



中华人民共和国国家标准

GB/T 5121.1—202×

代替GB/T 5121.1—2008、GB/T 33948.1—2017

铜及铜合金化学分析方法 第1部分：铜含量的测定

Methods for chemical analysis of copper and copper alloys——

Part 1 : Determination of copper content

(送审稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》的第1部分。GB/T 5121 已经发布了以下部分：

- 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、氮、氢含量的测定；
- 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：锆含量的测定；
- 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；
- 第28部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第29部分：三氧化二铝含量的测定。

本文件方法一修改采用 ISO 1554:1976《加工及铸造铜合金—铜量的测定—电解法》，在主要技术内容上与 ISO 1554:1976 相同，编写结构不完全对应。具体技术性差异见附录A、附录B。

本文件代替 GB/T 5121.1-2008《铜及铜合金化学分析方法 第1部分：铜含量的测定》，与 GB/T 5121.1-2008 相比，除了结构调整和编辑性改动外，主要变化如下：

- a) 删除了“本部分方法三修改采用 ISO 1553: 1976《纯铜（≥99.90%）铜量的测定—电解法》”的描述（见2008年版的前言）；
- b) 范围中增加了本文件不适用于几种情况的描述（见第1章）；
- c) 增加了规范性引用文件（见第2章）；

- d) 试样由“厚度不大于1 mm的碎屑”修改为“按照YS/T 668将试样加工成厚度不大于1 mm的碎屑”（见4.4, 5.4、6.4.1, 2008年版1.5、2.5、3.5.1）；
- e) 将“方法一 直接电解-原子吸收光谱法”名称修改为“直接电解法”（见第4章, 2008年版的第1章）；
- f) 将“方法二 高锰酸钾氧化碲-电解-原子吸收光谱法”名称修改为“高锰酸钾氧化碲-电解法”（见第5章, 2008年版的第2章）；
- g) 将“方法三 电解-分光光度法”名称修改为“恒电流电解法”（见第6章, 2008年版的第3章）；
- h) 方法三中残留铜量的测定方法增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收光谱法（见6.5.3.8.2）；
- i) 增加了方法四 碘量法（见第7章）；
- j) 删除了“质量保证和控制”（见2008年版的1.9、2.9、3.9）；
- k) 增加了“试验报告”（见第8章）；
- l) 删除了附录C、附录D（见2008年版的附录C、附录D）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：中铝洛阳铜加工有限公司、瓯锬科技温州有限公司、浙江海亮股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、浙江冶金产品质量检验站有限公司、深圳双易达检测技术有限公司、中国船舶重工集团公司第七二五研究所（洛阳船舶材料研究所）、铜陵有色金属集团控股有限公司、新疆有色金属研究所有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、有研亿金新材料有限公司、防城港东途矿产检测公司。

本文件主要起草人：岳好锋、瓮溢华、陈汉文、程蕾、赵霞、许洁瑜、俞耿华、王爽、张毅、刘光辉、高丹、王永生、王凯、王劲榕、陆诗雨、葛素志、冯加豪、韦亮平、万小勇、李新强、韦青媛、袁敏、韩聪美、田佳、黎丽蓉、刘标、华杰、覃锶、刘攀、张柯、管文平、牟树河、王保茹、周龙鹏、李文英、张竹柳、田志童、韦庆球。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985年首次发布为GB 5121.1-1985；
- 1996年为第一次修订；
- 2008年为第二次修订；
- 本次为第三次修订。

引 言

铜及铜合金由于具有优良的导电、导热、耐蚀、易于加工等性能，广泛应用于机械、电子、电气、化工、交通、能源、建筑、信息通讯等领域，是世界各国均高度重视的战略物资和发展现代工业的重要基础材料和功能材料。GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》是铜及铜合金材料化学成分测定方法的系列标准，在铜及铜合金材料的生产研发、经济贸易、质量提升等多个方面发挥了重要作用。

GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法》分为 29 个部分：

- 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、氮、氢含量的测定；
- 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：锆含量的测定；
- 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；
- 第 28 部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、铈、碲、铅和铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 29 部分：三氧化二铝含量的测定。

本次修订充分考虑了目前铜及铜合金生产、研发、应用和检测的实际技术水平，在原基础上新增了碘量法作为补充，使其在铜及铜合金的检测中具有更广泛的适用性。本文件的修订提高了铜及铜合金检测标准与产品标准适配性，进一步增强了检测方法的操作规范性，推进了铜及铜合金化学分析标准体系的健全完善。

铜及铜合金化学分析方法

第 1 部分：铜含量的测定

1 范围

本文件规定了铜及铜合金中铜含量的测定方法。

本文件适用于铜及铜合金中铜含量的测定，测试方法、适用对象及测试范围见表 1，其中碘量法不作为仲裁方法。

表 1 测试方法、适用对象及测试范围

序号	方法	适用对象	测定范围
1	直接电解法	铜及铜合金（ $w_{Bi} \leq 0.025\%$ 、 $w_{Te} \leq 0.15\%$ ）	50.00%～99.98%
2	高锰酸钾氧化碲-电解法	铜碲合金	>98.0%～99.9%
3	恒电流电解法	铜及铜合金	>99.00%～99.98%
4	碘量法	铜合金	50.00%～99.50%
		铜钢复合材	4.00%～35.00%

当试样中含有银时，直接电解法、高锰酸钾氧化碲-电解法以及恒电流电解法的测定结果以铜银含量作为铜量报出。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- YS/T 668 铜及铜合金理化检测取样方法
- JJG 768-2005 发射光谱仪检定规程

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一 直接电解法

4.1 原理

试料用硝酸和氢氟酸溶解后，以过氧化氢还原氮的氧化物，加入铅以降低阳极上铂的损失，电解使铜在铂阴极上析出。阴极烘干后称量。电解液中残留的铜量用电感耦合等离子体原子发射光谱法或火焰原子吸收光谱法测定。

4.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 无水乙醇。

4.2.3 氢氟酸 ($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

4.2.4 硝酸 (1+1)。

4.2.5 过氧化氢 (1+9)。

4.2.6 氯化铵溶液 (0.02 g/L)。

4.2.7 硝酸铅溶液 (10 g/L)。

4.2.8 铜标准贮存溶液：称取 1.0000 g 金属铜（铜的质量分数 $\geq 99.95\%$ ），置于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 硝酸（4.2.4），盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁，冷却。移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。或使用市售有证标准溶液。

4.2.9 铜标准溶液：移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液（4.2.8），置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 铜。

4.3 仪器设备

4.3.1 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。

4.3.2 电热恒温干燥箱。

4.3.3 铂阴极：用直径约 0.2 mm 的铂丝，编织成约 36 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 筛孔的网，制成网状圆筒形，见图 1。

4.3.4 铂阳极：螺旋形，见图 2。

4.3.5 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 0.042 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

——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”标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的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成 5 段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。

4.3.6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：设备性能应满足 JJG 768-2005 中 B 级及以上的规定。

4.4 样品

4.4.1 按照 YS/T 668 将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

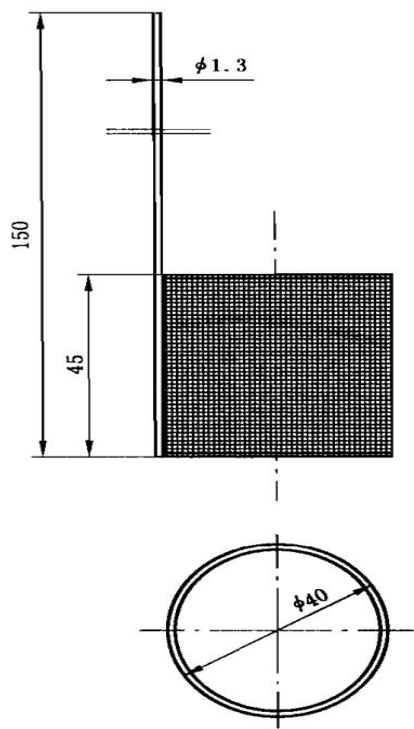


图 1 铂阴极

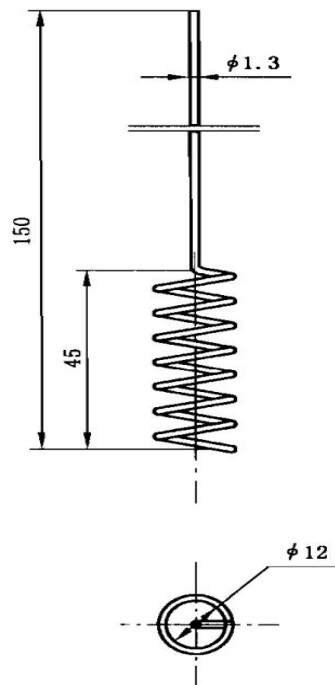


图 2 铂阳极

4.4.2 试样如已氧化，应称取需要量的试样置于烧杯中，加入 100 mL 冰乙酸(1+4)，加热煮沸 2 min～

3 min, 弃去溶液, 试样以水冲至无酸味, 再以无水乙醇(4.2.2)洗涤两次, 取出, 待无水乙醇挥发后立即置于 105 °C 左右的电热恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min, 取出, 置于干燥器中待用。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

称取 2.00 g 试料(4.4), 精确至 0.0001 g。

4.5.2 测定次数

独立进行两次测定, 结果取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验(可不进行电解)。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2 mL 氢氟酸(4.2.3)、30 mL 硝酸(4.2.4)盖上表面皿, 待反应接近结束, 在不高于 80 °C 下加热至试料完全溶解。

4.5.4.2 加入 25 mL 过氧化氢(4.2.5), 3 mL 硝酸铅溶液(4.2.7), 以氯化铵溶液(4.2.6)洗涤表面皿和杯壁并稀释体积至约 150 mL。

4.5.4.3 将铂阳极和精确称量过的铂阴极安装在电解器上, 使网浸没在溶液中, 用剖开的聚四氟乙烯表面皿或聚丙烯表面皿盖上烧杯。

4.5.4.4 在搅拌下用电流密度 1.0 A/dm²进行电解。电解至铜的颜色褪去, 以水洗涤表面皿、杯壁和电极杆, 继续电解 30 min。如新浸没的电极部分无铜析出, 表示已电解完全。

4.5.4.5 不切断电源, 慢慢地提升电极或降低烧杯, 立即用两杯水交替淋洗电极, 迅速取下铂阴极, 并依次浸入两杯无水乙醇(4.2.2)中, 立即放入 105 °C 的恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min, 取出置于干燥器中, 冷却至室温后称重。

4.5.4.6 将电解析出铜后的溶液(4.5.4.5)及第一杯洗涤电极的水(4.5.4.5)分别移入 2 个 300 mL 烧杯中, 盖上表面皿。低温蒸发至体积约为 80 mL, 冷却。合并溶液并移入 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。若残铜大于 0.0005 g 时, 移取 25.00 mL 试样(4.5.4.6), 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.5.4.7 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪于波长 324.75 nm 处, 与标准溶液系列同时测定试液的发射强度。所测发射强度减去随同试料的空白溶液的发射强度, 从工作曲线上查出相应铜的质量浓度。

注: 可选择使用空气-乙炔火焰原子吸收光谱仪代替电感耦合等离子体原子发射光谱法测定残留铜。于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处, 与标准溶液系列同时, 以水调零测量试液的吸光度。所测吸光度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铜的质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取 0 mL, 2.50 mL, 5.00 mL, 7.50 mL, 10.00 mL, 12.50 mL 铜标准溶液(4.2.9), 于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 5 mL 硝酸(4.2.4), 用水稀释至刻度, 混匀。

4.5.5.2 在与试料溶液测定相同条件下, 测量标准溶液系列的吸光度, 减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的吸光度, 以铜的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

4.6 分析结果的计算

按式（1）计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})$ ：

$$w(\text{Cu}) = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_0} + \frac{\rho V_0 V_2 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \right] \times 100\% \cdots \cdots (1)$$

式中：
 m_1 ——铂阴极与沉积铜的总质量，单位为克（g）；
 m_2 ——铂阴极的质量，单位为克（g）；
 ρ ——自工作曲线上查得的铜的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；
 V_0 ——电解后残留铜溶液稀释总体积，单位为毫升（mL）；
 V_2 ——分取部分残留铜溶液稀释后体积，单位为毫升（mL）；
 m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；
 V_1 ——分取部分残留铜溶液的体积，单位为毫升（mL）。
所得结果表示至小数点后第二位。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 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 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 重复性限

铜的质量分数/%	56.32	67.82	77.52	87.82	98.00	99.95
重复性限（ r ）/%	0.0706	0.0853	0.105	0.0873	0.0865	0.0252
注：重复性限（ r ）为 $2.83S_r$ ， S_r 为重复性标准偏差。						

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，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或外延法求得。

表 3 再现性限

铜的质量分数/%	56.32	67.82	77.52	87.82	98.00	99.95
再现性限(R)/%	0.102	0.123	0.303	0.176	0.122	0.0356
注：再现性限（ R ）为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。						

5 方法二 高锰酸钾氧化碲-电解法

5.1 原理

试料用硝酸溶解，加入铅以降低阳极上铂的损失。以高锰酸钾将碲全部氧化为六价防止碲在阴极析出。于 2.0 A/dm^2 进行电解，使铜在铂阴极上析出，阴极烘干后称量。电解液中残留铜的质量用电感耦合等离子体或火焰原子吸收光谱法测定。

5.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 无水乙醇。

5.2.3 硝酸 (1+1)。

5.2.4 高锰酸钾溶液 (20 g/L)。

5.2.5 硝酸锰溶液 (20 g/L)。

5.2.6 硝酸铅溶液 (10 g/L)。

5.2.7 氯化铵溶液 (0.02 g/L)。

5.2.8 铜标准贮存溶液：称取 1.0000 g 金属铜（铜的质量分数 $\geq 99.95\%$ ），置于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 硝酸（5.2.3），盖上表面皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁，冷却。移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。或使用市售有证标准溶液。

5.2.9 铜标准溶液：移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液（5.2.8），置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 铜。

5.3 仪器设备

5.3.1 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。

5.3.2 电热恒温干燥箱。

5.3.3 铂阴极：用直径约 0.2 mm 的铂丝，编织成约 $36 \mu\text{m/cm}^2$ 筛孔的网，制成网状圆筒形，见图 1。

5.3.4 铂阳极：螺旋形，见图 2。

5.3.5 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 $0.042 \mu\text{g/mL}$ ；

——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”标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的标准溶液平均吸光度的 0.5%；

——工作曲线性：将工作曲线按浓度等分成 5 段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。

5.3.6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：设备性能应满足 JJG 768-2005 中 B 级及以上的规定。

5.4 样品

5.4.1 按照 YS/T 668 将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

5.4.2 试样如已氧化,应称取需要量的试样置于烧杯中,加入 100 mL 冰乙酸(1+4),加热煮沸 2 min~3 min,弃去溶液,试样以水冲至无酸味,再以无水乙醇(5.2.2)洗涤两次,取出,待无水乙醇挥发后立即置于 105℃左右的电热恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min,取出,置于干燥器中待用。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料

称取 2.00 g 试料(5.4),精确至 0.0001 g。

5.5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验(可不进行电解)。

5.5.4 测定

5.5.4.1 称取试料后,再放上铂阴极,称取试料与铂阴极的总质量。取出铂阴极,放入干燥器中。将试料(5.5.1)置于 250 mL 高型烧杯中,盖上表面皿,加入 30 mL 硝酸(5.2.3)冷溶至反应近乎停止。

5.5.4.2 将烧杯(5.5.4.1)置于 80℃~90℃下加热至试料完全溶解,继续加热彻底赶尽氮的氧化物,取下稍冷,用少量水洗涤杯壁及表面皿,加入 3 mL 硝酸铅溶液(5.2.6),以氯化铵溶液(5.2.7)稀释溶液体积约 150 mL。

5.5.4.3 向烧杯中(5.5.4.2)放入磁力搅拌棒,置于电解仪托盘上,开动搅拌装置,将溶液搅拌均匀并在搅拌下滴加 3 mL 高锰酸钾溶液(5.2.4),5 mL 硝酸锰溶液(5.2.5)。

5.5.4.4 将铂阳极和铂阴极安装在电解器上,使网部浸没在溶液中,以剖开的表面皿盖上烧杯。

5.5.4.5 在阴极表面约为 2.0 A/dm² 的电流密度下进行搅拌电解至溶液呈无色,用水洗涤表面皿、杯壁及电极杆,降低电流密度至 1.0 A/dm² 继续电解,如新浸没的电极部分无铜析出,表示已电解完全(约 1 h)。

5.5.4.6 不切断电源,慢慢地提升电极或降低烧杯,立即用两杯水交替淋洗电极,迅速取下铂阴极,并依次浸入两杯无水乙醇(5.2.2)中,立即放入 105℃的恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min,取出置于干燥器中冷却至室温。

5.5.4.7 以原天平称量电解沉积后的铂阴极(5.5.4.6)。

5.5.4.8 将电解析出铜后的溶液(5.5.4.5)及第一杯洗涤电极的水(5.5.4.6)低温蒸发至体积约为 80 mL,冷却。合并溶液并移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。若残铜大于 0.0005 g 时,移取 25.00 mL 溶液(5.5.4.8),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.5.4.9 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪于波长 324.75 nm 处,与标准溶液系列同时测定试液的发射强度。所测发射强度减去随同试料的空白溶液的发射强度,从工作曲线上查出相应铜的质量浓度。
注:可选择使用空气-乙炔火焰原子吸收光谱仪代替电感耦合等离子体原子发射光谱法测定残留铜。于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,与标准溶液系列同时,以水调零测量试液的吸光度。所测吸光度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铜的质量浓度。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取 0 mL, 2.50 mL, 5.00 mL, 7.50 mL, 10.00 mL, 12.50 mL 铜标准溶液(5.2.9),于一组

100 mL 容量瓶中，分别加入 10 mL 硝酸（5.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

5.5.5.2 在与试料溶液测定相同条件下，测量标准溶液系列的发射强度，减去标准溶液系列中“零”浓度溶液的发射强度，以铜的质量浓度为横坐标、发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.6 分析结果的计算

按式（2）计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})$ ：

$$w(\text{Cu}) = \left[1 - \frac{m_4 - m_5}{m_3} + \frac{\rho_1 V_3 V_5 \times 10^{-6}}{m_3 V_4} \right] \times 100\% \cdots \cdots (2)$$

式中：

m_4 ——试料与铂阴极的总质量，单位为克（g）；

m_5 ——电解后铂阴极与沉积铜的总质量，单位为克（g）；

ρ_1 ——自工作曲线上查得的铜的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_3 ——电解后残留铜溶液稀释总体积，单位为毫升（mL）；

V_5 ——分取部分残留铜溶液稀释后体积，单位为毫升（mL）；

m_3 ——试料的质量，单位为克（g）；

V_4 ——分取部分残留铜溶液的体积，单位为毫升（mL）。

所得结果表示至小数点后第二位。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 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 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4 重复性限

铜的质量分数/%	98.00~99.90
重复性限(R)/%	0.0573
注：重复性限（ r ）为 $2.83S_r$ ， S_r 为重复性标准偏差。	

5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，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 5 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5 再现性限

铜的质量分数/%	98.00~99.90
再现性限(R)/%	0.0861
注：再现性限（ R ）为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。	

6 方法三 恒电流电解法

6.1 原理

试料用混合酸溶解，调整溶液体积后，于小电流进行电解。电解终止后，铂阴极用水和无水乙醇洗涤、干燥、冷却后称量。电解后的溶液用电感耦合等离子体原子发射光谱法或火焰原子吸收光谱法测得残留的铜量给予补正后，求得铜的总量。

6.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

6.2.1 水，GB/T 6682，二级。

6.2.2 无水乙醇。

6.2.3 硝酸（1+1）。

6.2.4 氨水（1+1）。

6.2.5 混合酸：7 单位体积硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ）、10 单位体积硫酸（ $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ）与 25 单位体积水混匀，冷却。

6.2.6 混合酸：取 42 mL 混合酸（6.2.5）于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.2.7 柠檬酸铵溶液（500 g/L）。

6.2.8 双环己酮草酰二脲溶液（BCO 溶液）（1 g/L）：称取 BCO 溶液 0.5 g 于 300 mL 烧杯中，加入 50 mL 无水乙醇（6.2.2），200 mL 温水溶解后移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.2.9 中性红乙醇溶液（1 g/L）。

6.2.10 铜标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属铜（铜的质量分数 $\geq 99.95\%$ ）置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸（6.2.3），低温加热至溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，以水洗涤表面皿及杯壁，冷却。移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铜。或使用市售有证标准溶液。

6.2.11 铜标准溶液：移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液（6.2.10）置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 铜。

6.3 仪器设备

6.3.1 备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压表的电解器。

6.3.2 电热恒温干燥箱。

6.3.3 铂阴极：用直径约 0.2 mm 的铂丝，编织成约 36 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 筛孔的网，制成网状圆筒形，见图 1。

6.3.4 铂阳极：螺旋形，见图 2。

6.3.5 分光光度计。

6.3.6 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 0.042 $\mu\text{g/mL}$ ；

——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”标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的标准溶液平均吸光度的 0.5%；

——工作曲线性：将工作曲线按浓度等分成 5 段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。

6.3.7 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：设备性能应满足 JJG 768-2005 中 B 级及以上的规定。

6.4 样品

6.4.1 按照 YS/T 668 将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6.4.2 试样如已氧化,应称取需要量的试样置于烧杯中,加入 100 mL 冰乙酸(1+4),加热煮沸 2 min~3 min,弃去溶液,试样以水冲至无酸味,再以无水乙醇(6.2.2)洗涤两次,取出,待无水乙醇挥发后立即置于 105 °C 左右电热恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min,取出,置于干燥器中待用。

6.5 分析步骤

6.5.1 试料

称取 5.00 g 试料(6.4),精确至 0.0001g。

6.5.2 测定次数

独立进行两次测定,结果取其平均值。

6.5.3 空白试验

随同试料做空白试验(可不进行电解)。

6.5.4 测定

6.5.4.1 称取试样后,再放上铂阴极,称取试料与铂阴极的总质量。取出铂阴极,放入干燥器中,将试料(6.5.1)置于 250 mL 高型烧杯中,盖上表面皿,沿杯口缓慢加入 42 mL 混合酸(6.2.6)溶解至反应近乎停止。

6.5.4.2 将烧杯(6.5.4.1)于 80 °C~90 °C 下加热至试料完全溶解,继续加热 1.5 h~2 h 以驱除氮的氧化物,取下稍冷,以水洗涤杯壁及表面皿并稀释溶液体积约 150 mL。放入磁力搅拌棒,将烧杯置于电解仪托盘上,开动搅拌装置,将溶液搅拌均匀后停止搅拌。

6.5.4.3 将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入溶液中,使铂电极靠近烧杯底部,以剖开的表面皿盖上烧杯。

6.5.4.4 在阴极表面约为 0.6 A/dm² 的电流密度下进行电解至溶液呈无色(约 17 h),用水洗涤剖开的表面皿、杯壁及电解杆,降低电流密度至 0.3 A/dm² 继续电解至新被水浸没的电极杆不再沉积出铜时为止。

6.5.4.5 不切断电源,迅速取下高型烧杯并换以盛有约 180 mL 水的高型烧杯,继续电解 15 min。

6.5.4.6 立即提取出铂阴极并浸入另一盛满水的 250 mL 烧杯中,上下移动 3 次,关闭电源,取下电极,放入盛有无水乙醇的烧杯中,取出后立即放入 105 °C 电热恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min,取出并置于干燥器中冷却至室温。

6.5.4.7 以原天平称量电解沉积后的铂阴极(6.5.4.6)。

6.5.4.8 将电解后的电解液(150 mL)和电解 15 min(150 mL)的一杯水,合并置于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

6.5.4.9 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪于波长 324.75 nm 处,与标准溶液系列同时测定试液的发射强度。所测发射强度减去随同试料的空白溶液的发射强度,从工作曲线上查出相应铜的质量浓度。
注:可选择使用空气-乙炔火焰原子吸收光谱仪代替电感耦合等离子体原子发射光谱法测定残留铜。于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,与标准溶液系列同时,以水调零测量试液的吸光度。所测吸光度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铜的质量浓度。

6.5.5 工作曲线的绘制

6.5.5.1 分光光度法工作曲线

移取 20.0mL 混合酸（6.2.6）6 份，置于一组 50 mL 容量瓶中，分别加入 0 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL 铜标准溶液（6.2.11），以下按 6.5.4.8.1（3）条中“加入 2 mL 柠檬酸铵溶液”起进行。

6.5.5.2 原子吸收光谱法（或电感耦合等离子体原子发射光谱法）工作曲线

移取 10.0 mL 硝酸（6.2.3）6 份，置于一组 100 mL 容量瓶中，分别加入 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铜标准溶液（6.2.11），以水稀释至刻度，混匀。

6.5.6 分析结果的计算

按式（3）计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})$ ：

$$w_{\text{Cu}} = \left[1 - \frac{(m_7 - m_8)}{m_6} + \frac{m_9 \cdot V_6 \times 10^{-6}}{m_6 \cdot V_7} \right] \times 100\% \cdots \cdots (3)$$

式中：

- m_7 ——试料与铂阴极的总质量，单位为克（g）；
- m_8 ——电解后铂阴极与沉积铜的总质量，单位为克（g）；
- m_9 ——自工作曲线上查得铜的质量，单位为微克（ μg ）；
- V_6 ——电解后残留铜溶液稀释总体积，单位为毫升（mL）；
- m_6 ——试料的质量，单位为克（g）；
- V_7 ——分取残留铜溶液的体积，单位为毫升（mL）。

所得结果表示至小数点后第二位。

6.6 精密度

6.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 6 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%。

表 6 重复性限

铜的质量分数/%	99.57	99.95
重复性限(R)/%	0.0187	0.0115
注：重复性限（ R ）为 $2.83S_R$ ， S_R 为重复性标准偏差。		

6.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 7 下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 ）情况不超过 5%。

表 7 再现性限

铜的质量分数/%	99.57	99.95
再现性限(R)/%	0.0441	0.0162
注：再现性限（R）为2.83S _R ，S _R 为再现性标准偏差。		

7 方法四 碘量法

7.1 原理

试样用硝酸或盐酸加过氧化氢溶解，三价砷和锑用氢溴酸消除干扰，控制溶液的 pH 值为 3~4，用氟化氢铵掩蔽铁。加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

7.2 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 7.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 7.2.2 无水碳酸钠。
- 7.2.3 氨水（ $\rho=0.90\text{g/mL}$ ）。
- 7.2.4 氢氟酸（ $\rho=1.13\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.5 冰乙酸（ $\rho=1.05\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.6 过氧化氢（ $\rho=1.11\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.7 氢溴酸（ $\rho=1.49\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.8 硝酸（1+1）。
- 7.2.9 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.10 高氯酸（ $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ）。
- 7.2.11 氨水（1+1）。
- 7.2.12 冰乙酸（1+4）。
- 7.2.13 王水：量取 3 体积盐酸（7.2.9）与 1 体积硝酸（7.2.8），通风橱内缓慢混合，静置 20 min，临用配制。
- 7.2.14 碘化钾（200 g/L）。
- 7.2.15 碘溶液（0.4 g/L）：称取 0.04 g 碘于 400 mL 烧杯中，加水至 100 mL 混匀，倒入棕色磨口瓶中。
- 7.2.16 氟化氢铵饱和溶液：贮存于聚乙烯瓶中。
- 7.2.17 硫氰酸钾溶液（200 g/L）：称取 20 g 硫氰酸钾于 400 mL 烧杯中，加水溶解并稀释至 100 mL。加入 5 mL 碘化钾溶液（7.2.14）溶解，加入 2 mL 淀粉溶液（7.2.21），边摇边滴加碘溶液（7.2.15）至刚好呈蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液 A（7.2.19）滴定至蓝色刚好消失。
- 7.2.18 铜标准溶液：称取 1.0000g 处理过的金属铜（铜的质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于 250 mL 高型烧杯中，加入 10 mL 硝酸（7.2.8），盖上表面皿，低温加热溶解完全。取下冷却，用水洗涤表面皿及杯壁，煮沸，取下冷却至室温。移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 2 mg 铜。

注：金属铜的处理，将金属铜放入微沸的冰乙酸（1+4）中微沸 1min，取出后用水和无水乙醇分别冲洗两次。在 100℃ 烘箱中烘 4 min，冷却，置于磨口试剂瓶中备用。（7.2.20.2 中金属铜的处理同样按此步骤进行。）

7.2.19 硫代硫酸钠标准滴定溶液 A[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.04\text{mol/L}$]

7.2.19.1 配制：称取 100 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，置于 500 mL 烧杯中溶解，加入 2 g 无水碳酸钠 (7.2.2)，移入 10 L 棕色试剂瓶中，用新煮沸冷却的蒸馏水稀释至约 10 L，摇匀，静置两周。

7.2.19.2 标定：移取 3 份 50.00 mL 铜标准溶液 (7.2.18) 于 250 mL 高型烧杯中，盖上表面皿，低温加热浓缩体积至 2 mL，取下冷却，用水洗涤表面皿及杯壁。滴加氨水 (7.2.11) 中和至蓝色出现并不变色，滴加氟化氢铵饱和溶液 (7.2.16) 至蓝色消失，并过量 2 mL。再按照分析步骤 7.4.3.1.3 进行标定。随同标定做空白试验。

按式 (4) 计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度：

$$c_1 = \frac{\rho_2 \times V_8}{(V_{10} - V_9) \times 63.55} \dots\dots\dots (4)$$

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

ρ_2 ——铜标准溶液的浓度，单位为克每升 (g/L)；

V_8 ——移取铜标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_{10} ——滴定铜标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_9 ——滴定空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

63.55——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

所得结果表示至小数点后第二位。

7.2.20 硫代硫酸钠标准滴定溶液 B [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$]

7.2.20.1 配制：称取 250 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，置于 500 mL 烧杯中溶解，加入 2 g 无水碳酸钠 (7.2.2)，移入 10 L 棕色试剂瓶中，用新煮沸冷却的蒸馏水稀释至约 10 L，摇匀，静置两周。

7.2.20.2 标定：称取 0.300 g (精确至 0.0001 g) 处理过的金属铜 (铜的质量分数 $\geq 99.99\%$) 三份，按 7.4.3 与试样同时测定。随同标定做空白试验。

按式 (5) 计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度：

$$c_2 = \frac{m_{10} \times 1000}{(V_{12} - V_{11}) \times 63.55} \dots\dots\dots (5)$$

c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

m_{10} ——纯铜片质量，单位为克 (g)；

V_{12} ——滴定铜标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_{11} ——滴定空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

63.55——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)

所得结果表示至小数点后第二位。

7.2.20.3 平行标定三份，标定结果相对极差不超过 0.15%，取其平均值，否则，重新标定，标定结果保留 4 位有效数字。硫代硫酸钠标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

7.2.21 淀粉溶液 (5 g/L)：称取 5 g 可溶性淀粉，缓慢加入到 1 L 蒸馏水中，搅拌均匀，煮沸至溶液透明为止。

7.3 样品

7.3.1 铜-钢复合金属样品

7.3.1.1 将厚度小于或等于 2.0 mm 的铜-钢复合金属样品用丙酮将其表面擦拭干净，无氧化、油污；再用将制成宽度不大于 2 mm、长度不大于 20 mm 的碎屑，并确保双面 (或单面) 复合试样制样时的覆层金属保持一致性。

7.3.1.2 厚度大于 2.0mm 的铜-钢复合金属样品用丙酮将其表面擦拭干净，无氧化、油污；再用将制成质量约 2.0g、宽度不大于 2 mm 的长条形试样，并确保双面（或单面）复合试样制样时的覆层金属保持一致性，然后分切成长宽不大于 2mm*厚度的碎屑，并称取全部碎屑。

7.3.2 铜合金样品

按照 YS/T 668 将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑，应确保试样表面无油污、氧化。

7.4 分析步骤

7.4.1 试料

按表 8 称取试料（7.3），精确至 0.0001g。

表 8 试料量

试样类型	铜的质量分数/%	试料量/g
铜-钢复合金属	4.00～35.00	2.0
铜合金	50.00～70.00	0.40
	>70.00～99.50	0.30

7.4.2 测定次数

独立进行两次测定，结果取其平均值。

7.4.3 测定

7.4.3.1 铜-钢复合金属

7.4.3.1.1 将试料（7.4.1）置于 250 mL 高型烧杯中，加入 30 mL 王水（7.2.13），盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，煮沸 2 min；当试样中含有 Nb、Zr 等难溶元素时，加 6-8 滴 HF，如果试料仍溶解不完全，加入 15 mL 高氯酸（7.2.10）加热蒸发冒高氯酸烟至试样溶解完全（必要时补加高氯酸），取下稍冷，加约 15 mL 水溶解盐类，煮沸 2 min。取下，冷却至室温，定容转移至 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.4.3.1.2 分取 20.00 mL 试液（7.4.3.1.1）置于 250 mL 高型烧杯中，加入 5 mL 高氯酸（7.2.10）发烟 2~3min，取下稍冷，用水洗涤杯壁和表面皿，加入 2 mL 过氧化氢（7.2.6），摇匀，煮沸至冒大泡除去过量的过氧化氢。

7.4.3.1.3 取下冷却至室温。滴加氨水（7.2.11）中和至铁沉淀完全（溶液呈黏稠状），滴加乙酸（7.2.12）至沉淀溶解完全，再滴加氟化氢铵饱和溶液（7.2.16）至红色消失，并过量 2 mL，用水洗涤表面皿及杯壁，摇匀。

7.4.3.1.4 加入 10 mL 碘化钾溶液（7.2.14），摇匀溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液 A（7.2.19）滴定。当溶液呈淡黄色时，加入 5 mL 淀粉溶液（7.2.21），继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液 A（7.2.19）滴定至溶液呈淡蓝色，加入 2 mL 硫氰酸钾溶液（7.2.17），充分摇动至蓝色加深，继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液 A（7.2.19）滴定至溶液淡蓝色消失即为终点。

7.4.3.2 常规铜合金

7.4.3.2.1 将试料（7.4.1）置于 250 mL 烧杯中，沿烧杯壁缓慢加入 5 mL 硝酸（7.2.8）；盖上表面皿，待剧烈反应停止后置于电热板上低温加热使其完全溶解。

7.4.3.2.2 取下，用水洗涤表面皿及杯壁。若试样中含砷、锑，加入 5 mL 氢溴酸（7.2.7）；若含硅，加入 4 滴~6 滴氢氟酸（7.2.4）；摇匀，置于电热板上低温蒸至溶液为油状时，取下，用水洗涤杯壁并

稀释至体积约 30 mL，摇匀，冷至室温。

7.4.3.2.3 用氨水（7.2.11）中和至刚出现氢氧化铜蓝色沉淀时，然后加入 3 mL 冰乙酸（7.2.5）、1 mL 氟化氢铵饱和溶液（7.2.16），用水洗涤杯壁，摇匀。

7.4.3.2.4 加入 10 mL 碘化钾溶液（7.2.14），摇匀，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液 B（7.2.20）滴定（铜含量≥95%建议用 A 级 50 mL 大肚滴定管）。当溶液呈淡黄色时，加入 5 mL 淀粉溶液（7.2.21），继续滴定至溶液呈淡蓝色，加入 5 mL 硫氰酸钾溶液（7.2.17），充分摇动，继续滴定至溶液淡蓝色消失即为终点。

7.4.3.3 铬为主成分铜合金

7.4.3.3.1 若试样含铬，将试料（7.4.1）置于 250 mL 烧杯中，沿烧杯壁缓慢加入 5 mL 硝酸（7.2.8）和 3 mL 高氯酸；盖上表面皿，加热使试样溶解并蒸发至冒高氯酸烟 1 min~2 min 使溶液澄清，自然冷却，水洗涤至体积约 20 mL，加入过氧化氢（7.2.6）1 mL~2 mL，煮沸冒大泡赶尽多余的过氧化氢，冷至室温。

以下按 7.4.3.2.3~7.4.3.2.4 进行。

7.4.3.4 锡为主成分铜合金

7.4.3.4.1 将试料（7.4.1）置于 250 mL 烧杯中，沿烧杯壁缓慢加入 5 mL 盐酸（7.2.9）和 3mL 过氧化氢（7.2.6）；盖上表面皿，待剧烈反应停止后置于电热板上低温加热使其完全溶解，煮沸冒大泡赶尽多余的过氧化氢，冷至室温。

以下按 7.4.3.2.3~7.4.3.2.4 进行。

7.4.4 分析结果的计算

按式（6）计算铜的质量分数 $w(\text{Cu})$ ：

$$w(\text{Cu}) = \frac{c \times (V_{14} - V_{13}) \times 63.55 \times 10^{-3}}{m_{11}} \times 100\% \cdots \cdots (6)$$

式中：

- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
 - V_{14} ——测定时滴定试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 - V_{13} ——测定时滴定空白试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 - m_{11} ——试料的质量，单位为克（g）；
 - 63.55——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。
- 所得结果表示至小数点后两位。

7.5 精密度

7.5.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 9、表 10 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 ）按表 9 或表 10 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 9 重复性限（铜-钢复合金属）

铜的质量分数/%	5.40	15.40	33.80
重复性限（ r ）/%	0.123	0.144	0.180
注：重复性限（ r ）为 2.83 S_r ， S_r 为重复性标准偏差。			

表 10 重复性限（铜及铜合金）

铜的质量分数/%	56.32	67.82	77.52	87.82	98.00
重复性限（ r ）/%	0.156	0.156	0.181	0.151	0.174
注：重复性限（ r ）为 $2.83S_r$ ， S_r 为重复性标准偏差。					

7.5.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 11、表 12 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 ）情况不超过 5%。再现性限（ R ）按表 11 或表 12 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 11 再现性限（铜-钢复合金属）

铜的质量分数/%	5.40	15.40	33.80
再现性限(R)/%	0.255	0.504	0.608
注：再现性限（ R ）为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。			

表 12 再现性限（铜及铜合金）

铜的质量分数/%	56.32	67.82	77.52	87.82	98.00
再现性限(R)/%	0.256	0.227	0.353	0.228	0.341
注：再现性限（ R ）为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。					

8 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- 样品；
 - 使用的标准（包括发布和出版年号）；
 - 使用的方法；
 - 分析结果及其表示；
 - 与试验步骤的差异；
 - 测定中观察到的异常现象；
 - 试验日期。
-

附录 A

(资料性附录)

本部分方法一章条编号与 ISO 1554:1976 章条编号对照

表 A.1 给出了本部分方法一章条编号与 ISO 1554:1976 章条编号对照一览表。

表 A.1 本部分方法一章条编号与 ISO 1554:1976 章条编号对照

本部分方法一章条编号	ISO 1554:1976 章条编号
1	1
4.1	3
4.2	4
4.3	5
4.4	6
4.5	7
4.6	8
4.7	—
-	—

附录 B

(资料性附录)

本部分方法一与 ISO 1554:1976 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分方法一与 ISO 1554:1976 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本部分方法一与 ISO 1554:1976 技术性差异及其原因

本部分方法 一的章条编号	技术性差异	原 因
1	对标准的使用范围作了明确规定	针对我国产品标准
4.1	将方法原理重新进行叙述	更加详细而具体
4.2	增加了过氧化氢、氯化铵溶液、硝酸铅溶液，去掉了硼酸和氨水。	根据修改后的方法所需
4.5.1	称样量不同，本方法称 2.00g，ISO 称 2.500g。	提高分析速度
4.5.4.4	电流密度不同，本方法 1.0A，ISO 0.6A。	提高分析速度
4.5.4.6	将电解液中残余铜量的测定，纳入正文，并统一编号。	提高实用性
4.5.4.7	测残铜方法不同，本方法为原子吸收光谱法或电感耦合等离子体原子发射光谱法，ISO 为光度法。	干扰小，速度快。
4.6	分析结果的计算与表述清晰、明了。	提高实用性
4.7	增加了再现性条款	标准规范要求

附录 C
(资料性附录)

本部分方法三章条编号与 ISO 1553:1976 章条编号对照

表 C.1 给出了本部分方法三章条编号与 ISO 1553:1976 章条编号对照一览表。

表 C.1 本部分方法三章条编号与 ISO 1553:1976 章条编号对照

本部分方法三章条编号	ISO 1553:1976 章条编号
1	1
6.1	3
6.2	4、B.3
6.3	5、B.4
6.4	6
6.5	7、B.5
6.5	8
6.6	8.2
-	—

附录 D

(资料性附录)

本部分方法三与 ISO 1553:1976 技术性差异及其原因

表 D.1 给出了本部分方法三与 ISO 1553:1976 的技术性差异及其原因的一览表。

表 D.1 本部分方法三与 ISO 1553:1976 技术性差异及其原因

本部分方法三的章条编号	技术性差异	原因
1	对标准的使用范围上限作了规定	使标准更科学、严密
6.1	将方法原理重新进行叙述	更加详细而具体
6.2	试剂统一编号	提高实用性
6.3	仪器统一编号，对电解器作了具体要求，增加了铂阴极、铂阳极示意图。	规范要求，提高实用性
6.4	对试样进行了具体要求	更加规范而具体
6.5.4.9	将附录 B 电解液中残余铜量的测定，纳入正文，并统一编号。	提高实用性
6.5.4.9	本方法新增原子吸收光谱法或电感耦合等离子体原子发射光谱法。	干扰小，速度快。
6.5.6	分析结果的计算与表述清晰、明了。	提高实用性
6.6	增加了再现性条款	标准规范要求