

## 铜及铜合金化学分析方法 锰量的测定

Copper and copper alloys—Determination of manganese content

代替 GB 5122.4 85  
GB 5122.10 85  
GB 6520.6 86  
GB 8550.3 87  
GB 8550.17 87

## 第一篇 方法1 高碘酸钾分光光度法测定锰量

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金中锰含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中锰含量的测定。测定范围：0.030%~2.50%。

## 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

GB 6379—86 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

## 3 方法提要

试料用氢氟酸、硼酸、硝酸的混合酸溶解,加入高碘酸钾将锰氧化为高锰酸,以亚硝酸钠选择性还原高锰酸而得到的底色液为参比,于分光光度计波长 530 nm 处测量其吸光度。

## 4 试剂

4.1 溶解剂:将 300 mL 硼酸溶液(40 g/L)、30 mL 氢氟酸( $\rho$ 1.13 g/mL)、500 mL 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)和 150 mL 水混匀。贮存于塑料瓶中。

4.2 稀释液:向 100 mL 硼酸溶液(40 g/L)中加入 1 mL 硫酸( $\rho$ 1.84 g/mL),煮沸时加几粒高碘酸钾将可能还原高锰酸的有机物氧化。

4.3 高碘酸钾溶液(50 g/L):用硝酸(1+3)配制。

4.4 亚硝酸钠溶液(20 g/L):用时现配。

4.5 锰标准贮存溶液。

4.5.1 取几克纯锰放在盛有约 100 mL 水和 60~80 mL 硫酸(1+3)的 250 mL 烧杯中,搅动几分钟后,倾出酸液,用水洗涤几次,然后放在丙酮里,搅动,倾出丙酮。在 100℃ 恒温箱里烘干约 2 min,取出,放在干燥器中,冷却。

4.5.2 称取 1.000 g 纯锰(4.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 80 mL 水,缓慢加入 40 mL 硫酸( $\rho$ 1.84 g/mL)溶解,煮沸数分钟,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。

4.6 锰标准溶液:移取 10.00 mL 锰标准贮存溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 锰。

## 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

锰含量 %	试料量 g	试液总体积 mL	分取试液体积 mL	补加溶解剂量 mL	补加水量 mL
0.030~0.15	1.000		全量	0	0
>0.15~0.50	0.300	---	全量	0	0
>0.50~1.00	0.500	100	30.00	35	5
>1.00~2.50	0.300	100	20.00	40	10

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 将试料(6.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 溶解剂,加热溶解,加入 20 mL 水,煮沸 5 min,除去氮的氧化物。

6.3.1.1 锰含量为 0.030%~0.50%时,按 6.3.2 条进行。

6.3.1.2 锰含量大于 0.50%~2.50%时,按表 1 移取溶液置于 300 mL 锥形瓶中,补加溶解剂和水,煮沸 5 min。

6.3.2 加入 5 mL 高碘酸钾溶液于煮沸的溶液中,并继续煮沸 5 min,然后将锥形瓶浸在沸水浴中 20 min,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用稀释液洗涤并稀释至刻度,混匀。

6.3.3 将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中,以预先在吸收皿中加入 1 滴亚硝酸钠溶液然后倒入显色液而得到的底色液为参比,于分光光度计波长 530 nm 处测量其吸光度。

6.3.4 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锰量。

### 6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取 0, 3.00, 6.00, 9.00, 12.00, 15.00 mL 锰标准溶液,分别置于一组 300 mL 锥形瓶中,补加水至 20 mL,加入 50 mL 溶解剂,煮沸 5 min。以下按 6.3.2~6.3.3 条进行。

6.4.2 减去试剂空白的吸光度,以锰量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 7 分析结果的表述

按式(1)计算锰的百分含量:

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

式中:  $m_1$  ——自工作曲线上查得的锰量, mg;

$V_0$ ——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;若锰含量小于 0.10% 时,表示至 3 位小数。

## 8 精密度

本标准的精密度是在 1993 年选择 8 个水平,由 8 个试验室共同试验结果(见附录 A,表 A1)确定的。精密度见表 2。

表 2

水平范围 $m$	重复性 $r$	再现性 $R$
0.030~2.50	$\lg r = -1.759 2 + 0.91 \lg m$	$\lg R = -1.487 6 + 0.75 \lg m$

如果两个独立测试结果间的差值超过表中所列精密度函数式计算出的重复性和再现性数值,则认为两个结果是可疑值。

## 第二篇 方法 2 硫酸亚铁铵滴定法测定锰量

### 9 范围

本标准规定了铜及铜合金中锰含量的测定方法。

本标准适用于铜及铜合金中锰含量的测定。测定范围: >2.50%~15.00%。

### 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

GB 6379—86 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

### 11 方法提要

试料用硝酸溶解,在磷酸介质中,用硝酸铵将锰氧化为三价,以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定。

### 12 试剂

12.1 硝酸铵。

12.2 磷酸( $\rho$ 1.69 g/mL)。

12.3 硝酸(1+1)。

12.4 硫酸(1+9)。

12.5 苯代邻氨基苯甲酸溶液(2 g/L):称取 0.2 g 苯代邻氨基苯甲酸置于 150 mL 烧杯中,加入 100 mL 碳酸钠溶液(2 g/L),加热溶解完全。

12.6 重铬酸钾标准溶液 [ $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.015 00 \text{ mol/L}$ ]:称取 0.735 5 g 预先经 140~150℃ 烘至恒重并置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾,置于 300 mL 烧杯中,以水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

12.7 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [ $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=0.015 \text{ mol/L}$ ]。

## 12.7.1 配制

称取 5.88 g 硫酸亚铁铵置于 400 mL 烧杯中,加入 250 mL 硫酸(1+4)溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

## 12.7.2 标定

移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液(12.6),加入 20 mL 水、10 mL 硫酸与磷酸的混合酸(1+1+1),2~4 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(12.5),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(12.7.1)滴定溶液至亮黄色为终点。

按式(2)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{0.01500V_1}{V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_1$ ——移取重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

$V_0$ ——标定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL。

取三份进行标定,其标定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10 mL,取其平均值。否则,重新标定。

## 13 分析步骤

## 13.1 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3

锰含量, %	试料量, g
>2.50~8.00	0.400
>8.00~15.00	0.200

独立地进行两次测定,取其平均值。

## 13.2 测定

13.2.1 将试料(13.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 硝酸(12.3),加热至溶解完全。

13.2.2 加入 15 mL 磷酸(12.2),混匀。置于高温电炉上加热至刚有磷酸烟冒出,取下。放置 20~30 s,加入 1~2 g 硝酸铵(12.1),立即摇动并吹气排除氮的氧化物。放置 1~2 min,加入 30 mL 硫酸(12.4),用流水冷却至室温。

13.2.3 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(12.7)滴定溶液至微红色,加入 2~4 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(12.5),继续滴定至亮黄色为终点。

## 14 分析结果的表述

按式(3)计算锰的百分含量:

$$\text{Mn}(\%) = \frac{c \cdot V_2 \times 0.05494}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_2$ ——标定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

$m_0$ ——试料的质量, g;

0.05494——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液  $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.000 \text{ mol/L}\}$  相当的锰的质量, g/mol。

所得结果表示至两位小数。

## 15 精密度

本标准的精密度是在 1993 年选择 5 个水平,由 8 个实验室共同试验结果(见附录 A,表 A2)确定的。精密度见表 4。

表 4

%

水平范围 $m$	重复性 $r$	再现性 $R$
>2.50%~15.00%	$r=0.014+0.0021m$	$R=0.054+0.0029m$

如果两个独立测试结果间的差值超过表中所列精密度函数式计算出的重复性和再现性数值,则认为两个结果是可疑值。

附 录 A  
(标准的附录)  
精密度试验原始数据

表 A1

实验室	水 平, %				
	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5
1	0.051 2	0.114	0.323	1.049	2.603
	0.051 5	0.115	0.324	1.057	2.627
	0.052 0	0.115	0.326	1.070	2.635
2	0.050 0	0.109	0.317	1.049	2.586
	0.050 0	0.111	0.318	1.050	2.590
	0.050 0	0.111	0.319	1.054	2.600
3	0.050 0	0.112	0.312	1.033	2.500
	0.050 0	0.112	0.312	1.033	2.500
	0.050 0	0.112	0.317	1.042	2.525
4	0.049 9	0.112	0.313	1.046	2.596
	0.050 3	0.116	0.314	1.049	2.606
	0.050 6	0.116	0.316	1.056	2.615
5	0.049 2	0.111	0.320	1.040	2.595
	0.049 8	0.115	0.320	1.040	2.610
	0.049 8	0.116	0.320	1.050	2.625
6	0.052 2	0.122	0.315	1.021	2.550
	0.052 3	0.122	0.320	1.050	2.575
	0.052 3	0.123	0.320	1.050	2.575
7	0.050 4	0.115	0.321	1.048	2.590
	0.051 0	0.115	0.322	1.052	2.610
	0.051 2	0.116	0.325	1.054	2.610
8	0.049 3	0.113	0.316	1.040	2.588
	0.049 7	0.114	0.316	1.047	2.594
	0.050 0	0.114	0.318	1.049	2.594

表 A2

实验室	水 平, %				
	Mn6	Mn7	Mn8	Mn9	Mn10
1	2.590	3.411	5.967	9.485	13.64
	2.601	3.419	5.992	9.506	13.65
	2.602	3.420	6.002	9.506	13.66
2	2.585	3.396	5.984	9.490	13.58
	2.594	3.405	5.995	9.494	13.60
	2.600	3.408	5.999	9.498	13.61
3	2.562	3.368	5.887	9.462	13.59
	2.570	3.399	5.888	9.462	13.62
	2.571	3.417	5.910	9.483	13.62
4	2.570	3.429	6.015	9.506	13.65
	2.574	3.433	6.016	9.517	13.67
	2.575	3.434	6.028	9.524	13.67
5	2.575	3.451	6.078	9.577	13.91
	2.594	3.461	6.088	9.618	13.91
	2.594	3.461	6.098	9.618	13.92
6	2.541	3.404	5.996	9.480	13.57
	2.544	3.410	5.999	9.480	13.58
	2.544	3.413	6.015	9.480	13.68
7	2.550	3.390	5.990	9.490	13.64
	2.570	3.400	6.000	9.490	13.61
	2.570	3.410	6.000	9.490	13.69
8	2.570	3.390	6.000	9.500	13.61
	2.570	3.400	6.000	9.500	13.65
	2.590	3.400	5.996	9.490	13.69