

## 前　　言

本标准合订本中《铜量的测定》方法 2、《铁量的测定》方法 1、《锡量的测定》方法 2、《锰量的测定》方法 1 及《镉量的测定》方法，分别为等效采用 ISO 1553:1976《含铜量不低于 99.90% 的纯铜——电解法测定含铜量》、ISO 1812:1976《铜及铜合金铁量的测定——1,10-二氮杂菲分光光度法》、ISO 3111:1975《铜合金——合金元素锡的测定——滴定法》、ISO 2543:1973《铜及铜合金——锰量的测定——高碘酸钾分光光度法》、ISO 5960:1984《铜合金——镉含量的测定——火焰原子吸收光谱法》。采用说明如下：

- a) 《铜量的测定》方法 2：测定范围为大于 99.90%~99.98%，ISO 1553:1976 为不低于 99.9%；
- b) 《铁量的测定》方法 1：测定范围为 0.0015%~0.50%，ISO 1812:1976 为不大于 0.4% (m/m)；
- c) 《锡量的测定》方法 2：测定范围为大于 0.50%~10.00%，ISO 3111:1975 为 0.5%~13%；
- d) 《锰量的测定》方法 1：测定范围为 0.030%~2.50%，精密度按 GB 6379 在 1993 年选择五个水平，由八个实验室共同试验结果确定的。ISO 2543:1973 的测定范围为不大于 6% (m/m)，无精密度的规定；
- e) 《镉量的测定》方法：测定范围为 0.50%~1.50%，ISO 5960:1984 为 0.0005%~2.0%。

本系列标准改变了原标准以铜及铜合金的牌号设立分析方法标准的不合理标准体系结构，建立了以测定元素设分析方法标准的科学的标准体系结构。前者包括铜、黄铜、硅青铜和硅黄铜、锡青铜、白铜、铝青铜、铬青铜、镉青铜、铍青铜化学分析方法 9 个标准，共测定 21 个元素，125 个分析方法；后者为铜及铜合金化学分析方法 1 个标准，共测定 24 个元素，33 个分析方法，其体系已与国际标准接轨。

本系列标准的适用范围包括了 GB 466—82、GB 5231—85、GB 5232—85、GB 5233—85、GB 5234—85 中规定的全部铜及铜合金 88 个牌号的冶炼、加工产品及其相同牌号的铸造产品化学成分含量的测定。其中铜、铁、锌、铝、锰、锡、镍、碳、硫、铅、铬、铍、钛、氧、镉、磷、硅、砷、锑、铋量的测定方法为修订；《硅量的测定》方法 3(重量法)和《钴量的测定》方法，分别为原 GB 6520—86、GB 8550—87 两个标准中的相应方法经编辑性修改后予以重新确认的方法；银、镁、锆量的测定方法为新制定的方法。

本系列标准中《氧量的测定》方法(脉冲加热惰气熔融红外线吸收法)，限于目前大部分生产单位和主要的使用单位缺乏测氧仪器的国情，原 YS/T 335—94(即 YB 731—70)《电真空器件用无氧铜含氧量金相检验方法》与新标准同时有效，待测氧仪器普及使用后，废弃原氧量的测定标准。

本系列标准生效之日起，代替 GB 5121—85、GB 5122—85、GB 6520—86、GB 8002—87、GB 8550—87 同时，原行业标准 YS/T 316—94(即 YB 55—64)、YS/T 326—94(即 YB 598—65)、YS/T 327—94(即 YB 599—65)、YS/T 328—94(即 YB 600—65)作废。

本系列标准中的附录，除《锰量的测定》、《磷量的测定》方法 2、《硅量的测定》方法 3 的附录 A 为标准的附录外，其他元素含量测定方法中的附录 A 均为提示的附录。

本系列标准由中国有色金属工业总公司提出。

本系列标准由洛阳铜加工厂、沈阳有色金属加工厂、中国有色金属工业总公司标准计量研究所负责起草。

本系列标准主要负责起草人：张德来、陈德润、覃彦。

本系列标准的起草单位及起草人如下表所示。

分 标 准	起 草 单 位	起 草 人
铜量的测定	洛阳铜加工厂	夏庆珠、姬德厚
铁量的测定	洛阳铜加工厂	杨代新、唐效苏
锌量的测定	沈阳有色金属加工厂	王建成、杨海东、羿淑清
铅量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润、高嵩
锰量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
锡量的测定	白银有色金属公司西北铜加工厂	李继和、吉春芳
镍量的测定	上海钢管总厂	钱湖平
碳硫量的测定	浙江省冶金研究院	周寄展、孔水龙、江少娟
铅量的测定	沈阳有色金属加工厂	关金光
钴量的测定	沈阳铜加工厂	孙玉宝
铬量的测定	沈阳有色金属加工厂	陈德润
铍量的测定	航天总公司 621 所	杨岁远
镁量的测定	沈阳有色金属加工厂	黄树茂、姜秀玉
银量的测定	沈阳有色金属加工厂	李素凤
锆量的测定	北京矿冶研究总院	杨海东、王建成
钛量的测定	洛阳铜加工厂	周以华
氧量的测定	洛阳铜加工厂	原怀保
镉量的测定	洛阳铜加工厂	张德来
磷量的测定	洛阳铜加工厂	邓宛梅
硅量的测定	洛阳铜加工厂	王同玉、夏庆珠
砷量的测定	沈阳有色金属加工厂	宋顺茂
锑量的测定	上海钢管总厂	李素凤
铋量的测定	北京有色金属研究总院	谢景山

## 铜及铜合金化学分析方法 硅量的测定

Copper and copper alloys—Determination of silicon content

代替 GB 5122.16—85  
 GB 6520.14—86  
 GB 8002.12—87  
 GB 8550.20—87  
 GB 8550.21—87

## 第一篇 方法 1 萃取钼蓝分光光度法测定硅量

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围:0.001 0%~0.025%。

## 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

试料用盐酸、硝酸和氢氟酸溶解,在微酸性溶液中硅与钼酸铵形成硅钼酸。于硝酸溶液中用 MIBK 萃取,用氯化亚锡还原硅钼酸为钼蓝。于分光光度计波长 740 nm 处测量吸光度。

## 4 试剂

本方法所用水均为二次去离子水。试剂均贮存于聚乙烯瓶中。

4.1 尿素。

4.2 无水乙醇。

4.3 混合酸:于 60 mL 水中加入 30 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ ,高纯)、10 mL 硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ ,高纯)。

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

4.5 硼酸溶液(50 g/L)。

4.6 钼酸铵[( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub>MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O]溶液(100 g/L),高纯。

4.7 柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O)溶液(500 g/L)。

4.8 硝酸(1+3),高纯。

4.9 4-甲基-戊酮-2。

4.10 盐酸(1+9),高纯。

4.11 氯化亚锡溶液(10 g/L):称取 1 g 氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O),加入 20 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ ,高纯),加热使其溶解,冷却,用水稀释至 100 mL。用时现配。

4.12 硅标准贮存溶液:称取 0.427 9 g 预先经 1 000℃灼烧并于干燥器中冷却至室温的二氧化硅

(99.99%),置于预先加入3g无水碳酸钠的铂坩埚中,覆盖1~2g无水碳酸钠,先于低温处加热,再于950℃熔融至透明并继续3min,用水浸出于聚乙烯烧杯中,移入1000mL容量瓶中,用水洗净烧杯并稀释至刻度,混匀。移取10.00mL溶液置于100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含20μg硅。

**4.13 硅标准溶液:**移取10.00mL硅标准贮存溶液置于100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含2μg硅。

## 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0.0001g。

表1

硅含量,%	试料,g	混合酸量,mL
0.0010~0.0050	1.000	13.0
>0.0050~0.025	2.500	6.5

独立地进行二次测定,取其平均值。

### 6.2 空白试验

加入5.0mL混合酸随同试料做空白试验。

### 6.3 测定

**6.3.1** 将试料(6.1)置于100mL聚乙烯瓶中,按表1加入混合酸,拧紧瓶盖,于水浴中加热溶解,取下,在不高于60℃加入10滴氢氟酸,约1g尿素,混匀,加入30mL硼酸溶液,移入50mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯瓶中。

**6.3.2** 移取10.00mL溶液(6.3.1)置于100mL聚乙烯烧杯中,加入20mL水,3mL钼酸铵溶液,在20℃~35℃放置30min。加入7mL柠檬酸溶液,放置3min。

**6.3.3** 移取溶液(6.3.2)于125mL分液漏斗中。用10mL硝酸分次洗涤烧杯,洗液并入主液中。加入10.00mL4-甲基-戊酮-2,振荡1min,静置分层,弃去水相。加入10mL盐酸,振荡15s,静置分层,弃去水相。加入10mL氯化亚锡溶液,振荡10次,静置分层,弃去水相。有机相加入1.00mL无水乙醇,混匀。

**6.3.4** 将部分溶液移入干燥的1cm吸收皿中,以4-甲基-戊酮-2为参比,于分光光度计波长740nm处测量吸光度。

**6.3.5** 减去试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

### 6.4 工作曲线的绘制

**6.4.1** 称取2.000g纯铜(硅含量小于0.0005%)置于100mL聚乙烯瓶中,加入26.0mL混合酸,拧紧瓶盖,于水浴中加热溶解。加入20滴氢氟酸,约2g尿素,摇动使氧化氮分解。加入60mL硼酸溶液,移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯瓶中。

**6.4.2** 移取10.00mL溶液(6.4.1)6份置于一组聚乙烯烧杯中,分别加入0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00mL硅标准溶液,加水至体积30mL。加入3mL钼酸铵溶液,在20℃~35℃下,加入7mL柠檬酸溶液,放置3min。以下按6.3.2~6.3.4条进行。

**6.4.3** 减去补偿溶液的吸光度,以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 7 分析结果的表述

按式(1)计算硅的百分含量：

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

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

$V_0$ ——试液的总体积， $\text{mL}$ ；

$V_1$ ——分取试液体积， $\text{mL}$ ；

$m_0$ ——试料的质量， $\text{g}$ 。

所得结果表示至三位小数。若锡含量小于 0.010% 时，表示至四位小数。

## 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

%

硅 含 量	允 许 差
0.001 0~0.003 0	0.000 5
>0.003 0~0.008 0	0.001 0
>0.008 0~0.015	0.002 0
>0.015~0.025	0.005

## 第二篇 方法 2 铬蓝分光光度法测定硅量

### 9 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围：>0.025%~0.400%。

### 10 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

### 11 方法提要

试料用硝酸和氢氟酸溶解，加尿素破坏氮的氧化物，硼酸络合过量氟离子。于微酸性溶液中，硅酸与钼酸铵形成硅钼酸，提高酸度后，用硫脲还原为钼蓝，于分光光度计波长 810 nm 处测量吸光度。

### 12 试剂

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

12.2 硝酸(1+1)。

- 12.3 尿素溶液(100 g/L),贮存于聚乙烯瓶中。
- 12.4 硼酸溶液(50 g/L),贮存于聚乙烯瓶中。
- 12.5 铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L),贮存于聚乙烯瓶中。
- 12.6 硫酸(2+7)。
- 12.7 硫脲溶液(100 g/L)。
- 12.8 高锰酸钾溶液(50 g/L)。
- 12.9 亚硝酸钠溶液(100 g/L)。
- 12.10 硅标准贮存溶液:称取0.4279 g预先经1000℃灼烧并置于干燥器中冷却至室温的二氧化硅(含量为99.99%),置于预先加入3 g无水碳酸钠的铂坩埚中,覆盖1~2 g无水碳酸钠,先于低温处加热,再于950℃熔融至透明,继续3 min。用水浸出于聚乙烯烧杯中,移入1000 mL容量瓶中,用水洗净烧杯并稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含200 μg硅。
- 12.11 硅标准溶液:移取10.00 mL硅标准贮存溶液,置于200 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含10 μg硅。

### 13 仪器

分光光度计。

### 14 分析步骤

#### 14.1 试料

按表3称取试样,精确至0.0001 g。

表 3

硅 含 量, %	试 料 量,g
>0.025~0.10	0.400
>0.10~0.20	0.200
>0.20~0.40	0.100

独立地进行二次测定,取其平均值。

#### 14.2 空白试验

称取与试料相同量的纯铜(铜含量不大于0.0005%),随同试料做空白实验。

#### 14.3 测量

14.3.1 将试料(14.1)置于200 mL聚乙烯烧杯中,加入5滴氢氟酸,12 mL硝酸,于温水浴中使其溶解。(如分析含铬试样,滴加高锰酸钾溶液至溶液红色,并过量20滴,置于沸水浴中加热10~15 min,滴加亚硝酸钠溶液使褐色沉淀溶解)。加入10 mL尿素溶液,摇动使氧化氮分解,加入30 mL硼酸溶液,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即移入原聚乙烯烧杯中。

14.3.2 移取10.00 mL溶液(14.3.1)置于200 mL聚乙烯烧杯中,加入25 mL水,5 mL铬酸铵溶液,摇匀,于20~35℃放置15 min。加入20 mL硫酸,立即边摇动边加入20 mL硫脲溶液,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置5 min。

14.3.3 将部分溶液移入2 cm吸收皿中,以试料空白为参比,于分光光度计波长810 nm处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

#### 14.4 工作曲线的绘制

14.4.1 称取0.400 g纯铜(硅含量不大于0.0005%),置于200 mL聚乙烯烧杯中,以下按6.3.1条(从“加入5滴氢氟酸”起)进行。

14.4.2 移取 10.00 mL 溶液(14.4.1)6 份, 置于一组 200 mL 聚乙烯烧杯中, 分别加入 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 硅标准溶液, 加水至 35 mL。以下按 14.3.1 条(从“加入 5 mL 钼酸铵溶液”起)进行。

14.4.3 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 810 nm 处测量吸光度, 以硅量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 15 分析结果的表述

按式(2)计算硅的百分含量:

$$\text{Si}(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

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

$V_0$ —试液的总体积, mL;

$V_1$ —分取试液体积, mL;

$m_0$ —试料的质量, g。

所得结果表示至二位小数。若硅含量小于 0.10% 时, 表示至三位小数。

## 16 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

%

硅含量	允许差
>0.025~0.050	0.007
>0.050~0.10	0.012
>0.10~0.20	0.02
>0.20~0.40	0.03

## 第三篇 方法 3 重量法测定硅量

## 17 范围

本标准规定了铜及铜合金中硅含量的测量方法。

本标准适用于铜及铜合金中硅含量的测定。测定范围:>0.40%~5.00%。

## 18 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

## 19 方法提要

试料用混和酸溶解, 酸不溶物用无水碳酸钠熔融、加盐酸反复蒸干使硅酸脱水, 过滤, 灼烧成二氧化硅。用硫酸及氢氟酸处理, 使硅生成四氟化硅挥发除去, 由除硅前后的质量差计算硅的百分含量。

## 20 试剂

- 20.1 无水碳酸钠。  
 20.2 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )。  
 20.3 氢氟酸( $\rho 1.13 \text{ g/mL}$ )。  
 20.4 盐酸(5+95)。  
 20.5 硫酸(1+1)。  
 20.6 混合酸:1 单位体积硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ )与 2 单位体积盐酸(20.2)混匀。

## 21 分析步骤

### 21.1 试料

按表 5 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 5

硅 含 量, %	试 料 量, g	加 水 量, mL	加混合酸量, mL
>0.40~2.00	3.000	25	25
>2.00~5.00	1.000	15	15

独立地进行二次测定,取其平均值。

### 21.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 21.3 测定

21.3.1 将试料(21.1)置于 200 mL 烧杯中,按表 5 加入水及混合酸,于室温下使试料完全溶解,如作用缓慢可稍微加热。

21.3.2 用中速定量滤纸加少量定量滤纸浆过滤,滤液收集于 300 mL 烧杯中,以热盐酸(20.4)洗净烧杯并洗涤至沉淀无铜离子的颜色,再洗涤 5 次。保留滤纸,如有黑色不溶物时,应按附录 A 进行处理。

21.3.3 将盛滤液的烧杯边沿挂上玻璃钩,盖上表皿,于低温处蒸发至干,冷却。加入 10 mL 盐酸(20.2),蒸发至干,再加入 10 mL 盐酸(20.2)蒸发至干。加入 10 mL 盐酸(20.2),放置 3~5 min,以水洗涤表皿和杯壁,加入 70~80 mL 热水,搅拌使盐类溶解。

21.3.4 立即用 21.3.2 条保留的滤纸及纸浆过滤,用擦棒将粘附在杯壁上的沉淀仔细擦下,以热盐酸(20.4)洗净烧杯,并洗涤至沉淀无铜离子的颜色,再洗涤 5 次,再以热水洗涤 3 次。保留沉淀。

21.3.5 将滤液及洗液移入原烧杯中,以下按 21.3.3~21.3.4 条进行,过滤时使用中速定量滤纸加少量定量滤纸纸浆。

21.3.6 将两次所得的沉淀连同滤纸及纸浆置于铂坩埚中,灰化,置于 500~600°C 的高温炉中,继续升温至 1 000~1 050°C,灼烧 30 min。取出稍冷,置于干燥器中,冷至室温后称量,并重复灼烧至恒量。

21.3.7 沿铂坩埚内壁加几滴水,3 滴硫酸、2~4 mL 氢氟酸,小心地加热至硫酸烟冒尽。将铂坩埚置于 1 000~1 050°C 的高温炉中灼烧 25 min,取出稍冷,置于干燥器中,冷至室温后称量,并重复灼烧至恒量。

## 22 分析结果的表述

按式(3)计算硅的百分含量:

$$\text{Si}(\%) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674}{m_0} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中： $m_1$ ——氢氟酸处理前铂坩埚与沉淀的质量，g；  
 $m_2$ ——氢氟酸处理后铂坩埚与残渣的质量，g；  
 $m_3$ ——氢氟酸处理前铂坩埚与试料空白沉淀的质量，g；  
 $m_4$ ——氢氟酸处理后铂坩埚与试料空白残渣的质量，g；  
 $m_0$ ——试料的质量，g；

0.4674——二氧化硅换算为硅的换算因数。

所得结果表示至二位小数。

### 23 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表6所列允许差。

表 6

%

硅 含 量	允 许 差
>0.40~2.00	0.05
>2.00~5.00	0.10

附录 A

(标准的附录)

酸不溶物的处理方法

A1 将分析步骤 21.3.2 条中所得黑色酸不溶物连同滤纸及纸浆置于坩埚中, 灰化, 于 800~900℃ 的高温炉中灼烧至炭完全除去, 取出冷却。

A2 将酸不溶物移入干燥的并预先加入 0.5 g 无水碳酸钠的铂坩埚中, 再加入 1.5 g 无水碳酸钠。将铂坩埚置于 700~800℃ 的高温炉中, 继续升温至 950~1 000℃ 熔融 10 min, 取出冷却。

A3 熔融物用 20 mL 热水浸出于 200 mL 烧杯中, 取出铂坩埚, 在摇动下向烧杯中缓缓加入 10 mL 盐酸(20.2), 沿铂坩埚内壁滴加少量盐酸(20.2), 加热使残留物完全溶解, 合并入主液中, 煮沸使盐类完全溶解, 将此溶液与分析步骤 21.3.2 条所得滤液合并, 以下按分析步骤 21.3.3 条进行。

A4 用中速定量滤纸加少量定量滤纸浆过滤, 用擦棒将粘附在杯壁的沉淀仔细擦下, 以热盐酸(20.4)洗净烧杯, 并洗涤沉淀至无铜离子的颜色, 再洗涤 5 次, 再以热水洗涤 3 次。保留沉淀。

A5 将滤液及洗液移入原烧杯中, 以下按 21.3.3~21.3.4 条进行, 过滤时使用中速定量滤纸加少量定量滤纸纸浆, 以下再按 21.3.6~21.3.7 条进行。