

铜及铜合金化学分析方法 锡量的测定

Copper and copper alloys—Determination of tin content

代替 GB 5121.10 85
GB 5122.5 85
GB 5122.15 85
GB 6520.5 86
GB 8002.2 87
GB 8530.13 87

第一篇 方法1 苯基荧光酮-聚乙二醇辛基苯基醚分光光度法测定锡量

1 范围

本标准规定了铜及铜合金中锡含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中锡含量的测定。测定范围:0.001 0%~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

根据试样的品种及含量,试料用硝酸、硫酸钾-硫酸或混合酸溶解,锡经水合二氧化锰共沉淀富集或直接在稀硫酸介质中与苯基荧光酮、聚乙二醇辛基苯基醚显色,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。

4 试剂

4.1 硫酸钾。

4.2 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

4.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

4.5 硝酸(1+1)。

4.6 混合酸:在不断搅拌下向 500 mL 水中加入 300 mL 硝酸(4.3)、200 mL 硫酸(4.2)。

4.7 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(50 g/L)。

4.8 高锰酸钾溶液(10 g/L)。

4.9 硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=5 \text{ mol/L}$]。

4.10 抗坏血酸溶液(10 g/L)。

4.11 酒石酸溶液(100 g/L)。

4.12 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液(1.3 g/L)。

4.13 聚乙二醇辛基苯基醚溶液(5+95)。

4.14 苯基荧光酮溶液(0.3 g/L):称取 0.15 g 苯基荧光酮,用 200 mL 无水乙醇和 5 mL 硫酸(1+3)溶解完全后移入 500 mL 容量瓶中,以无水乙醇稀释至刻度,混匀。

4.15 锡标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯锡,置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 硫酸(4.2),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)洗涤烧杯并稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 锡。

4.16 锡标准溶液:移取 20.00 mL 锡标准贮存溶液(4.15)于 500 mL 容量瓶中,用硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 0.5 \text{ mol/L}$]稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 4 μg 锡。

4.17 对-硝基酚溶液(1 g/L)。

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

锡含量, %	试料量, g	总体积, mL	分取体积, mL
0.001 0~0.003 0	2.500	100	20.00
>0.003 0~0.006 0	2.500	100	10.00
>0.006 0~0.012	2.500	100	5.00
>0.012~0.040	0.400	100	10.00
>0.040~0.080	0.200	100	10.00
>0.080~0.15	0.200	100	5.00
>0.15~0.28	0.200	200	5.00
>0.28~0.50	0.150	250	5.00

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 溶解与富集

6.3.1.1 锡量不大于 0.012% 的试料

将试料(6.1)置于 400 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(4.5),盖上表皿,加热溶解并煮沸除去氮的氧化物,用水洗涤表皿及杯壁,加水至 150 mL,加 5 mL 硫酸锰溶液,煮沸,在不断搅拌下滴加 5 mL 高锰酸钾溶液,煮沸 5 min,放置 3 min,用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 4~5 次,用一小片滤纸将玻棒及烧杯中的沉淀擦拭干净并放入漏斗中,再用热水洗涤烧杯及沉淀 2~3 次。将沉淀及滤纸移入 200 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸,8 mL 硫酸(4.2),盖上表皿,加热至冒三氧化硫白烟,溶液若呈黑色,再加 1~2 mL 硝酸(4.3)蒸发,重复处理至溶液澄清。以下按试样品种分别操作:

a) 电解铜:用水洗涤表皿并移去,低温加热至冒三氧化硫白烟,将烧杯移至高温处蒸发 10 min,冷却,加 20 mL 水,盖上表皿,煮沸 1 min,冷却,用水洗涤表皿,移入 100 mL 容量瓶中,用水洗烧杯并稀释至刻度,混匀。按表 1 移取试液于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴对-硝基酚溶液,用氨水中和至溶液恰变黄色,

立即滴加硫酸(4.9)至黄色退去并过量 5 mL,冷却。

b) 加工铜及铜合金:向烧杯中加入 8 g 硫酸钾,盖上表皿,加热至硫酸钾溶解后将烧杯移至高温电炉上,加热至溶液沸腾并保持 50 min,冷却,加入 50 mL 水,煮沸 1 min,冷却,用水洗涤表皿,将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯并稀释至刻度,混匀。按表 1 移取试液于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴对-硝基酚溶液,用氨水中和至溶液恰变黄色,立即滴加硫酸(4.9)至黄色退去并过量 5 mL,冷却。

6.3.1.2 锡量大于 0.012% 的试料

按试样品种分别进行操作:

a) 加工铜:将试料(6.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 8 g 硫酸钾,8 mL 硫酸(4.2),盖上表皿,加热至硫酸钾溶解后将烧杯移至高温电炉上,待试料及硫酸铜沉淀完全溶解后,溶液在沸腾状态下保持 50 min,冷却,加入 50 mL 水,煮沸 1 min,冷却,用水洗涤表皿,按表 1 将溶液移入相应的容量瓶中,用水洗涤烧杯并稀释至刻度,混匀。按表 1 移取试液于 50 mL 容量瓶中,用氨水中和至氢氧化铜沉淀生成,立即滴加硫酸(4.9)至沉淀溶解并过量 5 mL,冷却。

b) 铜合金:将试料(6.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 5 mL 混合酸,盖上表皿,低温加热使试料完全溶解,加入 10 mL 水,煮沸除去氮的氧化物,冷却,用水洗涤表皿,按表 1 将溶液移入相应的容量瓶中,用水洗涤烧杯并稀释至刻度,混匀。此时若有硫酸铅沉淀或黑色硅化物则应干过滤于 250 mL 烧杯中。按表 1 移取试液于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸(4.9)。

6.3.2 显色

向容量瓶中加入 5 滴高锰酸钾溶液,放置 1 min,加入 3 mL 抗坏血酸溶液,混匀,放置 1 min。加入 2 mL 酒石酸溶液、2 mL 草酸溶液、2.5 mL 聚乙二醇辛基苯基醚溶液、3.0 mL 苯基荧光酮溶液,以水稀释至刻度,混匀。放置 10 min。

6.3.3 测量

将部分溶液移入 1 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 510 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的锡量。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0, 0.80, 1.60, 2.40, 3.20, 4.00 mL 锡标准溶液分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸(4.9)。以下按 6.3.2 条进行。

6.4.2 将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。以锡量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算锡的百分含量:

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

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的锡量, 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。若锡量小于 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

%

锡 含 量	允 许 差
0.001 0~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.006 0	0.001 0
>0.006 0~0.012	0.002
>0.012~0.035	0.004
>0.035~0.12	0.008
>0.12~0.30	0.01
>0.30~0.50	0.02

第二篇 方法 2 碘酸钾滴定法测定锡量

9 范围

本标准规定了铜及铜合金中锡含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中锡含量的测定。测定范围： $>0.50\% \sim 10.00\%$ 。

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

试料用盐酸与过氧化氢溶解，用氢氧化铁共沉淀分离锡。在盐酸溶液中，以氯化汞作催化剂，用次磷酸钠将四价锡还原成二价锡。以淀粉为指示剂，用碘酸钾标准滴定溶液滴定。

12 试剂

12.1 碳酸钙。

12.2 过氧化氢(30%)。

12.3 盐酸(1+1)。

12.4 氨水(1+1)。

12.5 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L)。

12.6 洗涤液：溶解 0.5 g 氯化铵于水中，加 50 mL 氨水(1+1)，以水稀释至 1 000 mL。

12.7 氯化汞溶液：溶解 0.5 g 氯化汞于 100 mL 水中。

12.8 次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(614 g/L)。

12.9 硫氰酸铵溶液：溶解 50 g 硫氰酸铵于 100 mL 水中。

12.10 碘化钾溶液：溶解 10 g 碘化钾于 100 mL 水中。

12.11 碳酸氢钠饱和溶液。

12.12 碘酸钾标准滴定溶液。

12.12.1 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=0.08\text{ mol/L}$]。

12.12.1.1 配制

溶解 0.85 g 氢氧化钠于 500 mL 水中,加 3.00 g 碘酸钾和 12 g 碘化钾,溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

12.12.1.2 标定

称取 0.90 g 纯铜、0.100 0 g 纯锡(99.95%),置于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(12.3)盖上表皿,滴加 5~10 mL 过氧化氢(12.2),待铜、锡溶解后用水洗涤表皿,加 100 mL 水,加热 2 min。以下按 14.3.2~14.3.4 条进行。另称取 0.90 g 纯铜 1 份,随同标定做空白试验。平行测定 3 份,其标定所消耗的碘酸钾标准滴定溶液体积的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值。否则,重新标定。

按式(2)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{m_1}{(V_1 - V_0) \times 0.05934} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——标定时含锡溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——标定时空白溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 ——锡的质量, g;

0.05934——与 1.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的锡的质量, g/mol。

12.12.2 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=0.03\text{ mol/L}$]。

12.12.2.1 配制

移取 200.0 mL 碘酸钾标准滴定溶液(12.12.1)于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

12.12.2.2 标定

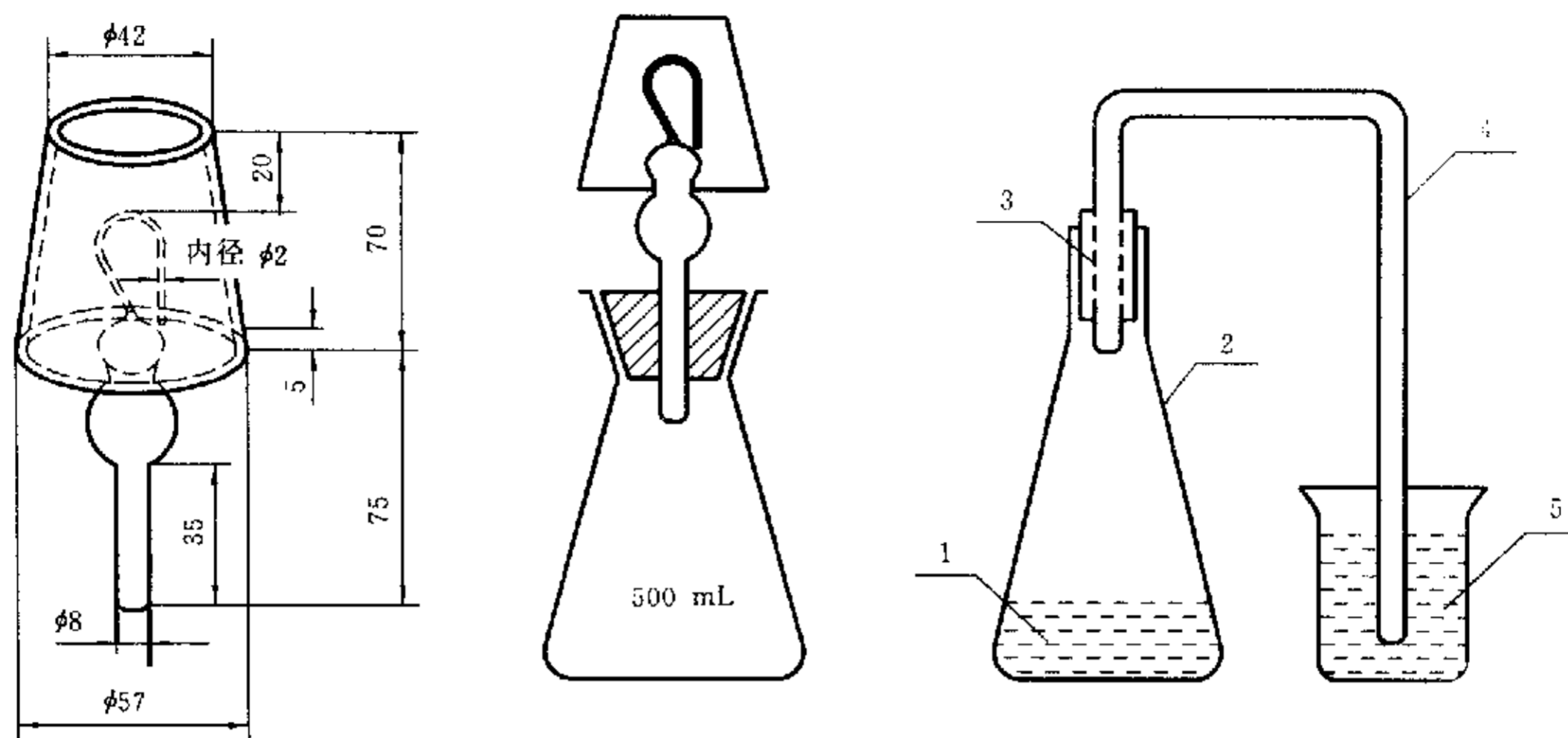
称取 2.000 g 纯铜、0.020 0 g 纯锡(99.95%),置于 400 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(12.3),盖上表皿,滴加 5~10 mL 过氧化氢(12.2),待铜、锡溶解后用水洗涤表皿,加 100 mL 水,加热 2 min。以下按 14.3.2~14.3.4 条进行。另取 2.00 g 纯铜 1 份,随同标定做空白试验。平行测定 3 份其标定所消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的极差不应超过 0.20 mL,取其平均值。

按式(2)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度。

12.13 淀粉溶液:称取 0.5 g 可溶性淀粉,置于 200 mL 烧杯中,加少许水,搅匀,将其倒入 100 mL 沸水中,煮沸,冷却。

13 仪器

锡还原装置,见示意图 1。



1—锡溶液；2—锥形瓶；橡皮管；4—玻璃管；5—碳酸氢钠饱和溶液

图1 锡还原装置示意图

14 分析步骤

14.1 试料

按表3称取试样,精确至0.0001 g。

表3

锡含量, %	试料, g	盐酸用量, mL	标准滴定溶液浓度
>0.50~3.00	0.200	30	0.03 mol/L
>3.00~10.00	1.000	20	0.08 mol/L

独立地进行两次测定,取其平均值。

14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 将试料置于400 mL烧杯中,按表3用量加入盐酸,盖上表皿,滴加5~10 mL过氧化氢,待试料溶解完全后,盖上表皿,加入100 mL水,加热2 min。

14.3.2 加入25 mL三氯化铁溶液,用氨水中和至铜离子转为铜氨络离子并过量5 mL,盖上表皿,煮沸2 min。趁溶液温热时,用中速定性滤纸过滤,用温热洗涤液洗涤3~4次,弃去滤液。

14.3.3 用90 mL温盐酸溶解杯壁及滤纸上的沉淀,并洗涤滤纸,再用温水洗涤烧杯及滤纸4~5次,将滤、洗液收集于500 mL锥形瓶中,加入10 mL氯化汞溶液,10 mL次磷酸钠溶液。按示意图盖上装有碳酸氢钠饱和溶液的盖氏漏斗塞子,或按示意图将锥形瓶塞子的另一端插入盛有碳酸氢钠饱和溶液的杯中,煮沸5 min,稍冷,再冷却至15℃以下。

如果在溶液开始沸腾时,有棕色的砷沉淀在黑色的金属汞沉淀之前出现,则只煮沸1 min,取下塞子,趁溶液温热时,用G3型古氏坩埚过滤于另一只500 mL锥形瓶中,用少量盐酸洗涤坩埚,向溶液中加入5 mL氯化汞溶液,再按示意图盖上盛有碳酸氢钠饱和溶液盖氏漏斗塞子,或按示意图将锥形瓶塞子的另一端插入碳酸氢钠饱和溶液中,煮沸5 min,稍冷,再冷却至15℃下。

14.3.4 取下还原装置的塞子,迅速加入10 mL硫氢酸铵溶液,5 mL碘化钾溶液,10 mL淀粉溶液,1~2 g碳酸钙,按表3用碘酸钾标准滴定溶液(12.12.1或12.12.2)滴定至试液呈蓝色并至少稳定20 s为终点。

15 分析结果的表述

按式(3)计算锡的百分含量:

$$\text{Sn}(\%) = \frac{c \cdot (V_2 - V_3) \times 0.05934}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c —— 碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_2 —— 测定时滴定试液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 —— 测定时滴定空白溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m_0 —— 试料的质量, g。

所得结果应表示至两位小数。

16 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 4 所列的允许差。

表 4

续

锡 含 量	允 许 差
>0.50~1.00	0.08
>1.00~2.00	0.10
>2.00~5.00	0.15
>5.00~10.00	0.20

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