



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.2—2008
代替 GB/T 5121.2—1996
GB/T 13293.6—1991

铜及铜合金化学分析方法 第2部分：磷含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys—
Part 2: Determination of phosphorus content

(ISO 4741:1984, Copper and copper alloys—
Determination of phosphorus content—
Molybdovanadate spectrometric method, MOD)

2008-06-17 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》共有 27 部分。

- 第 1 部分：铜含量的测定；
- 第 2 部分：磷含量的测定；
- 第 3 部分：铅含量的测定；
- 第 4 部分：碳、硫含量的测定；
- 第 5 部分：镍含量的测定；
- 第 6 部分：铋含量的测定；
- 第 7 部分：砷含量的测定；
- 第 8 部分：氧含量的测定；
- 第 9 部分：铁含量的测定；
- 第 10 部分：锡含量的测定；
- 第 11 部分：锌含量的测定；
- 第 12 部分：铈含量的测定；
- 第 13 部分：铝含量的测定；
- 第 14 部分：锰含量的测定；
- 第 15 部分：钴含量的测定；
- 第 16 部分：铬含量的测定；
- 第 17 部分：铍含量的测定；
- 第 18 部分：镁含量的测定；
- 第 19 部分：银含量的测定；
- 第 20 部分：镉含量的测定；
- 第 21 部分：钛含量的测定；
- 第 22 部分：镉含量的测定；
- 第 23 部分：硅含量的测定；
- 第 24 部分：硒、碲含量的测定；
- 第 25 部分：硼含量的测定；
- 第 26 部分：汞含量的测定；
- 第 27 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为第 2 部分。

本部分包括方法一、方法二、方法三、方法四。磷的质量分数在 0.000 2%~0.000 5%仲裁时推荐采用方法二、磷的质量分数在 0.000 5%~0.50%仲裁时推荐采用方法二、方法三(锡青铜)。

本部分方法四等同采用 ISO 4741:1984《铜和铜合金——磷量的测定——钒钼酸盐光度法》，与国际标准相比作了如下编辑性修改：

- 用小数点“.”代替在国际标准中作为小数点的逗号“,”；
- 用“本方法”代替“本国际标准”；
- 修改了国际标准中非法定计量单位；
- 将公式、章条号、表号进行重新编序；
- 删除了国际标准中封面、目次、前言和引言。

GB/T 5121.2—2008

本部分代替 GB/T 5121.2—1996《铜及铜合金化学分析方法 磷量的测定》、GB/T 13293.6—1991《高纯阴极铜化学分析方法 磷钒钼杂多酸-结晶紫分光光度法测定磷量》。

本部分与 GB/T 5121.2—1996、GB/T 13293.6—1991 相比主要有如下变动：

- 方法一是对 GB/T 13293.6—1991 的修订，补充了质量保证和控制条款，增加了精密度条款；
- 方法二是对 GB/T 5121.2—1996 中“第一篇 方法 1 钼蓝分光光度法测定磷量”的修订，补充了质量保证和控制条款，增加了精密度条款；
- 方法三是对 GB/T 5121.2—1996 中“第二篇 方法 2 钒钼黄分光光度法测定磷量”的修订，补充了质量保证和控制条款，增加了精密度条款；
- 增加了方法四，等同采用 ISO 4741:1984《铜和铜合金——磷量的测定——钒钼酸盐光度法》。

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。

本部分由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法一由北京矿冶研究总院起草。

本部分方法一由铜陵有色设计院、北京有色金属研究总院参加起草。

本部分方法一主要起草人：冯先进、姜求韬、叶承权。

本部分方法一主要验证人：王晋平、罗咏梅、刘芳、高新秀。

本部分方法二、方法三由中铝洛阳铜业有限公司起草。

本部分方法二、方法三由北京有色金属研究总院、中铝沈阳有色金属加工有限公司参加起草。

本部分方法二主要起草人：夏庆珠、张建荣、温诗杰、王同玉。

本部分方法二主要验证人：刘芳、靳宽利、高新秀、刘艳。

本部分方法三主要起草人：夏庆珠、王同玉。

本部分方法三主要验证人：刘芳、靳宽利、高新秀、刘艳。

本部分方法四中由中铝洛阳铜业有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所起草。

本部分方法四主要起草人：张敬华、李华昌、杨丽娟。

本部分方法四主要验证人：符斌、夏庆珠。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 5121.2—1996、GB/T 13293.6—1991。

铜及铜合金化学分析方法 第2部分：磷含量的测定

1 方法一 磷钼杂多酸-结晶紫光度法

1.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中磷含量的测定方法。

本方法适用于铜及铜合金中磷含量的测定。测定范围：0.000 05%~0.000 5%。

1.2 方法原理

试料用硝酸-硫酸混合酸溶解。驱逐氮的氧化物，以 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 电流密度电解除铜，于稀硫酸介质中，在聚乙烯醇存在下，磷钼杂多酸与结晶紫形成红色离子缔合物，于分光光度计波长 545 nm 处测量其吸度。

1.3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.3.1 硝酸(1+1)。

1.3.2 硫酸(0.5 mol/L)。

1.3.3 混合酸：5 单位体积硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)、2 单位体积硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$)和 13 单位体积水混匀。

1.3.4 硫酸钾溶液(100 g/L)。

1.3.5 还原液：称取 1 g 亚硫酸氢钠、0.1 g 硫代硫酸钠，溶于 200 mL 水中，混匀。

1.3.6 钼酸铵-偏钒酸铵混合液：将 26 mL 钼酸铵溶液(40 g/L)(BV III)与 14 mL 偏钒酸铵溶液(2 g/L)混合，用水稀释至 1 000 mL，贮存于聚乙烯塑料瓶中。

1.3.7 聚乙烯醇溶液(5 g/L)。

1.3.8 结晶紫溶液(0.5 g/L)。

1.3.9 磷标准贮存溶液：称取 0.439 4 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，预先经 $100^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 烘干并置于干燥器中冷却至室温，置于 250 mL 烧杯中，加水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 磷。

1.3.10 磷标准溶液：移取 10.00 mL 磷标准贮存液溶液(1.3.9)于 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 μg 磷。

1.4 仪器

1.4.1 恒电流电解仪，附网状铂阴极、螺旋状铂阳极。

1.4.2 分光光度计。

1.5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

1.6 操作步骤

1.6.1 试料

按表 1 称取试样(1.5)，精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

磷的质量分数/%	试料量/g
0.000 05~0.000 1	2.000
>0.000 1~0.000 5	1.000

GB/T 5121.2—2008

1.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

1.6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

1.6.4 测定

1.6.4.1 将试料(1.6.1)置于 250 mL 高型烧杯中,加入 10 mL~20 mL 混合酸(1.3.3),盖上表皿,低温加热至试料完全溶解,冷却后,用水稀释试液的体积约为 75 mL,混匀。

1.6.4.2 将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入试液中。控制电流 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 电解至试液呈无色。不切断电源将电极提出液面,用水洗涤电极。

1.6.4.3 于试液(1.6.4.2)中加入 1.5 mL 硫酸钾溶液(1.3.4),置于低温电炉上蒸至冒尽白烟,取下稍冷,用水冲洗杯壁,继续蒸至无白烟,取下。

1.6.4.4 加入 8 mL 硫酸(1.3.2),加热溶解盐类,冷却,用水移入 50 mL 容量瓶中。向试液中加入 5.0 mL 还原液(1.3.5),放置 15 min 后,加入 10.0 mL 钼酸铵-偏钒酸铵混合液(1.3.6)、2.0 mL 聚乙烯醇溶液(1.3.7)、2.0 mL 结晶紫溶液(1.3.8),以水稀释至刻度,混匀。放置 2 h。

1.6.4.5 将部分溶液(1.6.4.4)移入 1 cm 吸收皿中,以空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 545 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的磷的质量。

1.6.5 工作曲线的绘制

1.6.5.1 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液(1.3.10)于一组 250 mL 烧杯中,加入 1.5 mL 硫酸钾溶液(1.3.4)、2.0 mL 混合酸溶液(1.3.3),低温蒸至冒尽白烟,取下稍冷,用水冲洗杯壁,继续蒸至无白烟,取下冷却后按 1.6.4.4 操作步骤进行。

1.6.5.2 将部分溶液(1.6.5.1)移入 1 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 545 nm 处测量其吸光度,以磷的质量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

1.7 分析结果的计算

按式(1)计算的磷的质量分数 $w(\text{P})$,数值以%表示:

$$w(\text{P}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \text{----- (1)}$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的磷的质量,单位为微克(μg);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第四位。若磷的质量分数等于或小于 0.000 1% 时,表示至小数点后第五位。

1.8 精密度

1.8.1 重复性

在重复条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 2 给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 2 数据采用线性内插法求得:

表 2 重复性限

磷的质量分数/%	0.000 05	0.000 10	0.000 5
重复性限(r)/%	0.000 02	0.000 03	0.000 2
注:重复性限(r)为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准偏差。			

1.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 3 给出的平均值范围内,两个测试结果

的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按表3数据采用线性内插法求得:

表3 再现性限

磷的质量分数/%	0.000 05	0.000 10	0.000 5
再现性限(R)/%	0.000 03	0.000 04	0.000 2
注:再现性限(R)为 $2.83S_R$, S_R 为再现性标准偏差。			

1.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

2 方法二 钼蓝分光光度法

2.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中磷含量的测定方法。

本方法适用于除锡青铜以外的铜及铜合金中的磷含量的测定。测定范围: $>0.000 2\% \sim 0.12\%$ 。

2.2 方法原理

试样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。

2.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.3.1 硼酸。

2.3.2 正丁醇($\rho 0.81 \text{ g/mL}$)。

2.3.3 氢氟酸($\rho 1.13 \text{ g/mL}$)优级纯。

2.3.4 高氯酸($\rho 1.67 \text{ g/mL}$)。

2.3.5 过氧化氢($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)。

2.3.6 硝酸(1+1)。

2.3.7 硝酸(1.1 mol/L):74 mL 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)加水至1 000 mL。

2.3.8 硫酸(1+19)。

2.3.9 高锰酸钾溶液(20 g/L)。

2.3.10 亚硝酸钠溶液(100 g/L)。

2.3.11 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。贮存于塑料瓶中。

2.3.12 混合酸:560 mL水中,加入320 mL 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)、120 mL 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)混匀。

2.3.13 萃取剂:1单位体积正丁醇(2.3.2)和3单位体积三氯甲烷($\rho 1.47 \text{ g/mL}$)混匀。

2.3.14 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。

2.3.15 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。

2.3.16 磷标准溶液:移取10.00 mL 磷标准贮存溶液(2.3.15)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。

2.4 仪器

分光光度计。

2.5 试样

厚度不大于1 mm的碎屑。

GB/T 5121.2—2008

2.6 分析步骤

2.6.1 试料

按表 4 称取试样(2.5),精确至 0.000 1 g。

表 4 试料量、溶料酸量、试液体积及分取试液体积

磷的质量分数/%	试料量/g	溶料酸量/mL	试液稀释体积/mL	分取试液体积/mL
>0.000 2~0.001 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

2.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

2.6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.6.4 测定

2.6.4.1 试料的溶解

2.6.4.1.1 将试料(2.6.1)置于 150 mL 烧杯中,按表 4 加入混合酸(2.3.12),盖上表皿,加热使其完全溶解,加入 3 滴过氧化氢(2.3.5),煮沸 1 min,用水洗涤表皿,低温蒸发至溶液呈粘稠状(此时烧杯内容物应能流动)。

2.6.4.1.2 铬青铜:将试料(2.6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 混合酸(2.3.12)低温加热使其溶解;加入 5 滴氢氟酸(2.3.3)、3 mL 高氯酸(2.3.4)低温蒸发至近干(冷却后呈固体)。

2.6.4.1.3 白铜:将试料(2.6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(2.3.6)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(2.3.9)至溶液呈红色,并过量 2 滴,煮沸 1 min,滴加亚硝酸钠溶液(2.3.10)至高锰酸钾颜色褪去,并过量 1 滴,用水洗涤表皿,低温蒸发至溶液呈粘稠状(此时烧杯内容物应能流动),冷却。

2.6.4.2 溶解盐类

2.6.4.2.1 加入 10 mL 硝酸(2.3.7)加热使盐类溶解,冷却。以下按 2.6.4.2.4 进行。

2.6.4.2.2 铬青铜:加入 10 mL 硝酸(2.3.7),5 滴亚硝酸钠溶液(2.3.10),盖上表皿,加热煮沸 1 min,取下稍冷。加入 5 滴氢氟酸(2.3.3),混匀,加入 1 g 硼酸(2.3.1),混匀。以下按 2.6.4.2.4 进行。

2.6.4.2.3 硅青铜、硅黄铜:加入 10 mL 硝酸(2.3.7),5 滴氢氟酸(2.3.3),加热使盐类溶解,取下稍冷。加入 1 g 硼酸(2.3.1),混匀。以下按 2.6.4.2.4 进行。

2.6.4.2.4 将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 15 mL 硝酸(2.3.7)分次洗涤烧杯,洗液并入主液;磷的质量分数大于 0.005 0%时,按表 4 用硝酸(2.3.7)稀释体积并分取试液置于 125 mL 分液漏斗中,补加 15 mL 硝酸(2.3.7)。

2.6.4.3 萃取

2.6.4.3.1 加入 5 mL 钼酸铵溶液(2.3.11),混匀,静置 5 min。加入 2 mL 正丁醇(2.3.2),振荡分液漏斗使其溶于水相,加入 10 mL 萃取剂(2.3.13),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(2.3.13),振荡 30 s,静置分层后,弃去水相,将有机相合并。

2.6.4.3.2 向有机相中再加入 5 mL 硫酸(2.3.8),振荡 30 s,静置分层后,弃去水相,将有机相移入 25 mL 干燥的容量瓶中,用正丁醇(2.3.2)稀释至刻度,加入 3 滴氯化亚锡溶液(2.3.14)混匀。

2.6.4.4 测量

将部分溶液移入干燥的 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 630 nm

处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的磷的质量。

2.6.5 工作曲线的绘制

2.6.5.1 移取 0 mL、0.80 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液(2.3.16), 置于一组 125 mL 分液漏斗中, 加入 25 mL 硝酸(2.3.7), 以下按 2.6.4.3 条进行。

2.6.5.2 将部分溶液移入干燥的 1 cm 吸收皿中, 以试剂空白为参比, 于分光光度计波长 630 nm 处, 测量吸光度, 以磷的质量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

2.7 分析结果的计算

按式(2)计算磷的质量分数 $w(P)$, 数值以%表示:

$$w(P) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-5}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的磷的质量, 单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积, 单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量, 单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第二位。若磷的质量分数小于 0.10% 时, 表示至小数点后第三位; 小于 0.010% 时, 表示至小数点后第四位。

2.8 精密度

2.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测试值, 在表 5 给出的平均值范围内, 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)按表 5 数据采用线性内插法求得:

表 5 重复性限

磷的质量分数/%	0.000 2	0.001 2	0.018	0.11
重复性限(r)/%	0.000 1	0.000 2	0.001	0.007
注: 重复性限(r)为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准偏差。				

2.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值, 在表 6 给出的平均值范围内, 两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R), 超过再现性限(R)的情况不超过 5%, 再现性限(R)按表 6 数据采用线性内插法求得:

表 6 再现性限

磷的质量分数/%	0.000 2	0.001 2	0.018	0.11
再现性限(R)/%	0.000 1	0.000 3	0.002	0.014
注: 再现性限(R)为 $2.83S_R$, S_R 为再现性标准偏差。				

2.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时, 也可用控制标样替代), 每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时, 应找出原因, 纠正错误后, 重新进行校核。

3 方法三 钒钼黄分光光度法

3.1 范围

本方法规定了铜及铜合金中磷含量的测定方法。

本方法适用于锡青铜中磷含量的测定。测定范围: $>0.010\% \sim 0.50\%$ 。

GB/T 5121.2—2008

3.2 方法原理

试剂用混合酸溶解,在硝酸介质中,磷与钒酸铵及钼酸铵生成磷钼钒杂多酸黄色络合物,于分光光度计波长 430 nm 处测量其吸光度。

3.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.3.1 纯铜(磷的质量分数不大于 0.000 2%)。

3.3.2 混合酸:于 560 mL 水中,加入 320 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)及 120 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL),混匀。

3.3.3 过氧化氢(1+9)。

3.3.4 钒酸铵溶液(2.5 g/L):称取 2.5 g 偏钒酸铵,溶于 500 mL 热水中,溶解完全后,冷却,在不断搅拌下缓缓加入 20 mL 硝酸(1+1),以水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.3.5 钼酸铵溶液(100 g/L):称取 100 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。用水稀释至 1 000 mL,混匀,过滤后使用。贮存于塑料瓶中。

3.3.6 磷标准溶液:称取 0.439 4 g 磷酸二氢钾置于烧杯中,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。

3.4 仪器

分光光度计。

3.5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

3.6 分析步骤

3.6.1 试料

按表 7 称取试样(3.5),精确至 0.000 1 g。

表 7 试料量、混合酸量、试液稀释体积及分取试液体积

磷的质量分数/ %	试料量/ g	混合酸量/ mL	试液稀释体积/ mL	分取试液体积/ mL	补加混合酸量/ mL
>0.010~0.040	2.000	30	50	25.00	0
>0.040~0.080	1.000	22	50	25.00	0
>0.080~0.40	0.500	20	50	10.00	4.0
>0.40~0.50	0.500	20	100	10.00	6.0

3.6.2 测定次数

独立地进行二次测定,取其平均值。

3.6.3 空白试验

按表 7 称取与试料相同量的纯铜(3.3.1),随同试料(3.6.1)做空白试验。

3.6.4 测定

3.6.4.1 将试料(3.6.1)置于 150 mL 烧杯中,按表 7 加入混合酸(3.3.2),盖上表皿,低温加热至溶解完全,取下以少量水洗涤表皿及杯壁,加入 1 mL 过氧化氢(3.3.3),混匀。盖上表皿加热煮沸 3 min ~ 4 min,取下冷却至室温。

3.6.4.2 按表 7 用水稀释体积,混匀。

磷的质量分数不大于 0.08% 时,用干燥的移液管,移取 25.00 mL 试液置于 50 mL 容量瓶中以此作为显色溶液,原试液为补偿溶液。

磷的质量分数大于 0.08% 时,移取 10.00 mL 试液两份(一份为显色溶液,一份为补偿溶液),分别置于 50 mL 容量瓶中,按表 7 各补加混合酸(3.3.2)。

3.6.4.3 向显色溶液和补偿溶液中同时加入 5.0 mL 钒酸铵溶液(3.3.4)。

3.6.4.4 向显色溶液中加入 10 mL 钼酸铵溶液(3.3.5),用水稀释至刻度,混匀,放置 15 min。补偿溶液用水稀释至刻度,混匀。

3.6.4.5 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以补偿溶液为参比,于分光光度计波长 430 nm 处测量吸光度。

3.6.4.6 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磷的质量。

3.6.5 工作曲线的绘制

3.6.5.1 称取与显色溶液中铜量相当的纯铜(3.3.1)6 份,置于一组 150 mL 烧杯中,依次加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 磷标准溶液(3.3.6),加入 15 mL 混合酸(3.3.2),盖上表皿,低温加热至溶解完全,取下以少量水洗涤表皿及杯壁,加入 1 mL 过氧化氢(3.3.3),混匀。盖上表皿加热煮沸 3 min~4 min,取下冷却至室温。

3.6.5.2 加入 5.0 mL 钒酸铵溶液(3.3.4)、10 mL 钼酸铵溶液(3.3.5),移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置 15 min。

3.6.5.3 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以“零”浓度溶液为参比,于分光光度计波长 430 nm 处,测量吸光度,以磷的质量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

3.7 分析结果的计算

按式(3)计算磷的质量分数 $w(P)$,数值以%表示:

$$w(P) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-1}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的磷的质量,单位为毫克(mg);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第二位。若磷的质量分数小于 0.10%时,表示至小数点后第三位。

3.8 精密度

3.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 8 给出的平均值范围内,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)按表 8 数据采用线性内插法求得:

表 8 重复性限

磷的质量分数/%	0.018	0.130	0.250	0.46
重复性限(r)/%	0.002	0.010	0.015	0.02
注:重复性限(r)为 2.83 S_r , S_r 为重复性标准偏差。				

3.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值,在表 9 给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 9 数据采用线性内插法求得:

表 9 再现性限

磷的质量分数/%	0.018	0.130	0.250	0.46
再现性限(R)/%	0.003	0.014	0.020	0.03
注:再现性限(R)为 2.83 S_R , S_R 为再现性标准偏差。				

GB/T 5121.2—2008

3.9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

4 方法四 钒钼酸盐光度法

4.1 范围

本方法规定了钒钼酸盐光度法测定铜和铜合金中的磷量。

本方法适用于 ISO 国际标准中所列的铜及铜合金中质量分数为 0.000 5%~0.5% 的磷含量的测定。

4.2 方法原理

试料用硝酸溶解。用高氯酸、氢氟酸和氢溴酸发烟消除干扰元素,用碳酸钠熔融分解不溶的磷酸盐。

含量(质量分数)在 0.01% 以下,以磷钼酸的形式萃取磷并光度法测定钼蓝;含量(质量分数)在 0.005%~0.5%,以磷钒钼酸的形式萃取并光度法测定。

4.3 试剂

分析仪使用分析纯试剂及蒸馏水或同等纯度的水。

4.3.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.3.2 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

4.3.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

4.3.4 氢溴酸(ρ 1.50 g/mL)。

4.3.5 异丁醇。

4.3.6 甲醇。

4.3.7 甲基异丁基酮。

4.3.8 钼酸铵溶液 I:将 50 g 四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 250 mL 水。在室温下加入 115 mL 高氯酸(4.3.3)及 500 mL 水,用水稀释至 1 000 mL。

长时间放置后,会形成白色沉淀,然而这不会影响分析,应小心保存以免分析所用部分被污染。

使用前,要将分析取用部分的溶液与 10 mL 异丁醇(4.3.5)振荡,加以提纯。

4.3.9 钼酸铵溶液 II:将 150 g 四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 1 000 mL 水。

4.3.10 氯化亚锡(II),贮存溶液。

将 10 g 二水合氯化亚锡 $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于 25 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.3.11 氯化亚锡(II)工作溶液:用 10 mL 硫酸(ρ 1.54 g/mL)溶合 1 mL 氯化亚锡(II)贮存溶液(4.3.10),并用水稀释至 200 mL。此溶液用前现配。

4.3.12 钒酸铵溶液:将 2.5 g 钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶于 1 000 mL 水。

4.3.13 柠檬酸溶液:将 500 g 柠檬酸溶于 1 000 mL 水。

4.3.14 磷标准溶液,每升相当于 10 mg 磷。

用水溶解 0.878 6 g 于 105℃ 刚刚干燥过的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) ,并稀释至 1 000 mL。取 50 mL 此溶液并稀释至 1 000 mL。

此标准溶液 1 mL 含 10 μg 磷。

4.4 仪器

所有器皿应不被磷污染,建议用热盐酸(ρ 1.19 g/mL)清洗。

4.4.1 普通实验室仪器。

4.4.2 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯,容量 100 mL。

4.4.3 光度计,配有 1 cm 和 4 cm 光程厚的比色皿。

4.5 分析步骤

4.5.1 用于磷含量 0.000 5%~0.01% (m/m), 不含锆、钛、铈和钽的铜及铜合金。

4.5.1.1 称 1.000 g 试样, 精确至 0.001 g。

4.5.1.2 在 PTFE 烧杯(4.4.2)中, 用 10 mL 硝酸(4.3.1)溶解试样, 如必要, 慢慢加热, 为了除硅, 加入 0.5 mL 氢氟酸(4.3.2)及 10 mL 高氯酸(4.3.3)并加热至开始冒烟。

4.5.1.3 用 10 mL 水稀释溶液, 加入 10.0 mL 氢溴酸(4.3.4)。为消除砷、铋及锡的干扰, 慢慢加热至又开始冒烟。若锡含量大于 1% (m/m), 用 10.0 mL 氢溴酸(4.3.4)重复冒烟步骤。

4.5.1.4 加入几毫升硝酸(4.3.1)以溶解冒烟步骤中形成的溴化铜, 并加热至发烟。用 30 mL 水稀释溶液, 加热至沸腾并保持 10 min, 冷却至室温。

4.5.1.5 若磷含量预计小于 0.005% (m/m), 将 4.5.1.4 全部溶液移入 125 mL 分液漏斗中并用水稀释至 50 mL。若磷含量预计大于 0.005% (m/m), 将 4.5.1.4 全部溶液移入 100 mL 单标线容量瓶中, 用水稀释至刻度。移取 50 mL 此溶液于 125 mL 分液漏斗中。

4.5.1.6 加入 10 mL 钼酸铵溶液 I (4.3.8)、15.0 mL 异丁醇(4.3.5), 振荡 30 s, 萃取磷钼酸。两相分离后, 将水相移入另一分液漏斗中, 并用 5.0 mL 异丁醇(4.3.5)重复萃取一次。用 5.0 mL 异丁醇萃取第三次后, 即弃去水相。

4.5.1.7 将三次异丁醇萃取物合并于第一个分液漏斗中, 用 5 mL 水振荡洗涤 2 次, 每次均弃去洗涤水。于有机相中加入 15 mL 氯化亚锡(II)工作溶液(4.3.11), 振荡约 30 s。相分离后弃去水相。将蓝色有机相移入 50 mL 单标线容量瓶中, 用甲醇(4.3.6)稀释至刻度。

4.5.1.8 以异丁醇(4.3.5)和甲醇(4.3.6)的混合液(1+1)为参比, 用配有 1 cm 比色皿的光度计(4.4.3)于 623 nm 处立即测量吸光度。

按全过程操作进行空白试验并校正每个相应的结果。

4.5.1.9 绘制校准曲线。移取 0 mL 到 8.00 mL 磷标准溶液(4.3.14), 用准确的相同量的试剂按全步骤进行操作。绘制线性校准曲线, 其 1 的吸光度对应 90 μg 磷。

4.5.2 用于磷含量 0.005%~0.5% (m/m), 不含锆、钛、铈和钽的铜及铜合金。

4.5.2.1 称取 1.000 g 试样, 称准至 0.001 g。

4.5.2.2 在 PTFE 烧杯(4.4.2)中, 用 10.0 mL 硝酸(4.3.1)溶解试样, 如必要, 慢慢加热。加入 0.5 mL 氢氟酸(4.3.2)及 10 mL 高氯酸(4.3.3)并加热至开始冒烟以消除硅。

4.5.2.3 用 10 mL 水稀释溶液, 加入 10 mL 氢溴酸(4.3.4)。慢慢加热至又开始冒烟以消除砷、铋及锡的干扰。

4.5.2.4 用 50 mL 水及 10 mL 硝酸(4.3.1)稀释溶液, 加热至沸腾 10 min, 冷却至室温。

4.5.2.5 若磷含量小于 0.10% (m/m), 将 4.5.2.4 溶液中加入 10 mL 钒酸铵溶液(4.3.12)及 15 mL 钼酸铵溶液 II (4.3.9), 每次加入都要混匀。若估计磷含量大于 0.10% (m/m), 将 4.5.2.4 溶液移入 100 mL 单标线容量瓶中用水稀释至刻度。移取 20 mL 此溶液于烧杯中, 加入 8 mL 硝酸(4.3.1)和 8 mL 高氯酸(4.3.3), 用水稀释至约 60 mL, 然后加入 10 mL 钒酸铵溶液(4.3.12)及钼酸铵溶液 II (4.3.9), 每次加入都要混匀。

4.5.2.6 10 min 后, 将溶液移入分液漏斗中, 用水洗涤烧杯并将洗涤液并入分液漏斗中, 用水稀释至整个体积约为 100 mL。

4.5.2.7 加入 10 mL 柠檬酸溶液(4.3.13), 加入 20 mL 甲基异丁基酮(4.3.7), 振荡 30 s 萃取磷钒钼酸。相分离后, 将水相排入原 PTFE(4.5.2.2)烧杯中。将有机相通过脱脂棉塞过滤于干燥的 50 mL 单标线容量瓶中。

4.5.2.8 将水相移入分液漏斗中, 再次用 20 mL 甲基异丁基酮(4.3.7)重新萃取。弃取水相, 如 4.5.2.7 所述将有机相过滤于 50 mL 单标线容量瓶中。用 5 mL 甲基异丁基酮(4.3.7)洗涤分液漏斗, 过滤于同一容量瓶中, 并用甲基异丁基酮(4.3.7)稀释至刻度。

GB/T 5121.2—2008

4.5.2.9 以甲基异丁基酮(4.3.7)溶液为参比,用光度计(4.4.3)于436 nm处立即测量吸光度。对于0.005%~0.03%(m/m)的磷,使用4 cm比色皿;0.03%~0.5%(m/m)的磷用1 cm比色皿。

按全过程操作进行空白试验并校正每个相应的结果。

4.5.2.10 绘制校准曲线。移取0 mL到30.00 mL磷标准溶液(4.3.14),用准确的相同量的试剂按全步骤进行操作。绘制线性校准曲线,约0.15的吸光度对应50 μg的磷。

4.5.3 含锆、钽、铌和(或)钼的铜及铜合金

如果样品含锆、钽、铌和(或)钼,磷会部分或全部地形成不溶性磷酸盐。这些残渣的溶解步骤如下所述。

4.5.3.1 按4.5.1或4.5.2溶解试料,冒烟赶走F⁻、Br⁻和NO₃⁻后,通过微孔滤器将溶液过滤,用热水洗涤滤纸直到不含酸。在小瓷坩埚中干燥、灰化滤纸,将残渣移入小铂坩埚中,与约0.3 g碳酸钠混合并熔融。冷却后用少量水溶解熔融物。滤去不溶残渣,用热水洗涤,将洗涤液并入滤液中。

4.5.3.2 用高氟酸(4.3.3)中和滤液,将中和后的溶液并入原含铜滤液中,总体积应不超过50 mL,如必要,可蒸发浓缩减小体积。

4.5.3.3 按4.5.1或4.5.2所述继续进行操作。

4.5.4 校验试验

制备一含有已知磷量并成分上与被分析材料相似的标准溶液或人工合成样,按4.5.1、4.5.2或4.5.3所述操作进行仪器的预先校验。

4.6 分析结果的计算

根据测得的吸光度,在相应的校准曲线上(4.5.1.9、4.5.2.10),查得试料中磷的质量(μg)。由下式计算磷的质量分数以%表示:

$$w(\text{P}) = \frac{m_1}{m_0 \times 10^5} \times 100 = \frac{m_1}{m_0 \times 10^4}$$

式中:

m_0 ——试样(4.5.1.1、4.5.2.1)或分取部分(4.5.1.5、4.5.2.5)所含试样的质量,单位为克(g);

m_1 ——试液(4.5.1.7、4.5.2.8)中所含的磷量,单位为微克(μg)。

4.7 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 样品的标识;
- b) 采用的方法标准;
- c) 结果及其计算方法;
- d) 测定时观察到的任何异常情况;
- e) 在本方法中未包括的,或自选的可能影响结果的任何操作。

M **MACY** 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家

HTTP://www.macylab.com

TELEPHONE: 010-68516-4686

中华人民共和国

国家标准

铜及铜合金化学分析方法

第2部分：磷含量的测定

GB/T 5121.2—2008

*

中国标准出版社出版发行

北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 24 千字

2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*

书号：155066·1-33002 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话：(010)68533533



GB/T 5121.2—2008