。

20 方法提要

试料以高氯酸、硝酸混合酸溶解。硅用高氯酸脱水,过滤。挥发含硅残渣并从中回收铜,加入硝酸后电解,称量电极上的铜量。

21 试剂

21.1 乙醇 ρ 约 0.816 g/mL,95%(体积分数)溶液。

21.2 氨基磺酸(NH_2SOH_2)。

21.3 氢溴酸 ρ 约 1.49 g/mL,48%(体积分数)溶液。

21.4 盐酸 ρ 1.1 g/mL。

取 500 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)用水稀释到 1 000 mL。

21.5 氢氟酸 ρ 约 1.14 g/mL,40%(质量分数)溶液。

21.6 硝酸约 ρ 约 1.40 g/mL。

21.7 硝酸 ρ 1.23 g/mL。

取 500 硝酸(3.6),用水稀释到 1 000 mL。

21.8 高氯酸 ρ_1 : 67 g/mL。

[高氯酸, ρ_1 : 54 g/mL 一样可用。1 000 mL 高氯酸(ρ_1 : 67 g/mL)等于 1 270 mL 高氯酸(ρ_1 : 54 g/mL)]

21.9 高氯酸 ρ_1 : 33 g/mL。

取 500 mL 高氯酸(21.8),用水稀释到 1 000 mL。

21.10 硫酸 ρ_1 : 33 g/mL。

小心加 35 mL 硫酸(ρ_1 : 84 g/mL)于水中,冷却后用水稀释到 100 mL。

21.11 酒石酸溶液 300 g/L

溶解 300 mL 的酒石酸($C_4H_6O_6$)在少量水中,然后用水稀释到 100 mL。

21.12 氨水 ρ_0 : 95 g/mL 溶液

取 500 mL 氨水溶液, ρ_0 : 90 g/mL,用水稀释到 1 000 mL。

21.13 溴水饱和溶液。

21.14 甲酸混合剂

用水约 50 mL 稀释 20 mL 甲酸($HCOOH$, ρ_1 : 20 g/mL),后加 3 mL 氨水溶液(ρ_0 : 90 g/mL)并用水稀释到 100 mL。

21.15 甲酸混合洗液

用水稀释 25 mL 甲酸混合剂(21.14)至 1 000 mL,加热到 50°C~60°C,用硫化氢饱和,使用前配制。

21.16 甲基红溶液

溶解 0.1 g 甲基红在 100 mL 95%乙醇(体积分数)(3.1)中。

22 仪器

22.1 普通实验室装置。

22.2 实验室电解仪带有搅拌电解液的装置(如旋转阳极或磁性搅拌器)。

22.3 圆柱形铂-铱丝网状阴极(文克勒电极)。

22.4 铂-铱阳极(螺旋状或网状等)。

23 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

24 分析步骤

24.1 称样

称样量按表 3 所示的量,称准到 ± 0.001 g。

24.2 测定

24.2.1 试样的溶解

根据含铜量取表 3 所示的试样量和相应的试剂量。

表 3

含铜量(质量分数)/%	试样量/g	高氯酸体积/mL(21.9)	硝酸体积/mL(21.6)
0.50~2	5	180	5
$\geq 2 \sim 5$	2	75	5
> 5	1	40	5

把试样置于适当的容器中(瓷皿或烧杯),使用前混合适量的高氯酸(21.9)和硝酸(21.6),加少量此

种高氯酸硝酸混合剂到试样中去,用玻璃表皿盖住容器,适当加热使反应开始后,立即停止加热,小心加入剩余的那部分高氯酸硝酸混合剂,必要时进行冷却。

如果试样溶解有困难,可滴加数滴盐酸(21.4),当试样完全溶解,蒸发至冒高氯酸白烟,注意避免飞溅,继续蒸发并冒烟 15 min~20 min,让其冷却,根据试样量的多少,加沸水约 200 mL~400 mL,搅拌并煮沸约 5 min。

24.2.2 过滤和洗涤

放在温处(40℃~60℃)使残渣下沉,然后用含有少量纸浆的中滤纸过滤,用沸水小心洗涤容器,沉淀和滤纸,收集滤液和洗液在一适当的容器中(如 400 mL~1000 mL 烧杯)。

注:必须充分洗涤,因为二氧化硅沉淀中有高氯酸,滤纸灰化时,可能导致飞溅。

24.2.3 残渣中铜的回收

将滤纸和残渣放在一个铂容器中,在 110℃~120℃ 的烘箱中烤干,然后小心在 500℃~600℃ 使滤纸灼烧完全,注意不要使滤纸突然着火(避免铜的损失),冷却,加 1 mL 硫酸(21.10)、2 mL~5 mL 氢氟酸(21.5),滴加硝酸(21.7)一直到溶液完全消彻,蒸发至干,不用灼烧,用少量热水和约 1 mL 高氯酸(21.9)浸取残渣,加热溶解,必要时过滤,将所得溶液加到主溶液中。

24.2.4 电解

调整溶液体积约为 200 mL~300 mL,加 6 mL~10 mL 硝酸(21.7)和约 1 g 氨基磺酸(21.2),装上电极,盖上烧杯并连结电极于电解仪上,溶液在室温下电解(或在 40℃~50℃),用电流密度为每平方分米阴极表面 0.5 A~1 A,同时搅拌电解液。

注:电解前,将网状阴极在 600℃~900℃ 灼烧,然后冷却,浸阴极于乙醇(21.1),在烘箱中(温度在 100℃~110℃)烘至乙醇挥发尽(约 10 min),放在干燥器中,冷却后称重。

为了检查铜在阴极上沉析是否完全,加水提高电解液的液面约 1 cm,加约 1 g 氨基磺酸(21.2),继续电解 15 min~30 min。如果电解完全则在新的浸入电极部分,便不再有铜析出,如果发现析出继续电解数分钟,再加水后,再电解直到不再有析出,此时不要中断电流,将存有电解液的容器移开,并立即换上一存有足量水的大烧杯使电极全部浸入水中。

几秒钟后,移开烧杯,切断电流,折下电解仪上的电极,将阴极很快浸入乙醇(21.1),洗涤,在烘箱中(100℃~110℃)将阴极干燥到乙醇挥发尽(约 10 min),取出放在干燥器中冷却并称重。

当电解完毕时,电解液和洗涤液用对铜很灵敏的试剂检查不能有明显的反应。

注:为了进一步检查阴极的重量,可将沉析出的铜溶解于硝酸中,经小心洗涤阴极,然后在 800℃~900℃ 灼烧,并按 24.2.4 注中所述方法再检查它的重量。

25 分析结果的计算

按公式(3)计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})(\%)$:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——称样量,单位为克(g);

m_1 ——电解前阴极的质量,单位为克(g);

m_2 ——阴极和铜沉淀的质量,单位为克(g)。

26 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 使用方法的参考文献;
- b) 结果和所用的计算方法;

- c) 测定中注意的任何异常现象;
- d) 在本部分中不包括的操作或自己选择方法的。

方法四:草酰二酰肼分光光度法

27 适用范围

本方法规定了铝和铝合金中铜含量的测定方法。

本方法适用于铝和铝合金中铜含量的测定。测定范围:0.002%~0.8%。

本方法不适用于合金中硅含量高于1%的特殊情况,对此应照附录E所述加以修改。

28 方法提要

试样用盐酸溶解。在乙醛存在下,以一定量氨溶液调节溶液至pH值9.1~9.5之间,铜与草酰二酰肼形成紫色络合物。

于波长约540 nm处进行光度测量。

29 试剂

分析中所用试剂均为分析纯,水均用蒸馏水或同等纯度的水。

- 29.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 29.2 氢氟酸(约 ρ 1.15 g/mL)。
- 29.3 硝酸(1+1)。
- 29.4 硫酸(1+19)。
- 29.5 过氧化氢(ρ 1.12 g/mL)。
- 29.6 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 29.7 柠檬酸溶液(500 g/L)。
- 29.8 乙醛溶液(400 g/L)。

将400 g乙醛(CH_3CHO)置于1 000 mL的容量瓶中冷却至约5℃。慢慢地加入冷却的蒸馏水(约5℃),稀释至1 000 mL,摇匀。贮存于温度约15℃处。由于乙醛同水混合时产生热,并且乙醛(沸点21℃)很容易挥发,建议混合时将容器放在冷水中冷却。

- 29.9 草酰二酰肼溶液(2.5 g/L)。

将2.5 g草酰二酰肼($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$)溶于温水(40℃~50℃)中,冷却至20℃后,稀释至1 000 mL,如需要,过滤。

29.10 铜标准溶液

29.10.1 在一个适当容积(如400 mL)的高型烧杯中,将1.000 g电解铜(纯度 $\geq 99.95\%$)溶于20 mL水和10 mL硝酸(29.3)的混合溶液中,盖上表面皿。待溶解完全后,置于水浴上蒸发至开始结晶,用水稀释,移入于1 000 mL容量瓶中,冲洗烧杯,冷却后,用水稀至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

29.10.2 溶解3.929 6 g含五个结晶水的硫酸铜(II)($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)于水中,稀释至1 000 mL,混匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

29.11 铜标准溶液,移取50.0 mL铜标准溶液(29.10)于1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含0.05 mg铜。

29.12 铜标准溶液,移取50.0 mL铜标准溶液(29.11)于500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含5 μg 铜。用时配制。

29.13 铜标准溶液,移取50.0 mL铜标准溶液(29.12)于1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含2.5 μg 铜。用时配制。

30 仪器

光电光度计或分光光度计(波长约 540 nm)

31 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

32 分析步骤

32.1 校准曲线

32.1.1 盐酸溶解液

于 250 mL 烧杯中,加 30 mL 盐酸(29.1)和 1 mL 过氧化氢(29.5),然后蒸发溶液至近干,加 50 mL 水,加热煮沸,并保持煮沸 5 min,冷却,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。

32.1.2 调节 pH 值的预备试验

于适当容积(如 20 mL 或 100 mL)的烧杯中,加入 10 mL 盐酸溶液(29.1),10 mL 铜标准溶液(29.12)和 2 mL 柠檬酸溶液(29.7),混匀,并加 10 mL 乙醛溶液(29.8)。

一边搅拌,一边用带刻度的移液管或滴定管加入足够的氨溶液(29.6),使溶液 pH 值约为 9.3(在 pH9.1~pH9.5 的范围内)。

记下调节 pH 值所用氨溶液的体积(大约 7 mL~9 mL),弃去此试液。

32.1.3 校准曲线的绘制

于 9 个 50 mL 容量瓶中各加 10 mL 盐酸溶液(29.1),然后分别加 0(补偿溶液)、2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0 mL 铜标准溶液(29.13)。在剩下的容量瓶中,分别加入 6.0、8.0 和 10.0 mL 铜标准溶液(29.12)。再于每个容量瓶中各加 2 mL 柠檬酸溶液(29.7),混匀,然后加入预备试验(见 32.1.2)所确定的氨溶液(29.6)量和 10 mL 乙醛溶液(29.8),冷却至约 20°C,最后加 10 mL 草酰二酰肼溶液(29.9)。

用水稀释至 50 mL,混匀,30 min 后,以补偿溶液为参比调节仪器至零吸光度于吸收曲线最高峰(波长约 540 nm)处进行光度测定。

绘制曲线:以 50 mL 溶液中所含铜量为横坐标,以相应的吸光度值为纵坐标作图。

32.2 称样

称样量(精确±0.001 g)如表 4。

表 4

估计的铜含量(质量分数)/%	试样称取量/g	主液的体积/mL	分取液的体积/mL	分液中铜含量/μg
0.002~0.02	2	100	10.0	4~40
>0.02~0.08	1	200	10.0	10~40
>0.08~0.2	1	500	10.0	16~40
>0.2~0.4	1	500	5.0	20~40
>0.4~0.8	0.5	500	5.0	20~40

32.3 测定

32.3.1 试样的溶解

根据估计的铜含量,试样的称取量、主液的体积和分取液的体积如表 4 所示。

将试样置于适当容积(如 250 mL)的高型烧杯中,加约 20 mL 水,然后慢慢加入 30 mL 盐酸(29.1),盖上表皿,如果需要,徐徐加热加速溶解,滴加 1 mL 过氧化氢(29.5),然后煮沸,蒸发至糖浆状。

加约 50 mL 热水,加热使盐类溶解完全,冷却,必要时以中速滤纸过滤,收集滤液于适当体积的容量瓶(见表 4 中主液体积一栏)中,用温水洗烧杯及滤纸,并把洗液合并于主溶液中。

冷却至室温,用水稀至刻度,混匀。

32.3.2 调节 pH 值的预备试验

按表规定分取部分溶液于适当容积(如 50 mL 或 100 mL)烧杯中,加约 10 mL 水,如 2 g 试样加 3 mL 柠檬酸溶液(29.7),1 g 或 0.5 g 试样加 2 mL 柠檬酸溶液(29.7),混匀,然后加 10 mL 乙醛溶液(29.8)。

一边搅拌,一边用带刻度的移液管或滴定管加入足够的氨溶液(29.6),使溶液 pH 值约为 9.3(在 pH9.1~pH9.5 的范围内)。

记下调节 pH 值所用氨溶液的体积(大约 7 mL~9 mL),弃去该试液。

32.3.3 显色

分取同调节 pH 值的预备试验同样量的主溶液,置于 50 mL 容量瓶中,加 2 g 试样加 3 mL 柠檬酸(29.7),1 g 或 0.5 g 试样加 2 mL 柠檬酸(29.7),混匀。加入预备试验(见 32.3.2)所确定的氨溶液(29.6)量。然后加 10 mL 乙醛溶液(29.8)和 10 mL 草酰二酰肼溶液(29.9),冷却至约 20℃,用水稀至刻度,混匀。

32.3.4 空白试验

于适当容积(如 250 mL)的高型烧杯中,加 30 mL 盐酸(29.1)和 1 mL 过氧化氢(29.5),盖上表皿,蒸发至近干,用水稀释,将溶液转移到容积所用同试样主溶液相同的容量瓶中,冷至室温,稀释至刻度。

分取同显色反应用量相同的溶液,按 32.3.2 操作调节 pH 值。

然后分取第二份空白溶液,按 32.3.3 操作进行。

32.3.5 吸光度测定

30 min 后,以空白溶液为参比调节仪器至零吸光度,于吸收曲线最高峰(波长约 540 nm)处进行显色溶液的光度测定。

33 分析结果的计算

由校准的曲线确定相当于主液分取液的光度测定值的铜量(mg)。

由公式(4)计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})(\%)$:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m_1 \times D}{10m_0} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_0 ——试样的称取量,单位为克(g);

m_1 ——主液分取中测得的铜量,单位为毫克(mg);

D ——主液与分取液之体积比。

34 试验报告

试验报告应包括如下细则:

- a) 所用方法的参考资料;
- b) 结果及所用的计算方法;
- c) 测定中注意到的任何不正常现象;
- d) 在本部分中未包括的任何操作或者任意选取的操作。

附录 A

(资料性附录)

本部分章条编号与 ISO 3980:1977 章条编号对照

表 A.1 给出了本部分章条编号与 ISO 3980:1977 章条编号对照一览表。

表 A.1 本部分章条编号与 ISO 3980:1977 章条编号对照表

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
10	1 和 2 部分内容
11	3
12.1 和 12.7	4.6
12.2	4.4
12.3	4.5
12.4	4.2
12.5	4.1
12.6	4.3
12.8~12.10	4.7~4.8
13	5
14	6.2
15.1	7.1
15.2~15.3	—
15.4.1~15.4.2	7.3.1
15.4.3	7.3.1.1~7.3.1.3
15.4.4	—
15.5.1~15.5.3	7.2.1.1~7.2.1.3
15.5.4	—
15.6	7.2.2
16	8
17	9
18	—
—	10

附录 B
(资料性附录)

本部分的方法二与 ISO 3980:1977 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分与 ISO 3980:1977 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本部分的方法二与 ISO 3980:1977 技术性差异及其原因表

本部分的章条编号	技术性差异	原因
10	删除 ISO 3980:1977 中的 1 章的“原子吸收分光光度法”。 将 ISO 3980:1977 中的 2 章的分析上限“5%”扩展为“8.00%”	适应我国标准版式。 适应我国铝行业发展的需求
12.7	删除 ISO 3980:1977 国际标准 4.8 中的“加滴金属汞促进分解”	满足我国环保要求。以适合我国国情
12.10	将 ISO 3980:1977 国际标准 4.8 中的铜标准溶液浓度“1 mL 含 0.01 mg 铜”改为“1 mL 含 0.05 mg 铜”	适应我国实际操作习惯
13	删除 ISO 3980:1977 中的 5.1 和 5.2	术语和定义 5.1 和 5.2 广为人知,我国实验室均能满足,在本方法中不再重复
14	删除 ISO 3980:1977 国际标准 6.1	我国铝产品标准中已另有规定
15.1	与 ISO 3980:1977 国际标准 7.1 相比,提高了称量精度,规定了有效数字位数	适应我国标准版式
15.2、15.3	与 ISO 3980:1977 国际标准第 7 章相比,增加了“测定次数”和“空白试验”	适应我国质量管理
15.4	将 ISO 3980:1977 标准 7.3 中的“铜含量”改为“铜的质量分数”,只表述不同。 与 ISO 3980:1977 标准比增加了 15.4.4 试液测试的条件。 与 ISO 3980:1977 标准比增加了分析上限部分试样溶液的制备	适应我国标准版式。 适应我国标准体制和操作习惯。 分析上限扩展的需要
15.5	与 ISO 3980:1977 标准 7.2.1 比增加了分析上限部分标准曲线的绘制	分析上限扩展的需要
16	与 ISO 3980:1977 标准第 8 章相比,只是稀释系数 R 表述不同	适应我国标准版式
17	将 ISO 3980:1977 标准的第 9 章补充完整	ISO 3980:1977 标准的第 9 章只有标题,无实际内容,将其补充完整,适应我国标准体制
18	与 ISO 3980:1977 标准相比增加了“质量控制与保证”	满足我国质量管理,适应我国标准版式

附 录 C

(规范性附录)

含锡或铈铝合金的特殊情况

C.1 使用特殊方法的原理

锡和铈干扰用电解法测定铜,需从高氯酸溶液中以溴化物形式挥除。

C.2 普通方法的改进

第 24 条中,以表 D.1 代替表 3。

按下列所述代替 24.2.1。

根据铜、锡或铈的含量,按表 D.1 中所示称样量,并用相应量的试剂溶样。

将试样置于适当的容器中(如约 600 mL~1 000 mL 的瓷皿),加适量的高氯酸(21.9),盖上表皿,小心加入少量用前混合好的氢溴酸(21.3)和溴水(21.13),这个操作应在通风橱中进行,需要时,容器可以适当加热,当完全溶解时,用水洗涤表皿并移去,然后逐渐升高温度,将溶液浓缩直到冒浓的高氯酸白烟,继续冒烟蒸发 5 min,然后盖上表皿,继续加热约 20 min,取下冷却,根据试样的多少,加入沸水 200 mL~400 mL,搅拌并煮沸约 5 min。

MACY
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

附录 D
(规范性附录)
含铍铝合金的特殊情况

D.1 原理

在甲酸介质的缓冲液中以硫化氢沉淀铜和第二组金属。
在硝酸中溶解硫化物。
在稀盐酸中以氯化物除去铍。
用高氯酸代替其他酸。
按普通方法电解。

D.2 普通方法的改进

在 24.2.3 后面增加以下操作:

24.2.3.1 第二组金属的沉淀

将溶液浓缩至约 200 mL, 然后把它注入到 500 mL 容积的锥形瓶中, 用尽可能少的水洗涤烧杯, 将洗涤液并入溶液中。

表 D.1

含铜量(质量分数)/%	含锡或含锑量 (质量分数)/%	试样量/g	高氯酸体积(21.9)/ mL	48%氢溴酸体积 (21.3)/mL	溴水体积 (21.13)/mL
0.20~2	≤6	5	250	30	20
	6~20	5	250	70	20
>2~5	≤6	2	110	15	10
	6~20	2	110	30	10
<5	≤6	1	70	10	10
	6~20	1	70	20	10

每克试样加 25 mL 酒石酸溶液(21.11), 以甲基红溶液(21.16)为指示剂, 用氨水(21.12)溶液中和, 加 25 mL 甲酸混合剂(21.14)浓缩溶液至约 200 mL 或 250 mL, 加热至沸, 溶液通入硫化氢气体, 先快后慢(每分钟约 100~120 个气泡)直到饱和(约 15 min~30 min)。

在 40°C~50°C 静置(约 30 min~40 min), 用含有少量纸浆的中速滤纸过滤, 用热的甲酸混合洗涤液(21.15)洗涤 6 次~8 次, 注意不要使滤纸干涸。

24.2.3.2 硫化物的溶解

将滤纸和沉淀收入原沉淀硫化物的容器中, 加约 30 mL~40 mL 热硝酸(21.7)和等体积的热水, 用玻璃表皿盖住容器, 并逐渐加热, 摇动到滤纸碎, 浓缩溶液至黄色亚硝烟出现, 然后加 10 mL 高氯酸(21.8)并蒸发至白色高氯酸烟几乎完全除去。

24.2.3.3 铍的除去

冷却后, 用约 20 mL 的热水加热到盐类溶解, 加 2 或 3 滴甲基红溶液(21.16), 最后滴加氨水溶液直到指示剂变黄。

注: 当含铜量高时(4%~5%), 看不出指示剂的转变点, 此时可不用指示剂, 中和溶液用氨水溶液(21.12)滴加到特殊的蓝色铜氨络合物出现, 然后用盐酸(21.4)小心酸化, 逐滴加入到铜氨络合物分解。颜色转为淡蓝色, 然后加盐酸(21.4)过量 2 mL(溶液的 pH 值为 0.7), 用沸水稀释至 300 mL(溶液的 pH 值为 1.3~1.6)。

加 2 mL 盐酸(21.4)(溶液的 pH 值约为 0.7),用沸水稀释到 300 mL(溶液的 pH 值为 1.3~1.6),搅拌,保温(60℃~70℃)至全部沉淀(约 4 h),然后冷却至室温,过滤,通过一烧结玻璃坩埚,孔隙率 3 μm~15 μm,每次用 20 mL~25 mL 沸水洗涤 4 或 5 次,收集滤液和洗涤液放入一个适当容量的高型烧杯中(如约 500 mL)。

24.2.4 电解

加 10 mL 高氯酸溶液(21.8)并蒸发至冒浓的高氯酸白烟,继续蒸发约 10 min,放冷,然后加沸水约 200 mL,搅拌到盐类全部溶解,加 6 mL~10 mL 硝酸(21.7)……[以下按普通方法 24.2.4 第二行所述继续进行]。

 **美析仪器**
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

附 录 E

(规范性附录)

铝合金中硅质量分数高于1%的特殊情况

E.1 所用特殊方法的原理

试样经溶解之后,不溶液中之石墨硅含有不可忽略的微量铜,因此必需过滤、洗涤,用盐酸蒸发,回收其中之铜量。

E.2 普通方法的修正

32.3.1 条中“……煮沸”后按下列步骤:

用水稀释至 70 mL~80 mL,冷却,以双层中速滤纸过滤以沸水洗烧杯和滤纸,收集滤液和洗液于适当容积(主液)的高型烧杯中,把滤纸和残渣置于铂金坩埚中,于 110℃~120℃的热空气烘箱中干燥,然后小心灼烧使温度不超过 600℃注意不要突然燃烧(以防止铜的损失)直至滤纸燃烧完全。冷却后,于坩埚中加入 5 mL 氢氟酸(29.2),1 mL 硫酸(29.4),最后逐滴加硝酸(29.3),直至溶液完全清晰后,蒸发至冒尽硫酸白烟,冷却,加几毫升热水和 1~2 滴盐酸(29.1)。徐徐加热溶解,需要时过滤,合并于上液中,蒸发至糖浆状。

加约 50 mL 热水……以下仍照 32.3.1 条操作进行。