



中华人民共和国国家标准

GB/T 10046—2018
代替 GB/T 10046—2008

银 钎 料

Silver brazing filler metals

(ISO 17672:2016, Brazing—Filler metals, MOD)

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施



国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 型号 1

 3.1 型号编制方法 1

 3.2 型号示例 1

4 技术要求 2

 4.1 产品形态 2

 4.2 化学成分 2

 4.3 尺寸及公差 7

 4.4 供货状态 8

5 试验方法 8

 5.1 钎料化学成分分析 8

 5.2 钎焊接头力学性能试验 8

 5.3 钎料润湿性能试验 8

6 检验规则 8

 6.1 炉号划分 8

 6.2 取样方法 8

 6.3 验收 8

 6.4 复验 8

7 包装、标志、质量证明 9

 7.1 包装 9

 7.2 标志 9

 7.3 质量证明 9

附录 A (资料性附录) 本标准与 ISO 17672:2016 相比的结构变化情况 10

附录 B (规范性附录) 银量的测定 11

附录 C (规范性附录) 铜量的测定 电解-分光光度法 14

附录 D (规范性附录) 锌、镉量的测定 EDTA 滴定法 17

附录 E (规范性附录) 镍量的测定 21

附录 F (规范性附录) 锡量的测定 碘酸钾滴定法 26

附录 G (规范性附录) 锂量的测定 原子吸收光谱法 29

附录 H (规范性附录) 钼量的测定 32

附录 I (规范性附录) 铝量的测定 氟化钠置换-EDTA 滴定法 36

附录 J (规范性附录) 锰量的测定 39

附录 K (规范性附录) 电感耦合等离子体原子发射光谱法 43

附录 L (资料性附录) 钎料型号对照 49

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 10046—2008《银钎料》，与 GB/T 10046—2008 相比，主要技术变化如下：

- 删除了钎料分类表(见 2008 年版的第 3 章)；
- 增加了钎料型号编制方法(见第 3 章)；
- 删除了原标准中的 BAg21CuZnCdSi 钎料，增加了 11 种型号钎料(见 4.2；2008 年版的 4.1)；
- 将“技术条件、化学成分”合并为“技术要求”(见第 4 章)；
- 将“试验方法和检验规则”分为第 5 章“试验方法”和第 6 章“检验规则”(见第 5 章和第 6 章；2008 年版的第 6 章)；
- 钎料尺寸及公差做了调整和加严(见 4.3；2008 年版的 5.2)

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 17672:2016《硬钎焊 钎料》(英文版)。

本标准与 ISO 17672:2016 相比在结构上有较多调整，附录 A 列出了本标准与 ISO 17672:2016 的章条对照一览表。

本标准与 ISO 17672:2016 的技术性差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件，本标准做了具有技术差异性的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中，具体调整如下：
 - 删除了引用的国际标准 ISO 80000—1:2009、ISO 3677；
 - 增加引用了 GB/T 8170(见 4.2)、GB/T 11363(见 5.2)、GB/T 11364(见 5.3)标准。
- 删除了表 5、表 7 至表 13 关于其他硬钎料合金的成分要求，其他硬钎料合金不属于本标准的范围；
- 删除了第 6 章硬钎料型号表示和示例，与我国钎料型号编制方法和型号示例不同；
- 删除了第 8 章金属危害，小部分钎料中含有的镉元素危害属于常识，没有必要列出；
- 删除了规范性附录 A 关于钎料型号编码要求，与我国钎料型号编码要求不同；
- 增加了第 3 章型号，参考国际标准第 6 章钎料型号表示和行业习惯来编制我国钎料型号；
- 增加了第 5 章“试验方法”和第 6 章“检验规则”关于钎料试验与验收要求，试验方法和检验规则要求是对产品质量的重要验收依据；
- 增加了规范性附录 B~附录 K“钎料元素分析方法”，钎料元素分析方法是检验钎料产品中合金元素的重要依据。

本标准做了下列编辑性修改：

- 标准名称改为“银钎料”；
- 增加了资料性附录 L“钎料型号对照”，便于应用中与其他有关标准中的钎料产品进行对照。

本标准由全国焊接标准化技术委员会(SAC/TC 55)提出并归口。

本标准起草单位：杭州华光焊接新材料股份有限公司、哈尔滨焊接研究院有限公司、郑州机械研究所有限公司、金华市金钟焊接材料有限公司、常熟市华银焊料有限公司、河北宇光焊业有限公司、上海斯克米克焊材有限公司、浙江信和科技股份有限公司、浙江亚通焊材有限公司、浙江银轮机械股份有限公司。

本标准主要起草人：吕晓春、龙伟民、王晓蓉、骆华明、杨晶秋、顾立勇、郑红、李建成、吴斌、苏金花、张理成、石磊、麦小波。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 10046—1988、GB/T 10046—2000、GB/T 10046—2008。



银 钎 料

1 范围

本标准规定了银钎料的型号、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、质量证明等要求。
本标准适用于硬钎焊方法所使用的银钎料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11363 钎焊接头强度试验方法(GB/T 11363—2008,ISO 5187:1985,NEQ)

GB/T 11364 钎料润湿性试验方法(GB/T 11364—2008,ISO 5179:1983,NEQ)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—2011,ISO 1042:1998,NEQ)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 12809 实验室玻璃仪器 玻璃量器的设计和结构原理(GB/T 12809—2015,ISO 384:1978,NEQ)

GB/T 12810 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法(GB/T 12810—1991,ISO 4787:1984,IDT)

3 型号

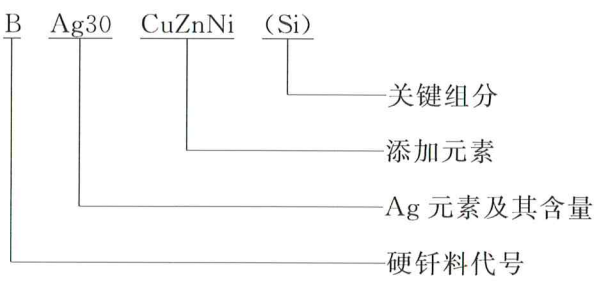
3.1 型号编制方法

钎料型号由两部分组成:

- 第一部分用字母“B”表示硬钎料;
- 第二部分由主要合金组分的化学元素符号组成。其中,第一个化学元素符号 Ag 表示钎料的基本组分,Ag 元素符号后标出其质量分数中间值按照 GB/T 8170 规定修约后的整数;
- 其他元素符号按其质量分数顺序排列,当几种元素具有相同质量分数时,按其原子序数顺序排列;
- 质量分数小于 1% 的元素在型号中不必标出,如某元素是钎料的关键组分一定要标出时,应将其化学元素符号用括号括起来予以标出。

3.2 型号示例

本标准与其他标准的型号对照见附录 L。本标准中完整钎料型号示例如下:



4 技术要求

4.1 产品形态

银钎料产品形态包括条、丝、带(箔)、粉、棒、预成型等,具体产品形态由供需双方协商确定。

4.2 化学成分

钎料化学成分应符合表 1 的规定,真空钎焊或在真空条件及类似限定条件下服役的钎料的杂质元素成分应同时符合表 2 的规定。钎料化学分析所获得数值保留位数应与表 1、表 2 中的要求一致,数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

表 1 银钎料化学成分

型号	化学成分(质量分数)/%								熔化温度范围 (参考值)/℃	
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	其他	固相线	液相线
Ag-Cu 钎料										
B _{Ag} 100	≥99.95	0.05	—	—	—	—	—	—	961	961
B _{Ag} 50Cu ^a	49.0~51.0	余量	—	—	—	—	—	—	779	872
B _{Ag} 54PdCu ^a	53.0~55.0	余量	—	—	—	—	—	Pd:24.50~25.50	900	950
B _{Ag} 58CuPd ^a	57.0~59.0	余量	—	—	—	—	—	Pd:9.50~10.50	824	852
B _{Ag} 68CuPd ^a	67.0~69.0	余量	—	—	—	—	—	Pd:4.50~5.50	806	809
B _{Ag} 72Cu ^a	71.0~73.0	余量	—	—	—	—	—	—	779	779
B _{Ag} 72Cu(Li)	71.0~73.0	余量	—	—	—	—	—	Li:0.25~0.50	766	766
B _{Ag} 72Cu(Ni) ^a	70.5~72.5	余量	—	—	—	0.3~0.7	—	—	779	795
B _{Ag} 85Cu	84.0~86.0	余量	—	—	—	—	—	—	779	840

表 1 (续)

型号	化学成分(质量分数)/%								熔化温度范围 (参考值)/℃	
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	其他	固相线	液相线
Ag-Cu 钎料										
B _{Ag} 92Cu	91.5~ 93.5	余量	—	—	—	—	—	—	779	888
B _{Ag} 92Cu(Li)	92.0~ 93.0	余量						Li:0.15~0.30	760	891
Ag-Cu-Zn 钎料										
B _{Ag} 5CuZn(Si)	4.0~ 6.0	54.0~ 56.0	38.0~ 42.0	—	—	—	—	Si:0.05~ 0.25	820	870
B _{Ag} 12CuZn(Si)	11.0~ 13.0	47.0~ 49.0	38.0~ 42.0	—	—	—	—	Si:0.05~ 0.25	800	830
B _{Ag} 20CuZn (Si)	19.0~ 21.0	43.0~ 45.0	34.0~ 38.0	—	—	—	—	Si:0.05~ 0.25	690	810
B _{Ag} 25CuZn	24.0~ 26.0	39.0~ 41.0	33.0~ 37.0	—	—	—	—	—	700	790
B _{Ag} 30CuZn	29.0~ 31.0	37.0~ 39.0	30.0~ 34.0	—	—	—	—	—	680	765
B _{Ag} 30CuZnNi(Si)	29.0~ 31.0	35.0~ 37.0	29.5~ 34.0	—	—	2.0~2.5	—	Si:0.05~ 0.15	675	790
B _{Ag} 35ZnCu	34.0~ 36.0	31.0~ 33.0	31.0~ 35.0	—	—	—	—	—	685	755
B _{Ag} 44CuZn	43.0~ 45.0	29.0~ 31.0	24.0~ 28.0	—	—	—	—	—	675	735
B _{Ag} 45CuZn	44.0~ 46.0	29.0~ 31.0	23.0~ 27.0	—	—	—	—	—	665	745
B _{Ag} 50CuZn	49.0~ 51.0	33.0~ 35.0	14.0~ 18.0	—	—	—	—	—	690	775
B _{Ag} 60CuZn	59.0~ 61.0	25.0~ 27.0	12.0~ 16.0	—	—	—	—	—	695	730
B _{Ag} 63CuZn	62.0~ 64.0	23.0~ 25.0	11.0~ 15.0	—	—	—	—	—	690	730
B _{Ag} 65CuZn	64.0~ 66.0	19.0~ 21.0	13.0~ 17.0	—	—	—	—	—	670	720

表 1 (续)

型号	化学成分(质量分数)/%								熔化温度范围 (参考值)/℃	
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	其他	固相线	液相线
Ag-Cu-Zn 钎料										
B _{Ag} 70CuZn	69.0~ 71.0	19.0~ 21.0	8.0~ 12.0	—	—	—	—	—	690	740
Ag-Cu-Zn-Sn 钎料										
B _{Ag} 25CuZnSn	24.0~ 26.0	39.0~ 41.0	31.0~ 35.0	—	1.5~2.5	—	—	—	680	760
B _{Ag} 30CuZnSn	29.0~ 31.0	35.0~ 37.0	30.0~ 34.0	—	1.5~2.5	—	—	—	665	755
B _{Ag} 34CuZnSn	33.0~ 35.0	35.0~ 37.0	25.5~ 29.5	—	2.0~3.0	—	—	—	630	730
B _{Ag} 38CuZnSn	37.0~ 39.0	31.0~ 33.0	26.0~ 30.0	—	1.5~2.5	—	—	—	650	720
B _{Ag} 40CuZnSn	39.0~ 41.0	29.0~ 31.0	26.0~ 30.0	—	1.5~2.5	—	—	—	650	710
B _{Ag} 45CuZnSn	44.0~ 46.0	26.0~ 28.0	23.5~ 27.5	—	2.0~3.0	—	—	—	640	680
B _{Ag} 55ZnCuSn	54.0~ 56.0	20.0~ 22.0	20.0~ 24.0	—	1.5~2.5	—	—	—	630	660
B _{Ag} 56CuZnSn	55.0~ 57.0	21.0~ 23.0	15.0~ 19.0	—	4.5~5.5	—	—	—	620	655
B _{Ag} 60CuZnSn	59.0~ 61.0	22.0~ 24.0	12.0~ 16.0	—	2.0~4.0	—	—	—	620	685
B _{Ag} 60CuSn ^a	59.0~ 61.0	余量	—	—	9.5~ 10.5	—	—	—	600	730
Ag-Cu-Zn-Cd 钎料										
B _{Ag} 20CuZnCd	19.0~ 21.0	39.0~ 41.0	23.0~ 27.0	13.0~ 17.0	—	—	—	—	605	765
B _{Ag} 25CuZnCd	24.0~ 26.0	29.0~ 31.0	25.5~ 29.5	16.5~ 18.5	—	—	—	—	605	720
B _{Ag} 30CuZnCd	29.0~ 31.0	27.0~ 29.0	19.0~ 23.0	19.0~ 23.0	—	—	—	—	600	690
B _{Ag} 35CuZnCd	34.0~ 36.0	25.0~ 27.0	19.0~ 23.0	17.0~ 19.0	—	—	—	—	610	700

表 1 (续)

型号	化学成分(质量分数)/%								熔化温度范围 (参考值)/℃	
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	其他	固相线	液相线
Ag-Cu-Zn-Cd 钎料										
B _{Ag} 40CuZnCd	39.0~ 41.0	18.0~ 20.0	19.0~ 23.0	18.0~ 22.0	—	—	—	—	595	630
B _{Ag} 45CdZnCu	44.0~ 46.0	14.0~ 16.0	14.0~ 18.0	23.0~ 25.0	—	—	—	—	605	620
B _{Ag} 50CdZnCu	49.0~ 51.0	14.5~ 16.5	14.5~ 18.5	17.0~ 19.0	—	—	—	—	620	640
B _{Ag} 40CdCuZn(Ni)	39.0~ 41.0	15.5~ 16.5	15.5~ 19.5	25.0~ 28.5	—	0.1~0.3	—	—	595	605
B _{Ag} 50ZnCdCuNi	49.0~ 51.0	14.5~ 16.5	13.5~ 17.5	15.0~ 17.0	—	2.5~3.5	—	—	635	655
Ag-Cu-Zn-In 钎料										
B _{Ag} 30CuZnIn	29.0~ 31.0	37.0~ 39.0	25.5~ 28.5	—	—	—	—	In: 4.5~ 5.5	640	755
B _{Ag} 34CuZnIn	33.0~ 35.0	34.0~ 36.0	28.5~ 31.5	—	—	—	—	In: 0.8~ 1.2	660	740
B _{Ag} 40CuZnIn	39.0~ 41.0	29.0~ 31.0	23.5~ 26.5	—	—	—	—	In: 4.5~ 5.5	635	715
B _{Ag} 62CuIn ^a	60.5~ 62.5	余量	—	—	—	—	—	In: 14.0~ 15.0	624	707
Ag-Cu-Zn-Ni-Mn 钎料										
B _{Ag} 25CuZnMnNi	24.0~ 26.0	37.0~ 39.0	31.0~ 35.0	—	—	1.5~2.5	1.5~2.5	—	705	800
B _{Ag} 27CuZnMnNi	26.0~ 28.0	37.0~ 39.0	18.0~ 22.0	—	—	5.0~6.0	8.5~ 10.5	—	680	830
B _{Ag} 40CuZnNi	39.0~ 41.0	29.0~ 31.0	26.0~ 30.0	—	—	1.5~2.5	—	—	670	780
B _{Ag} 49ZnCuMnNi	48.0~ 50.0	15.0~ 17.0	21.0~ 25.0	—	—	4.0~5.0	7.0~8.0	—	680	705
B _{Ag} 50ZnCuNi	49.0~ 51.0	19.0~ 21.0	26.0~ 30.0	—	—	1.5~2.5	—	—	660	705
B _{Ag} 54CuZn(Ni)	53.0~ 55.0	余量	4.0~6.0	—	—	0.5~1.5	—	—	760	845

表 1 (续)

型号	化学成分(质量分数)/%								熔化温度范围 (参考值)/℃	
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	其他	固相线	液相线
Ag-Cu-Zn-Ni-Mn 钎料										
BAg56CuNi	55.0~ 57.0	余量	—	—	—	1.5~2.5	—	—	785	870
BAg56CuInNi	55.0~ 57.0	26.25~ 28.25	—	—	—	2.0~2.5	—	In:13.5~ 15.5	600	710
BAg63CuSnNi	62.0~ 64.0	27.5~ 29.5	—	—	5.0~7.0	2.0~3.0	—	—	690	800
BAg85Mn	84.0~ 86.0	—	—	—	—	—	余量	—	960	970
表中单值为最大值,“余量”表示 100%与其余元素含量总和的差值。 表中所有型号钎料的杂质元素最大含量(质量分数,%)是:Al 0.001,Bi 0.030,Cd 0.010,P 0.008,Pb 0.025,Si 0.05;BAg27CuZnMnNi、BAg49ZnCuMnNi 和 BAg85Mn 钎料的杂质元素总含量≤0.30,其他型号钎料杂质元素总含量≤0.15。										
a 真空钎焊或在真空条件及类似限定条件下服役的钎料杂质元素成分要求见表 2。										

表 2 钎料的杂质元素含量^a

杂质元素	最大值(质量分数)/%	
	1 级	2 级
C ^b	0.005	0.005
Cd	0.001	0.002
P	0.002	0.002 ^c
Pb	0.002	0.002
Zn	0.001	0.002
Mn	0.001	0.002
In ^d	0.002	0.003
500 ℃时蒸汽压大于 1.3×10 ⁻⁵ Pa 的其他元素	0.001	0.002
^a 表中单值为最大值。500 ℃时蒸汽压大于 1.3×10⁻⁵ Pa 的其他元素如 Ca、Cs、K、Li、Mg、Na、Rb、S、Sb、Se、Sr、Te、Tl,对于这些元素(包括 Cd、Pb 和 Zn)的总含量≤0.010%。1 级钎料中其他杂质元素总含量≤0.010%,2 级钎料中其他杂质元素总含量≤0.050%。 ^b 对于钎料 BAg72Cu(见表 1),更为严格的碳含量要求可由供需双方商定。 ^c 对于钎料 BAg72Cu(见表 1),最大含量为 0.02%。 ^d 除非表 1 中另有规定。		

4.3 尺寸及公差

- 4.3.1 带状钎料的尺寸及公差应符合表 3、表 4 和表 5 的规定。
- 4.3.2 棒状钎料推荐的直径是 1 mm、1.5 mm、2 mm、2.5 mm、3 mm 和 5 mm，推荐的长度是 500 mm、700 mm、1000 mm。对于采用拉拔技术制造的棒状钎料径向公差为±2%，其他方法制造的棒状钎料径向公差为±0.3 mm。棒状钎料的长度公差为±5 mm。
- 4.3.3 丝状钎料没有推荐的直径，钎料径向公差为±2%。
- 4.3.4 其他形态钎料的尺寸及公差由供需双方商定。

表 3 带状钎料的公称厚度及公差 单位为毫米

公称厚度	厚度公差	
	钎料宽度≤100	钎料宽度>100
≤0.05	±10%	±15%
>0.05~0.1	±0.005	
>0.1~0.2	±0.010	±0.015
>0.2~0.3	±0.015	±0.018
>0.3~0.4	±0.018	±0.020
>0.4~0.5	±0.020	±0.025
>0.5~0.8	±0.025	±0.030
>0.8~1.2	±0.030	±0.035
>1.2~2.0	±0.035	±0.040

表 4 带状钎料的公称宽度及公差 单位为毫米

公称厚度	宽度公差		
	公称宽度≤50	公称宽度>50~100	公称宽度>100~200
≤0.1	+0.2 0	+0.3 0	+0.4 0
>0.1~1.0	+0.2 0	+0.3 0	+0.4 0
>1.0~2.0	+0.3 0	+0.4 0	+0.5 0

表 5 带状钎料的反挠度公差 单位为毫米

公称厚度	最大反挠度/(mm/m)				
	公称宽度 >3~10	公称宽度 >10~15	公称宽度 >15~30	公称宽度 >30~50	公称宽度 >50
≤0.5	10	7	4	3	3
>0.5~2.0	15	10	6	4	4

4.4 供货状态

4.4.1 钎料表面应光洁,不应有影响钎焊性能的油污、杂质、脱皮、裂纹以及气泡等缺陷。

4.4.2 带状钎料边缘及端部应整齐。钎料准许有不影响钎焊性能的擦伤、划痕、凹凸、毛刺和边缘裂纹等微小缺陷存在。

4.4.3 每批钎料由同一品种、型号、规格和供货状态的钎料组成。

5 试验方法

5.1 钎料化学成分分析

钎料中部分元素的化学分析应按附录 B~附录 K 进行,其他元素的化学分析可采用任何适宜的化学分析方法。仲裁试验时,按供需双方确认的化学分析方法进行。

5.2 钎焊接头力学性能试验

钎焊接头力学性能试验应按 GB/T 11363 进行。

5.3 钎料润湿性能试验

钎料润湿性能试验应按 GB/T 11364 进行。

6 检验规则

成品钎料由制造商质量检验部门按炉号检验。

6.1 炉号划分

钎料炉号定义取决于冶炼和精炼的方法,具体如下:

——在金属冶炼过程中,渣—金属间或气体—金属间发生反应,炉号是指从同一炉熔炼中得到的材料。

——在金属冶炼过程中,不发生明显的化学反应(如可控气氛的感应熔炼或真空熔炼),炉号是指用一批控制配料的金属和合金元素,在一台熔炼炉中,采用同样的条件连续熔炼所得的一组材料,并且每炉熔炼材料的化学成分均符合采购方或钎料制造商的规定范围。

6.2 取样方法

每炉钎料检验时按照需要数量至少三个部位取有代表性的样品,其取样方法、取样位置应做记录。

6.3 验收

钎料制造商应书面提供钎料的化学成分、尺寸、外观等主要性能参数,并声明“当按照本标准试验时,提供的钎料满足该标准要求”。

6.4 复验

任何一项检验不合格时,该项检验应加倍复验。对于钎料成分化学分析,仅复验那些不满足要求的元素。加倍复验结果应符合该项检验的规定。

如复验结果仍不合格,则该炉钎料不能作为符合本标准的成品交货。

7 包装、标志、质量证明

7.1 包装

7.1.1 应采用适当形式的内包装,以防止钎料的污染和损伤。

7.1.2 为防止钎料在运输和存放过程中损坏,应采用适当形式的外包装。

7.2 标志

每件钎料产品的最小包装至少应清楚地标记下列信息:

- a) 标准号、产品型号;
- b) 制造商名称及商标;
- c) 规格及净质量;
- d) 炉(批)号及生产日期;
- e) 健康和安全警告。

7.3 质量证明

制造商应对每炉钎料出具化学成分、尺寸、外观等质量证明。当用户提出要求时,制造商应提供检验结果的副本及推荐的钎焊工艺规范。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 17672:2016 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 17672:2016 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 17672:2016 的章条编号对照情况

本标准的章条编号	对应的 ISO 17672 的章条编号
3.1	—
3.2	—
4.1	7.1
4.2	第 3 章,第 5 章,第 4 章表 1,表 6
4.3	7.2
4.4	7.3
5.1	—
5.2	—
5.3	—
6.1	—
6.2	—
6.3	—
6.4	—
7.1	7.5
7.2	7.4
7.3	7.6
附录 B 至附录 K	—
附录 L	附录 A 中的表 A.1
附录 A	—

附 录 B
(规范性附录)
银量的测定

B.1 氯化银重量法**B.1.1 范围**

本方法适用于银钎料中银含量的测定。测定范围(质量分数):25.0%~99.95%。

B.1.2 方法提要

试料用硝酸分解,如有沉淀,过滤后加入盐酸使生成氯化银沉淀,用玻璃坩埚分离,干燥后称其质量(过滤液可用于铜量的测定)。

B.1.3 试剂

B.1.3.1 硝酸(1+1)。

B.1.3.2 硝酸(1+100)。

B.1.3.3 盐酸(1+9)。

B.1.4 分析步骤**B.1.4.1 试料**

称取 1.0 g 试样,精确到 1 mg。

B.1.4.2 测定

B.1.4.2.1 将称取的试料(B.1.4.1)置于 300 mL 高型烧杯中,加入 10 mL 硝酸(B.1.3.1),盖上表皿,慢慢地加热分解,煮沸使氮氧化物逸出。用水冲洗烧杯内壁,加温水至 50 mL。此时,如有沉淀,应先在温度稍高的地方静置 1 h,然后用慢速滤纸过滤,沉淀用热硝酸(B.1.3.2)洗净。

B.1.4.2.2 加水至 150 mL,边搅拌边滴加盐酸(B.1.3.3)至不再产生氯化银的白色沉淀后,再过量加入 1 mL 盐酸(B.1.3.3)使其饱和,充分搅拌后加热煮沸 5 min,于暗处放置过夜(12 h)。

B.1.4.2.3 用已恒重的玻璃坩埚(G4)抽滤分离,先用硝酸(B.1.3.2)洗涤沉淀数次,再用水充分洗净(过滤液和清洗液合并可用于铜量的测定)。

B.1.4.2.4 将沉淀及玻璃坩埚置于 130 ℃±1 ℃烘箱中烘干 1 h,放入干燥器中冷却至室温,然后称其质量,反复该操作直至恒重。

B.1.5 分析结果的表述

银含量以(Ag)计,数值以%表示,按式(B.1)计算:

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{(m_1 \times m_2) \times 0.7526}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

m_1 ——玻璃坩埚及沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——玻璃坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g);
0.752 6 ——氯化银的换算系数。
计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

B.1.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于附表 B.1 所列允许差。

表 B.1

银含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
25.00~30.00	0.15
>30.00~50.00	0.20
>50.00~80.00	0.25
>80.00~99.95	0.35

B.2 硫氰酸铵滴定法

B.2.1 范围

本方法适用于银钎料中银含量的测定。测定范围(质量分数):4.0%~50.0%。

B.2.2 方法提要

试样用硝酸分解,除去氮氧化物后,以硫酸铁铵为指示剂,用硫氰酸铵标准滴定溶液进行滴定,溶液呈现微红褐色时即为终点。

B.2.3 试剂

B.2.3.1 硝酸(1+1)。

B.2.3.2 硫酸铁铵溶液:把硫酸铁铵溶解于水中使其饱和,添加硝酸(B.2.3.1)至溶液呈黄色。

B.2.3.3 硫氰酸铵标准滴定溶液。

B.2.3.3.1 配制:称取 4.0 g 硫氰酸铵溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

B.2.3.3.2 标定:称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)纯银(纯度 99.99%以上),置于锥形烧杯中,按 B.2.4.2 操作标定,按式(B.2)计算硫氰酸铵标准滴定溶液实际浓度:

$$c = \frac{0.1 \times 1\,000}{V_0 \times 107.868}$$

.....(B.2)

式中:

- c ——标定后硫氰酸铵标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_0 ——标定消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- 107.868 ——银的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行标定三份,所消耗的硫氰酸铵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。

B.2.4 分析步骤**B.2.4.1 试料**

称取 0.50 g 试样,精确到 1 mg。

B.2.4.2 测定

B.2.4.2.1 将称取的试料(B.2.4.1)置于 300 mL 锥形烧杯中,加入 15 mL 硝酸(B.2.3.1),盖上表皿,缓慢加热使其分解,煮沸使氮氧化物逸出。冷却后用水冲洗烧杯内壁,再加水稀释至 150 mL。

B.2.4.2.2 加入 3mL 硫酸铁铵溶液(B.2.3.2)作指示剂,边摇边用硫氰酸铵标准滴定溶液(B.2.3.3)滴定至溶液恰好呈现微红褐色即为终点。

B.2.5 分析结果的表述

银含量以(Ag)计,数值以%表示,按式(B.3)计算:

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{c \times V \times 107.868}{m_0 \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{B.3})$$

式中:

c —— 标定后硫氰酸铵标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 滴定消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);

107.868 —— 银的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

B.2.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 B.2 所列允许差。

表 B.2

银含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>4.0~20.00	0.10
>20.00~30.00	0.15
>30.00~40.00	0.20
>40.00~50.00	0.25

附 录 C

(规范性附录)

铜量的测定 电解-分光光度法

C.1 范围

本附录适用于银钎料中铜含量的测定。测定范围(质量分数):14.00%~60.00%。

C.2 方法提要

试料用硝酸分解,加盐酸沉淀分离银,用硫酸冒烟赶净盐酸,冷却后加水及硝酸进行小电流电解。电解终止后,铂阴极用水和无水乙醇洗涤、干燥、冷却后称其质量。电解后的溶液用分光光度法测定残留的铜量给予补正后,求得铜含量。

C.3 试剂

C.3.1 无水乙醇。

C.3.2 硝酸(1+1)。

C.3.3 硝酸(1+100)。

C.3.4 盐酸(1+9)。

C.3.5 硫酸(1+1)。

C.3.6 氨水(1+1)。

C.3.7 柠檬酸铵溶液(500 g/L)。

C.3.8 双环己酮草酰二脘(BCO)溶液(1 g/L):称取 0.5 g BCO 置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙醇,200 mL 温水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

C.3.9 铜标准贮存液:称取 0.100 0 g 纯铜置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(C.3.2),盖上表皿,低温使其完全分解,煮沸除去氮的氧化物,以水洗涤表皿及杯壁,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 100 μg 铜。

C.3.10 铜标准溶液:移取 10.00 mL 铜标准贮存液(C.3.9)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。

C.3.11 中性红乙醇溶液(1 g/L)。

C.4 装置

C.4.1 备有自动搅拌装置和精密电流表、电压表的电解装置。

C.4.2 电热恒温干燥箱。

C.4.3 铂阴极:用直径 0.2 mm 的铂丝编织成每平方厘米约 36 μm 筛孔的网,制成网状圆筒形(见图 C.1 所示)。

C.4.4 铂阳极:螺旋形(见图 C.2 所示)。

C.4.5 分光光度计。

C.5 分析步骤

C.5.1 试料

称取 1.0 g 试样,精确到 1 mg。

C.5.2 测定

C.5.2.1 将试料(C.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(C.3.2),盖上表皿,缓慢的加热使试料分解,然后煮沸使氮氧化物逸出。用水冲洗烧杯内壁,加温水使溶液稀释至 50 mL,[此时如有沉淀,先在温度较高的地方静止 1 h~2 h,然后用慢速滤纸过滤,再用温硝酸(C.3.3)和水洗净。]加水至 150 mL,边搅拌边滴加盐酸(C.3.4),使生成氯化银沉淀,滴加盐酸(C.3.4)至不再生成沉淀再过量加入 1 mL 盐酸(C.3.4)使其饱和,充分搅拌后加热煮沸 5 min,冷却静止 2 h,过滤,用硝酸(C.3.3)洗涤数次,再用水充分洗净。滤液和洗涤液合并于 500 mL 锥形杯中。

C.5.2.2 再加入 10 mL 硫酸(C.3.5)于滤液中,加热蒸发使硫酸冒烟,放置并冷却后,加 50 mL 水及 5 mL 硝酸(C.3.2),加热使可溶性盐类溶解,煮沸 1 min~2 min 使氮氧化物逸出。取下稍冷,转移到 300 mL 高型烧杯中,以水洗涤杯壁,并稀释溶液体积约 150 mL,放入磁力搅拌棒,将高形烧杯置于电解装置托盘上,开动搅拌装置,将溶液搅拌均匀。

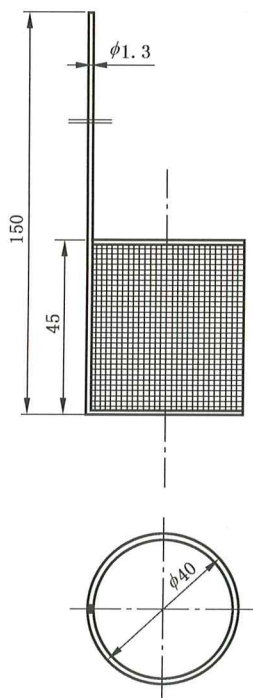


图 C.1 铂阴极

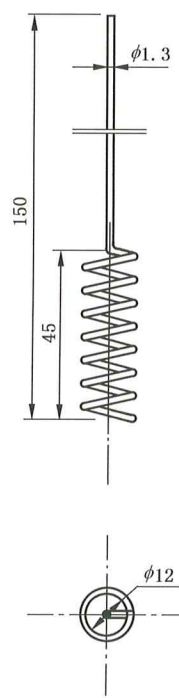


图 C.2 铂阳极

C.5.2.3 将铂阴极(C.4.3)(预先烘干称其质量,精确到 0.000 1 g)和铂阳极(C.4.4)在电解装置上安装妥当,放入溶液中,使铂电极靠近烧杯底部,以两块半片表皿盖好高型烧杯。

C.5.2.4 室温下在铂阴极(C.4.3)表面约 0.6 A/dm^2 的电流密度下进行电解至溶液呈无色,用水洗涤两块表皿、杯壁及电极杆,降低电流密度至 0.3 A/dm^2 ,继续电解至新溶液浸没的电极不再沉积出铜为止。

C.5.2.5 不切断电源,迅速取下高型烧杯,并换以盛有 180 mL 水的另一高型烧杯,继续电解 15 min。

C.5.2.6 立即取出铂电极并浸入另一盛满水的 250 mL 的烧杯中,上下移动 3 次,关闭电源,取下电极,

放入盛有无水乙醇(C.3.1)的烧杯中,取出后放入 105 °C 电热恒温干燥箱中干燥 3 min~5 min,然后取出并置于干燥器中冷却至室温。

C.5.2.7 称量电解沉积铜后的铂电极,精确到 0.000 1 g。

C.5.2.8 按下述方法测定电解后溶液中残留铜量。

C.5.2.8.1 空白试验:取 10 mL 硫酸(C.3.5)、5 mL 硝酸(C.3.2)于 500 mL 容量瓶中,随同试料做空白试验。

C.5.2.8.2 将电解后的电解液和电解 15 min 得到的一杯水,合并于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

C.5.2.8.3 移取 10.00 mL~20.00 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 柠檬酸铵溶液(C.3.7),以水稀释至约 25 mL,加入 2~3 滴中性红乙醇溶液(C.3.11),用氨水溶液(C.3.6)中和至红色褪去并过量 1.0 mL,加入 8.0 mL BCO 溶液(C.3.8),以水稀释至刻度,混匀,静止 20 min。

C.5.2.8.4 用 2 cm 比色皿,以空白试验为参比,于 600 nm 波长处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的铜量。

C.5.2.8.5 工作曲线的绘制

移取 20.00 mL 空白溶液(C.5.2.8.1)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,以下按 C.5.2.8.3 和 C.5.2.8.4 进行,以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

C.6 分析结果的表述

铜含量以 $\omega(\text{Cu})$ 计,数值以%表示,按式(C.1)计算:

$$\omega(\text{Cu}) = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_0} + \frac{m_3 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中:

m_1 ——铂阴极的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——电解后铂阴极与沉积铜的总质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——工作曲线上查得的铜量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g);

V_0 ——电解后残余铜溶液稀释的总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取残余铜溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

C.7 允许差

实验室间分析结果的差值不大于 0.10%。

附录 D

(规范性附录)

锌、镉量的测定 EDTA 滴定法

D.1 范围

本附录适用于银钎料中锌含量的测定。测定范围(质量分数):4.00%~45.00%。

本附录适用于银钎料中镉含量的测定。测定范围(质量分数):10.00%~30.00%。

D.2 方法提要

试料用硝酸分解,锡以偏锡酸沉淀过滤除去。采用氯化银沉淀法分离银,电解法分离铜,将分离完银、铜后的溶液调节至氨性,铟、镍分别以氢氧化物沉淀和丁二酮肟镍沉淀形式过滤分离。调节 pH 值在 5.5~6.5 范围内,以硫脲掩蔽残留的铜、银,以 EDTA 标准滴定溶液滴定锌、镉含量。再往试液中加入过量的碘化钾释放 Cd—EDTA 中的 EDTA,再以锌标准溶液返滴定释放出的 EDTA,间接测得镉的含量。锌以差减法算得。

D.3 试剂

D.3.1 碘化钾,分析纯。

D.3.2 过硫酸铵,分析纯。

D.3.3 硝酸(1+1)。

D.3.4 硝酸(3+100)。

D.3.5 盐酸(1+1)。

D.3.6 盐酸(1+99)。

D.3.7 硫酸(1+1)。

D.3.8 氨水(1+1)。

D.3.9 硫脲溶液(100 g/L)。

D.3.10 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

D.3.11 丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)。

D.3.12 锌标准溶液:称取 1.000 0 g 纯锌(纯度 99.99%以上),置于 300 mL 烧杯中,以尽量少的硝酸(D.3.3)溶解后,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 锌。

D.3.13 镉标准溶液:称取 1.000 0 g 纯镉(纯度 99.99%以上),置于 300 mL 烧杯中,以尽量少的硝酸(D.3.3)溶解后,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 镉。

D.3.14 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ mol/L}$]。

D.3.14.1 配制:将 7.445 g 乙二胺四乙酸二钠溶解于约 300 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。贮存于聚乙烯容器中。

D.3.14.2 标定:移取 25.00 mL 锌标准溶液(D.3.12)置于锥形瓶中,加入 40 mL 六次甲基四胺溶液(D.3.10),再加 5 滴二甲酚橙指示剂(D.3.12),以 EDTA 标准滴定溶液(D.3.14)滴定至溶液由紫红色变为黄色即为终点。

按式(D.1)计算 EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{25}{65.38 \times V} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

c ——标定后 EDTA 标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——标定时,滴定锌标准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

65.38 ——锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

取 3 份进行标定,消耗 EDTA 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。

D.3.15 二甲酚橙溶液(2.5 g/L)。

D.4 仪器

D.4.1 备有自动搅拌装置和精密电流表、电压表的电解装置。

D.4.2 铂阴极:用直径 0.2 mm 的铂丝编织成每平方厘米约 36 μm 筛孔的网,制成网状圆筒形(见附录 C 中图 C.1 所示)。

D.4.3 铂阳极:螺旋形(见附录 C 中图 C.2 所示)。

D.5 分析步骤

D.5.1 试料

称取 0.40 g 试样,精确到 1 mg。

D.5.2 测定

D.5.2.1 将试料(D.5.1)置于 250 mL 烧杯中。

D.5.2.2 加入 5 mL 硝酸(D.3.3),盖上表皿,缓慢加热使试料分解,排除氮氧化物,取下,冷却。

D.5.2.3 用水冲洗表皿及杯壁,于低温处加热蒸发使溶液体积约为 5 mL。取下,洗表皿及杯壁。调整体积约为 50 mL,于低温处加热 10 min~20 min,取下冷却。

D.5.2.4 用中速双层定量滤纸以倾泻法过滤。用热硝酸(D.3.4)洗涤杯内沉淀 3 次,然后将沉淀移入漏斗中,继续用硝酸(D.3.4)洗烧杯及漏斗中的沉淀 8~10 次。弃去沉淀,调整滤液体积约 120 mL。

D.5.2.5 边搅拌边加入 2 mL 盐酸(D.3.5),盖上表皿,低温加热使溶液澄清,取下。

D.5.2.6 用定量滤纸以倾泻法过滤。用热盐酸(D.3.6)洗涤杯内沉淀 3 次,然后将沉淀移入漏斗中,继续用热盐酸(D.3.6)洗烧杯及漏斗中的沉淀 8~10 次。弃去沉淀。

D.5.2.7 加入 2 mL 硫酸(D.3.7)于滤液中,蒸发至冒烟,冷却,加水及 5 mL 硝酸(D.3.3)溶解盐类,调整溶液体积约 150 mL。将预先安装在电解仪上的铂电极插入溶液中,用两块半圆表皿盖上烧杯,在搅拌下以 2 A~2.5 A 电流电解至蓝色消失,冲洗表皿及杯壁,继续电解 2 h~3 h。在不断电流的情况下,将电极向上移动,离开液面。用水冲洗电极,然后断开电源。加热蒸发调整电解液的体积约 120 mL。

D.5.2.8 于电解液中加氨水(D.3.8)至试液有浓烈氨气味出现,再过量 5 mL。再加入 1 g 过硫酸铵(D.3.2),煮沸 1 min。冷却室温,将溶液移入 200 mL 容量瓶中。

D.5.2.9 边摇边加入丁二酮肟乙醇溶液(D.3.11)(按每 10 mg 镍加 7 mL 丁二酮肟乙醇溶液(D.3.11)的比例加入),冷却至室温,以水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

D.5.2.10 准确吸取 50.00 mL 滤液于 300 mL 锥形瓶中,加硝酸(D.3.3)至溶液呈酸性(可用 PH 试纸检测)再过量 5 mL,加 2 mL 硫脲溶液(D.3.9)、40 mL 六次甲基四胺溶液(D.3.10),再加 5 滴二甲酚橙指示剂(D.3.15),以 EDTA 标准滴定溶液(D.3.14)滴定至溶液由紫红色变为黄色为止。记下 EDTA 标

准滴定溶液的体积 V_1 。此即锌和镉共同消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积。

D.5.2.11 于试液中再加入约 30 g 碘化钾(D.3.1),充分摇匀,加热煮沸 3 min 至试液澄清,取下,冷却。以锌标准溶液(D.3.12)滴定至溶液变为稳定玫瑰红色为止。记下消耗的锌标准溶液(D.3.12)的体积 V_2 。此即为由 Cd-EDTA 中释放出的 EDTA 消耗的锌标准溶液的体积。

注 1:如果试料中不含锡,则 D.5.2.3~D.5.2.4 可省略。

注 2:如果试料中不含镍,则 D.5.2.8~D.5.2.9 和 D.5.2.10 中“加硝酸(D.3.3)至溶液呈酸性再过量 5 mL”可省略。

注 3:如果试料中不含锰,则 D.5.2.8 中“再加入 1 g 过硫酸铵(D.3.2),煮沸 1 min”可省略。

注 4:如果试料中只含有锌, V_1 即为锌单独消耗的 EDTA 标准溶液的体积,而下一步骤亦不必进行。

D.6 分析结果的表述

锌含量以 $\omega(\text{Zn})$ 计,数值以 % 表示,按式(D.2)计算:

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{cV_1 \times 65.38 - V_2 \times \rho}{m_0/4 \times 1\,000} \times 100 \quad \text{.....(D.2)}$$

式中:

c —— 标定后 EDTA 标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

ρ —— 锌标准溶液的浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 —— 滴定锌镉含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 —— 滴定 Cd-EDTA 中释放出的 EDTA 消耗的锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);

65.38 —— 锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

如果试料中含镉,镉含量以 $\omega(\text{Cd})$ 计,数值以 % 表示,按式(D.3)计算:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{V_2 \times \rho \times 1.718\,9}{m_0/4 \times 1\,000} \times 100 \quad \text{.....(D.3)}$$

式中:

V_2 —— 滴定 Cd-EDTA 中释放出的 EDTA 消耗的锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

ρ —— 锌标准溶液的浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);

1.718 9 —— 镉摩尔质量与锌摩尔质量的比值。

如果试料中不含镉,锌含量以 $\omega(\text{Zn})$ 计,数值以 % 表示,按式(D.4)计算:

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{cV_1 \times 65.38}{m_0/4 \times 1\,000} \times 100 \quad \text{.....(D.4)}$$

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

D.7 允许差

实验室间分析结果的差值不大于表 D.1、表 D.2 所列允许差。

表 D.1

锌含量(质量分数)/%	允许差 (质量分数)/%
>4.00~10.00	0.05
>10.00~20.00	0.10
>20.00~30.00	0.15
>30.00~45.00	0.20

表 D.2

镉含量(质量分数)/%	允许差 (质量分数)/%
>10.00~20.00	0.10
>20.00~30.00	0.20

附 录 E
(规范性附录)
镍量的测定

E.1 原子吸收光谱法

E.1.1 范围

本方法适用于银钎料中镍含量的测定。测定范围(质量分数):0.05%~2.00%。

E.1.2 方法提要

试料用硝酸、氢氟酸混合液分解后,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 232.0 nm 处测量镍的吸光度。

E.1.3 试剂

E.1.3.1 纯银。

E.1.3.2 纯铜。

E.1.3.3 纯锡。

E.1.3.4 硝酸(1+1)。

E.1.3.5 硝酸(2+1)。

E.1.3.6 混合酸:硝酸(E.1.3.5)1 000 mL 与 25 mL 氢氟酸混合,贮存于塑料器皿中。

E.1.3.7 硼酸溶液(50 g/L)。

E.1.3.8 镍标准贮存溶液:取 1.000 0 g 镍(纯度 99.95%以上)溶于 40 mL 硝酸中,加热溶解,煮沸除去氮氧化物,冷却移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镍。

E.1.3.9 镍标准溶液:移取 5.00 mL 镍标准贮存溶液(E.1.3.8)于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 硝酸,以水稀释刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 镍。

E.1.4 仪器

原子吸收光谱仪,附镍空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

灵敏度:在与测量试液基本相一致的溶液中,镍的特征浓度应不大于 0.095 μg/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五段,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 0.9。

原子吸收光谱仪测定镍量的工作条件如表 E.1 所示。

表 E.1

波长/nm	灯电流/mA	光谱通带/nm	观察高度/mm	空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)
303.9	5	0.5	12	4.3	1.1

E.1.5 分析步骤

E.1.5.1 试料

按表 E.2 称取试样,精确到 1 mg。

表 E.2

镍含量(质量分数)/%	试料质量/g	定容体积/mL	分取试液体积/mL
>0.05~0.40	0.1	100.00	全部
>0.40~1.00	0.4	100.00	10.00
>1.005~2.00	0.2	100.00	10.00

E.1.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

E.1.5.3 测定

E.1.5.3.1 将试料(E.1.5.1)置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 混合酸(E.1.3.6),温热使试样全部分解,加入 10 mL 硼酸溶液(E.1.3.7),移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。(不含锡的试样,可直接用 10 mL 硝酸(E.1.3.4)溶解,煮沸驱除氮氧化物,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。)不需分取的试液,直接按 E.1.5.3.3 进行。

E.1.5.3.2 吸取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

E.1.5.3.3 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 232.0 nm 处,以水调零,与镍标准溶液系列同时测量试液的吸光度。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的镍量。

E.1.6 工作曲线的绘制

E.1.6.1 称取一组或一个与表 E.1 试料相当量的银、铜、锡放入 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 混合酸(E.1.3.6),温热至试样全部分解,加入 10 mL 硼酸溶液(E.1.3.7),移入 100 mL 容量瓶中(对于不需分取的试样可直接分别加入 0.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 镍标准溶液(E.1.3.9)以水稀释至刻度,以下按 E.1.6.3 进行。),以水稀释刻度。

E.1.6.2 吸取 10 mL 试液(E.1.6.1)六份于一系列 100mL 容量瓶中,分别加入 0.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00mL 镍标准溶液(E.1.3.9)以水稀释至刻度。

E.1.6.3 在与试料溶液测定相同的条件下,以水调零,测量标准溶液系列的吸光度,减去标准溶液系列中“零”镍量溶液的吸光度,以镍量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

E.1.7 分析结果的表述

镍含量以 $\omega(\text{Ni})$ 计,数值以 % 表示,按式(E.1)计算:

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{mV_0 \times 10^{-6}}{m_0V_1} \times 100 \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中:

- m ——从工作曲线上查得的镍量的数值,单位为微克(μg);
- m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g);
- V_0 ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL)。
计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

E.1.8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 E.3 所列允许差。

表 E.3

镍含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>0.05~0.10	0.01
>0.10~0.25	0.02
>0.25~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.06

E.2 丁二酮肟沉淀分离 — EDTA 滴定法

E.2.1 范围

本方法适用于银钎料中镍含量的测定。测定范围(质量分数):2.00%~7.00%。

E.2.2 方法提要

将沉淀分离银电解分离铜后得到的溶液,用丁二酮肟沉淀分离镍,用盐酸溶解沉淀物,加入过量的 EDTA 标准滴定溶液,在氨性溶液中用铬黑 T 作指示剂,以锌标准溶液返滴定。

E.2.3 试剂

- E.2.3.1 氨水($\rho=0.90\text{ g/mL}$)。
- E.2.3.2 硝酸(1+1)。
- E.2.3.3 硝酸(1+100)。
- E.2.3.4 盐酸(2+1)。
- E.2.3.5 盐酸(1+1)。
- E.2.3.6 盐酸(1+9)。
- E.2.3.7 盐酸(1+50)。
- E.2.3.8 硫酸(1+1)。
- E.2.3.9 氯化铵溶液(250 g/L)。
- E.2.3.10 酒石酸溶液(250 g/L)。
- E.2.3.11 丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)。
- E.2.3.12 锌标准溶液[$c(\text{Zn})=0.02\text{mol/L}$]:称取 1.3076 纯锌(纯度 99.99%以上)置于 250 mL 烧杯中,加 35 mL 盐酸(E.2.3.5),加热使其分解,除去氮氧化物,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。
- E.2.3.13 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.02\text{ mol/L}$]。
 - E.2.3.13.1 配制:称取 7.45 g 乙二胺四乙酸二钠置于 300 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。

E.2.3.13.2 标定:移取 25.00 mL EDTA 标准滴定溶液,加入 10 mL 氯化铵溶液(E.2.3.9)及 2~3 滴铬黑 T 指示剂(E.2.3.14),用水稀释至 100 mL,滴加氨水(E.2.3.1)至溶液呈兰色,用锌标准溶液(E.2.3.12)滴定至溶液变成紫红色即为终点。

按式(E.2)、式(E.3)计算 EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$K = \frac{V_1}{V_0} \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

$$c = \frac{V_0 \times 0.02}{V_1} \quad \dots\dots\dots (E.3)$$

式中:

K —— 1 mL 锌标准溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数的数值;

V_1 —— 移取 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 —— 滴定时,消耗锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c —— EDTA 标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L)。

取 3 份进行标定,所消耗锌标准溶液体积的极差不超过 0.10 mL,取其平均值。否则,重新标定。

E.2.3.14 络黑 T 指示剂:称取 0.3 g 络黑 T 溶于 15 mL 乙醇及 15 mL 三乙醇胺中。

E.2.3.15 甲基红溶液(2 g/L)。

E.2.4 仪器

E.2.4.1 备有自动搅拌装置和精密电流表、电压表的电解装置。

E.2.4.2 铂阴极:用直径 0.2 mm 的铂丝编织成每平方厘米约 36 μm 筛孔的网,制成网状圆筒形(见附录 C 中图 C.1 所示)。

E.2.4.3 铂阳极:螺旋形(见附录 C 中图 C.2 所示)。

E.2.5 分析步骤

E.2.5.1 试料

称取 0.50 g~1.0 g 试样,精确到 1 mg。

E.2.5.2 测定

E.2.5.2.1 将试料(E.2.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(E.2.3.2),盖上表皿,缓慢加热至试料溶解,煮沸,除去氮氧化物。用水冲洗表皿及烧杯内壁(此时若有沉淀,应加温水至 50 mL 体积后,在温度较高的地方静止 1 h~2 h,然后用慢速滤纸过滤,洗净烧杯及沉淀,弃去沉淀。),调整溶液体积至 150 mL,边搅拌边滴加盐酸(E.2.3.6)使生成氯化银沉淀,滴加盐酸(E.2.3.6)至不再生成沉淀再过量加入 1 mL 盐酸(E.2.3.6)使其饱和,充分搅拌后加热煮沸 5 min,冷却静止 2 h,过滤,用硝酸(E.2.3.3)洗涤数次,再用水充分洗净。滤液和洗涤液合并于 500 mL 锥形杯中。

E.2.5.2.2 再加入 10 mL 硫酸(E.2.3.8)于滤液中,加热蒸发使硫酸冒烟,放置并冷却后,加 50 mL 水及 5 mL 硝酸(E.2.3.2),加热使可溶性盐类溶解,煮沸 1 min~2 min 使氮氧化物逸出。取下稍冷,转移到 300 mL 高型烧杯中,以水洗涤杯壁,并稀释溶液体积约 150 mL。

E.2.5.2.3 将预先安装在电解仪上的铂电极插入溶液中,用两块半圆表皿盖上烧杯,在搅拌下以 2 A~2.5 A 电流电解至蓝色消失,冲洗表皿及杯壁,继续电解 2 h~3 h。在不断电流的情况下,将电极向上移动,离开液面。用水冲洗电极,然后断开电源。

E.2.5.2.4 将电解液移入 500 mL 的烧杯中,加入 20 mL 酒石酸溶液(E.2.3.10)和 20 mL 氯化铵溶液(E.2.3.9),以甲基红溶液(E.2.3.15)作指示剂,用氨水(E.2.3.1)中和至溶液由红色变为黄色,过量 3 mL,调整溶液体积至 300 mL。

E.2.5.2.5 将溶液加热至 90 ℃,边搅拌边加入丁二酮肟乙醇溶液(E.2.3.11)(按每 10 mg 镍加 7 mL 丁二酮肟乙醇溶液(E.2.3.11)的比例加入),充分搅拌后冷却至室温,放置 30 min。用快速定量滤纸过滤,用水洗涤烧杯及沉淀。然后用 10 mL 热盐酸(E.2.3.4)分次溶解沉淀于原烧杯中,用温水和温盐酸(E.2.3.7)洗净滤纸,洗液并入原烧杯中。

E.2.5.2.6 用滴定管准确加入 EDTA 标准滴定溶液(E.2.3.13)(按每 10 mg 镍加 10 mL EDTA 标准滴定溶液(E.2.3.13)的比例加入),并过量 5 mL,摇匀,加 2~3 滴络黑 T 指示剂(E.2.3.14),加氨水(E.2.3.1)至溶液呈蓝色,用锌标准溶液(E.2.3.12)滴定,溶液变成紫红色即为终点。

E.2.6 分析结果的表述

镍含量以 $\omega(\text{Ni})$ 计,数值以 % 表示,按式(E.4)计算:

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{c \cdot (V_2 - V_3 K) \times 0.05869}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{E.4})$$

式中:

- c —— EDTA 标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 - V_2 —— 加入 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 - V_3 —— 滴定过量 EDTA 所消耗的锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 - m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
 - 0.058 69 —— 与 1.00 mL EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的镍的质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);
 - K 表示的意义与式(E.2)相同。
- 计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

E.2.7 允许差

实验室间分析结果的差值不大于表 E.4 所列允许差。

表 E.4

镍含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
2.00~7.00	0.10

附录 F

(规范性附录)

锡量的测定 碘酸钾滴定法

F.1 范围

本附录适用于银钎料中锡含量的测定。测定范围(质量分数):2.00%~12.00%。

F.2 方法提要

试料用硝酸分解,使锡生成偏锡酸沉淀,分离后用硝酸和硫酸溶解沉淀,在盐酸介质中用三氯化铋及铅或镍使锡(IV)还原为锡(II),以淀粉溶液作指示剂,用碘酸钾标准滴定溶液滴定。

F.3 试剂

F.3.1 铅(颗粒状)。

F.3.2 镍丝,可反复使用。

F.3.3 碘化钾,固体。

F.3.4 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

F.3.5 盐酸(1+1)。

F.3.6 硝酸($\rho=1.40$ g/mL)。

F.3.7 硝酸(1+1)。

F.3.8 硝酸(1+50)。

F.3.9 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

F.3.10 氢氧化钠溶液(5 g/L)。

F.3.11 碳酸氢钠饱和溶液。

F.3.12 三氯化铋溶液(10 g/L):取三氯化铋 5 g 放入 500 mL 盐酸(3.1)中加热溶解。

F.3.13 锡标准溶液(4 g/L):称取 1.000 0 g 纯锡(纯度 99.99%以上)置于 300 mL 高型烧杯中,加入 20 mL 硫酸(F.3.9),盖上表皿,加热分解,并继续加热至冒硫酸白烟。冷却后,用水及盐酸(F.3.5)清洗表皿和烧杯内壁,加 50 mL 盐酸(F.3.5)溶解可溶性盐类,移入 250 mL 容量瓶中加盐酸(F.3.5)至刻度。

F.3.14 碘酸钾标准滴定溶液:

F.3.14.1 配制:将 1.784 g 碘酸钾溶于 40 mL 氢氧化钠溶液(F.3.10)中,加入 5 g 碘化钾(F.3.3),用水稀释至 1 000 mL。

F.3.14.2 标定:移取 25.00 mL 锡标准溶液(F.3.13)于 500 mL 锥形瓶中,按 F.5.2.4~F.5.2.5 进行操作。

按式(F.1)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{m}{V \times 0.05934} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——标定含锡溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——锡的质量的数值,单位为克(g);

0.059 34 ——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,单位为克每摩尔(g/mol)。

取 3 份进行标定,消耗碘酸钾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。

F.3.15 淀粉溶液(10 g/L)。

F.4 装置

还原装置示意图如图 F.1 所示。

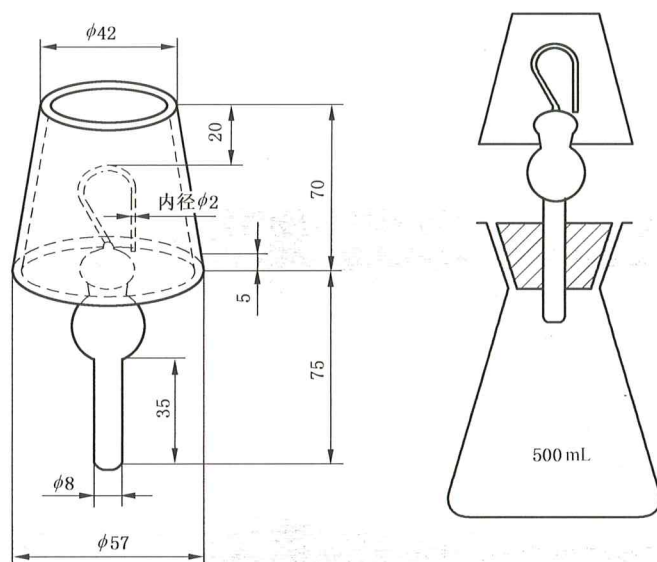


图 F.1 还原装置示意图

F.5 分析步骤

F.5.1 试料

称取 1.0 g 试样,精确到 1 mg。

F.5.2 测定

F.5.2.1 将试料(F.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 15 mL 硝酸(F.3.7),盖上表面皿,加热分解,用水冲洗表皿及杯壁,进一步加热使液体全部蒸发至近干。

F.5.2.2 加入 5 mL 硝酸(F.3.6)及 50 mL 温水,煮沸使可溶性盐类溶解,静止 1 h~2 h 后用慢速滤纸过滤,将沉淀物滤出,用温硝酸(F.3.8)充分洗净沉淀。

F.5.2.3 将沉淀物及滤纸放入原烧杯中,加 15 mL 硝酸(F.3.6)及 10 mL 硫酸(F.3.9),盖上表皿,小心加热分解,并继续加热冒硫酸白烟。如果此时某些有机物分解不充分,冷却后再加入 10 mL 硝酸(F.3.6)反复加热分解,最后用水冲洗表皿及烧杯内壁水洗后,拿掉表皿,进一步加热蒸发冒硫酸白烟。

F.5.2.4 冷却,加水 200 mL,盐酸 50 mL(F.3.4),使盐类溶解。将溶液移入 500 mL 锥形瓶中,加 10 mL 三氯化锡溶液(F.3.12)和 10 g 铅(F.3.1)(或镍丝(F.3.2)),按图 1 盖上装有碳酸氢钠饱和溶液

(F.3.11)的盖子、漏斗、塞子,煮沸 30 min 使锡还原。

F.5.2.5 取下稍冷,然后放入冰水中冷却至 10 ℃以下。取下还原装置的塞子并用水冲洗塞子下端和烧瓶内壁,然后加 5 mL 淀粉溶液(F.3.15),用碘酸钾标准滴定溶液(F.3.14)滴定至试液呈兰色即为终点。

F.6 分析结果的表述

锡含量以 $\omega(\text{Sn})$ 计,数值以 % 表示,按式(F.2)计算:

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{cV_1 \times 0.059\,34}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{F.2})$$

式中:

- c —— 碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 - V_1 —— 滴定时所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 - m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
 - 0.059 34 代表的意义与式(F.1)同。
- 计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

F.7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 F.1 所列允许差。

表 F.1

锡含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>2.00~4.00	0.15
>4.00~8.00	0.20
>8.00~12.00	0.25

附 录 G

(规范性附录)

锂量的测定 原子吸收光谱法

G.1 范围

本附录适用于银钎料中锂含量的测定。测定范围(质量分数):0.02%~1.00%。

G.2 方法提要

试料用硝酸分解,制成待测试液。使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 670.7 nm 处测量其吸光度。

G.3 试剂

G.3.1 硝酸(1+1)。

G.3.2 锂标准贮存溶液:称取 0.921 8 g 硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分析纯)置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水溶解,然后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 锂。

G.3.3 锂标准溶液:移取 25.00 mL 锂标准贮存溶液(G.3.2)置于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 25 μg 锂。

G.4 仪器

原子吸收光谱仪,附锂空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

灵敏度:在与测量试液基本相一致的溶液中,锂的特征浓度应不大于 0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

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五段,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 0.9。

原子吸收光谱仪测定锂量的工作条件如表 G.1 所示。

表 G.1

波长/nm	灯电流/mA	光谱通带/nm	观察高度/mm	空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)
303.9	5	0.5	12	4.3	1.1

G.5 分析步骤

G.5.1 试料

按表 G.2 称取试样,精确到 1 mg。

表 G.2

锂含量(质量分数)/%	试料量/g	定容体积/mL	分取试液体积/mL	稀释体积/mL
>0.02~0.20	0.1000	100.00	—	—
>0.20~0.40	0.1000	100.00	50	100.00
>0.40~0.60	0.1000	100.00	25	100.00
>0.60~1.00	0.1000	100.00	20	100.00

G.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

G.5.3 测定

G.5.3.1 将试料(G.5.1)置于 250 mL 烧杯中。

G.5.3.2 加 5 mL 硝酸(G.3.1),加热溶解,煮沸除去氮氧化物,取下冷却。

G.5.3.3 将试液移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

G.5.3.4 按表 1 所示,分取若干试液移入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(G.3.1),以水稀释至刻度,混匀。

G.5.3.5 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 670.7 nm 处,以水调零,与锂标准溶液系列同时测量试液的吸光度。所测吸光度减去随同试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的锂量。

G.5.4 工作曲线的绘制

G.5.4.1 移取 0.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 锂标准溶液(G.3.3),分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(G.3.1),用水稀释至刻度,混匀。

G.5.4.2 在与试料溶液测定相同的条件下,以水调零,测量标准溶液系列的吸光度,减去“零”锂量的吸光度。

G.5.4.3 以锂量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

G.6 分析结果的表述

锂含量以 $\omega(\text{Li})$ 计,数值以 % 表示,按式(G.1)计算:

$$\omega(\text{Li}) = \frac{mV_0 \times 10^{-6}}{m_0V_1} \times 100 \dots\dots\dots (G.1)$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的试液中锂的量的数值,单位为微克(μg);

V_0 ——被测试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位;若锂含量小于 0.10% 时,表示至 3 位小数,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

G.7 允许差

实验室之间分析结果的差值不大于表 G.3 所列允许差。

表 G.3

锂含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>0.02~0.06	0.005
>0.06~0.12	0.01
>0.12~0.25	0.02
>0.25~0.40	0.03
>0.40~0.60	0.04
>0.60~0.80	0.05
>0.80~1.00	0.06

附 录 H
(规范性附录)
钢量的测定

H.1 原子吸收光谱法

H.1.1 范围

本方法适用于银钎料中钢含量的测定。测定范围(质量分数):0.50%~2.00%。

H.1.2 方法提要

试料用硝酸分解,在稀硝酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 303.9 nm 处测量钢的吸光度。

H.1.3 试剂

H.1.3.1 硝酸(1+1)。

H.1.3.2 钢标准贮存溶液:称取 0.250 0 g 纯钢(纯度>99.99%)置于 200 mL 高型烧杯中,加 20 mL 硝酸(H.1.3.1),盖上表皿,低温加热至完全分解,煮沸除去氮氧化物,冷却,以水冲洗表皿及杯壁。移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 500 μg 钢。

H.1.3.3 钢标准溶液:移取 20.00 mL 钢标准贮存溶液(H.1.3.2),置于 50 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 200 μg 钢。

H.1.4 仪器

原子吸收光谱仪,附钢空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

灵敏度:在与测量试液基本相一致的溶液中,钢的特征浓度应不大于 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

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五段,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 0.85。

原子吸收光谱仪测定钢量的工作条件如表 H.1 所示。

表 H.1

波长/nm	灯电流/mA	光谱通带/nm	观察高度/mm	空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)
303.9	5	0.5	12	4.3	1.1

H.1.5 分析步骤

H.1.5.1 试料

称取 0.40 g 试样,精确到 1 mg。

H.1.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

H.1.5.3 测定

H.1.5.3.1 将试料(H.1.5.1)置于 150 mL 高型烧杯中,加入 15 mL 硝酸(H.1.3.1),盖上表皿。低温加热至完全分解,煮沸除去氮氧化物,冷却。冲洗表皿及杯壁。将溶液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

H.1.5.3.2 移取 10.00 mL 溶液(H.1.5.3.1)置于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

H.1.5.3.3 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 303.9 nm 处,以水调零,与钢标准溶液系列同时测量试液的吸光度。所测吸光度减去随同试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的钢量。

H.1.5.4 工作曲线的绘制

H.1.5.4.1 移取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL 钢标准溶液(H.1.3.3),分别置于 50 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

H.1.5.4.2 在与试料溶液测定相同的条件下,以水调零,测量标准溶液系列的吸光度,减去“零”钢量的吸光度。

H.1.5.4.3 以钢量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

H.1.6 分析结果的表述

钢含量以 $\omega(\text{In})$ 计,数值以 % 表示,按式(H.1)计算:

$$\omega(\text{In}) = \frac{m V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100 \quad \text{--- (H.1)}$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的钢量的数值,单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

H.1.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 H.2 所列允许差。

表 H.2

钢含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
0.50~2.00	0.10

H.2 氨水分离—EDTA 络合滴定法

H.2.1 范围

本方法适用于银钎料中钢含量的测定。测定范围(质量分数):2.00%~16.00%。

H.2.2 方法提要

试料用硝酸分解,在含有硝酸铵的介质中用氨水作为沉淀剂,使铋生成沉淀,过滤,洗涤与银、铜、锌等元素分离。沉淀连同滤纸经硝酸、高氯酸加热分解,并蒸发至近干。加入过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液煮沸,冷却。调节 pH 在 1.5~2.0 之间,以二甲酚橙为指示剂,用铋标准滴定溶液滴定。

H.2.3 试剂

H.2.3.1 硝酸铵(固体)。

H.2.3.2 高氯酸($\rho=1.67$ g/mL)。

H.2.3.3 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

H.2.3.4 硝酸(1+1)。

H.2.3.5 硫酸(1+10)。

H.2.3.6 氨水(1+1)。

H.2.3.7 硝酸铵-氨水洗液:100 mL 水中加入 3 g 硝酸铵和 5 mL 氨水(H.2.3.6),混匀。

H.2.3.8 饱和碳酸氢钠溶液。

H.2.3.9 铋标准溶液[$c(\text{Bi})=0.02$ mol/L]:称取 4.179 8 g 纯铋(纯度 99.99%以上)置于 150 mL 高型烧杯中,加 20 mL 硝酸(H.2.3.4)低温加热使其分解,加 10 mL 高氯酸(H.2.3.2),加热至冒高氯酸烟,冷却至室温,冲洗烧杯内壁,调整体积约 70 mL~80 mL,加热溶解盐类,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

H.2.3.10 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.02$ mol/L]。

H.2.3.10.1 配制:将 7.445 g 乙二胺四乙酸二钠溶于约 200 mL 热水中,溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

H.2.3.10.2 标定:移取 20.00 mL EDTA 标准滴定溶液于 250 mL 锥形瓶中,加水约 50 mL,用硫酸(H.2.3.5)和饱和碳酸氢钠溶液(H.2.3.8)调节 pH 在 1.5~2.0 之间(用精密 pH 试纸检查)。滴加 1~2 滴二甲酚橙溶液(H.2.3.11),用铋标准溶液(H.2.3.9)滴定至溶液由黄色变紫红色即为终点。

按式(H.2)计算 EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$c_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{H.2})$$

式中:

c_0 ——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——标定时移取 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——铋标准溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——标定 EDTA 标准滴定溶液消耗铋标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

取 3 份进行标定,其标定所消耗的铋标准溶液体积的极差不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,重新标定。

H.2.3.11 二甲酚橙溶液(2 g/L)。

H.2.4 分析步骤

H.2.4.1 试料

称取 1.0 g 试样,精确到 1 mg。

H.2.4.2 测定

H.2.4.2.1 将试料(H.2.4.1)置于 250 mL 锥形杯中加 10 mL 硝酸(H.2.3.4),盖上表皿。低温加热使其

完全分解并蒸发至 2 mL~3 mL,取下,冷却,以水冲洗表面皿,稀释体积至 150 mL 左右。

H.2.4.2.2 加 3 g 硝酸铵(H.2.3.1),加热接近于沸腾,边搅拌边滴加氨水(H.2.3.6)至浅蓝色并过量 15 mL,煮沸 1 min~2 min,稍冷。

H.2.4.2.3 用中速定量滤纸过滤,沉淀用热硝酸铵—氨水洗涤液(H.2.3.7)洗涤 3~4 次,再用热水洗涤 2~3 次,沉淀连同滤纸放回到原锥形杯中,加 10 mL 硝酸(H.2.3.3)和 6mL 高氯酸(H.2.3.2),加热至冒高氯酸烟,并蒸发至近干,冷却。

H.2.4.2.4 加水约 70 mL,加 40.00 mL EDTA 标准滴定溶液(H.2.3.10),加热至煮沸 2 min~3 min,冷却。用饱和碳酸氢钠溶液(H.2.3.8)和硫酸溶液(H.2.3.5)调节试液 pH 值在 1.5~2.0 范围内(用精密 pH 试纸检查)。滴加 1~2 滴二甲酚橙溶液(H.2.3.11),用铋标准溶液(H.2.3.9)回滴至试液由黄色变红色即为终点。

H.2.5 分析结果的表述

钢含量以 $\omega(\text{In})$ 计,数值以 % 表示,按式(H.3)计算:

$$\omega(\text{In}) = \frac{(c_0 V_2 - c_1 V_3) \times 0.114\ 8}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{H.3})$$

式中:

- c_0 —— EDTA 标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 加入 EDTA 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c_1 —— 铋标准溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 —— 滴定过量 EDTA 标准滴定溶液时消耗铋标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
- 0.114 8——与 1.00 ml EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=1.000\text{ mol/L}$]相当的钢的质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

H.2.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 H.3 所列允许差。

表 H.3

钢含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>2.00~6.00	0.15
>6.00~16.00	0.25

附 录 I (规范性附录)

铝量的测定 氟化钠置换-EDTA 滴定法

I.1 范围

本附录适用于银钎料中铝含量的测定。测定范围(质量分数):1.00%~7.00%。

I.2 方法提要

试样以硝酸溶解后,银以盐酸沉淀过滤除去,滤液中加入过量的 EDTA 并加热使铝和各金属离子与 EDTA 完全络合,用锌标准溶液滴定过量的 EDTA。然后加入氟化钠置换铝-EDTA 络合物中的 EDTA,再以锌标准溶液滴定释放出来的 EDTA。

I.3 试剂

I.3.1 抗坏血酸。

I.3.2 氟化钠。

I.3.3 硝酸(1+1)。

I.3.4 盐酸(1+1)。

I.3.5 盐酸(1+2)。

I.3.6 盐酸(2+98)。

I.3.7 氨水(1+1)。

I.3.8 氢氧化钠溶液(300 g/L)。

I.3.9 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

I.3.10 EDTA 标准溶液 $[c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 0.03 \text{ mol/L}]$:将 11.168 g 乙二胺四乙酸二钠溶解于约 300 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯容器中。

I.3.11 铝标准溶液:称取 1.000 0 g 纯铝(纯度 99.95%以上),置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(I.3.8),缓慢加热溶解,用盐酸(I.3.4)调至微酸性,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 含铝 1 mg。

I.3.12 锌标准滴定溶液 $[c(Zn) = 0.02 \text{ mol/L}]$ 。

I.3.12.1 配制:称取 1.307 8 g 纯锌(纯度 99.99%以上),置于 300 mL 烧杯中,以尽量少的盐酸(I.3.4)溶解后,调节 pH 在 2~3 范围内,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

I.3.12.2 标定:移取 10.00 mL 铝标准溶液(I.3.11)于 300 mL 烧杯中,以下按 I.4.2.4~I.4.2.7 进行。

按(I.1)式计算锌标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{0.010\ 0}{V_1 \times 0.026\ 98} \dots\dots\dots (I.1)$$

式中:

c —— 锌标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 —— 滴定时消耗锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

0.026 98 —— 与 1.00 mL 锌标准滴定溶液 $[c(Zn) = 1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的铝的质量的数值,单位为

(g/mol)。

取 3 份进行标定,所消耗锌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。

I.3.13 2,5-二硝基酚溶液(2 g/L):0.2 g 2,5-二硝基酚溶液溶解于 50 mL 乙醇中,加入 50 mL 水,混匀。

I.3.14 二甲酚橙溶液(2 g/L)。

I.4 分析步骤

I.4.1 试料

按表 I.1 称取试样,精确到 1 mg。

表 I.1

铝含量(质量分数)/%	试样量/g
>1.00~4.00	0.50
>4.00~5.00	0.40
>5.00~7.00	0.30

I.4.2 测定

I.4.2.1 将试料(I.4.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(I.3.3),盖上表皿,缓慢加热使试料完全分解,煮沸驱除氮氧化物,继续蒸发至溶液体积 1 mL 左右。

I.4.2.2 加水至体积约 50 mL,在不断搅拌下,加入盐酸 3 mL~4 mL (I.3.5),煮沸至透明,静置 30 min。

I.4.2.3 用定量滤纸过滤,用热盐酸(I.3.6)洗涤杯壁及沉淀 6~7 次,滤液收集于 300 毫升锥形瓶中。

I.4.2.4 向滤液中加入 1.0 g 抗坏血酸(I.3.1),混匀,加入 30.00 mL EDTA 标准溶液(I.3.10)(视铝的含量而定)。

I.4.2.5 加 4 滴 2,5-二硝基酚溶液(I.3.13),用氨水(I.3.7)中和至溶液呈黄色,然后滴加盐酸(I.3.4)至溶液变无色后,再过量 1.5 mL,加入 10 mL 六次甲基四胺溶液(I.3.9),加热,煮沸约 2 min,立即加入 5 滴二甲酚橙溶液(I.3.14)。

I.4.2.6 趁热用锌标准滴定溶液(I.3.12)滴定至溶液由黄色变为紫红色(不记录毫升数)。

I.4.2.7 加入 1~2 g 氟化钠(I.3.2),再煮沸 1 min,如果指示剂退色,可补加 2~3 滴指示剂,以锌标准滴定溶液(I.3.12)滴定至溶液由黄色变为紫红色即为终点(记录毫升数)。

I.5 分析结果的表述

铝含量以 $\omega(\text{Al})$ 计,数值以 % 表示,按式(I.2)计算:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{c \cdot V_2 \times 0.026\ 98}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (I.2)$$

式中:

- c —— 锌标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 滴定铝-EDTA 中释放出的 EDTA 消耗锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升

(mL);
 m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g);
0.026 98 ——与 1.00 mL 锌标准滴定溶液 $\{c(\text{Zn})=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的铝的质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。
计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

I.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 I.2 所列允许差。

表 I.2

铝含量(质量分数)%	允许差(质量分数)/%
>1.00~3.00	0.10
>3.00~5.00	0.15
>5.00~7.00	0.20

附 录 J
(规范性附录)
锰量的测定

J.1 高碘酸钾分光光度法

J.1.1 范围

本方法适用于银钎料中锰含量的测定。测定范围(质量分数):0.50%~2.00%。

J.1.2 方法提要

试料用氢氟酸、硼酸、硝酸的混合酸分解,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 处测定其吸光度。

J.1.3 试剂

J.1.3.1 氢氟酸($\rho=1.13$ g/mL)。

J.1.3.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

J.1.3.3 硝酸(1+3)。

J.1.3.4 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

J.1.3.5 硫酸(1+3)。

J.1.3.6 硼酸溶液(40 g/L)。

J.1.3.7 溶解剂:将 300 mL 硼酸溶液(J.1.3.6)、30 mL 氢氟酸(J.1.3.1)、500 mL 硝酸(J.1.3.2)和 150 mL 水混匀。贮存于塑料瓶中。

J.1.3.8 稀释液:在 100 mL 硼酸溶液(J.1.3.6)中加入 1 mL 硫酸(J.1.3.4),煮沸时加几粒高碘酸钾将可能还原高锰酸的有机物氧化。

J.1.3.9 高碘酸钾溶液(50 g/L):用硝酸(J.1.3.3)配制。

J.1.3.10 亚硝酸钠溶液(20 g/L):用时现配。

J.1.3.11 锰标准贮存溶液。

J.1.3.11.1 取几克纯锰放在盛有 100 mL 水和 60 mL~80 mL 硫酸(J.1.3.5)的 250 mL 烧杯中,搅动几分钟后,倾出酸液,用水冲洗,然后放在丙酮里,搅动,倾出丙酮。在 100 °C 恒温箱里烘干约 2 min,取出,放在干燥器中冷却。

J.1.3.11.2 称取 1.000 g 纯锰(J.1.3.11.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 80 mL 水,缓慢加入 40 mL 硫酸(J.1.3.4)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。

J.1.3.11.3 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,用水稀释刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 锰。

J.1.4 分析步骤

J.1.4.1 试料

称取 0.10 g 试样,精确到 1 mg。

J.1.4.2 测定

J.1.4.2.1 将试料(J.1.4.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 溶解剂(J.1.3.7),加热溶解,加入 20 mL 水,煮沸 5 min,除去氮氧化物。

J.1.4.2.2 加入 5 mL 高碘酸钾溶液(J.1.3.9),并继续煮沸 5 min,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用稀释液(J.1.3.8)洗涤并稀释至刻度,摇匀。

J.1.4.2.3 将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,剩余溶液加入数滴亚硝酸钠溶液(J.1.3.10)并以此为参比,于分光光度计波长 530 nm 处测量其吸光度。

J.1.5 工作曲线的绘制

移取 0.00 mL,3.00 mL,6.00 mL,9.00 mL,12.00 mL,15.00 mL 锰标准溶液(J.1.3.12)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(J.1.3.7),煮沸 5 min。以下按 J.1.4.2.2~J.1.4.2.3 进行。以水为参比,于分光光度计波长 530 nm 处测量其吸光度。以锰量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

J.1.6 分析结果的表述

锰含量以 $\omega(\text{Mn})$ 计,数值以 % 表示,按式(J.1)计算:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{m \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{J.1})$$

式中:

m ——从工作曲线上查得的锰量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

J.1.7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 J.1 所列允许差。

表 J.1

锰含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>0.50~1.00	0.03
>1.00~2.00	0.04

J.2 硫酸亚铁铵滴定法

J.2.1 范围

本方法适用于银钎料中锰含量的测定。测定范围(质量分数):2.00%~20.00%。

J.2.2 方法提要

试料用硝酸分解,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,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

J.2.3 试剂

J.2.3.1 硝酸铵。

J.2.3.2 硝酸(1+1)。

J.2.3.3 磷酸($\rho=1.69$ g/mL)。

J.2.3.4 硫酸(1+4)。

J.2.3.5 硫酸(1+9)。

J.2.3.6 碳酸钠溶液(2 g/L)。

J.2.3.7 混合酸:1单位体积硫酸($\rho=1.84$ g/mL)、1单位体积磷酸($\rho=1.69$ g/mL)和1单位体积水混匀。

J.2.3.8 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6 K_2Cr_2O_7)=0.015 00$ mol/L]:称取 0.735 5 g 预先经 140 ℃~150 ℃烘干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,以水稀释至刻度,混匀。

J.2.3.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=0.015$ mol/L]。

J.2.3.9.1 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(J.2.3.4)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

J.2.3.9.2 标定:移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液(J.2.3.8),加入 20 mL 水,10 mL 混合酸(J.2.3.7),2~4 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(J.2.3.10),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定溶液至亮黄绿色为止。

按式(J.2)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{V_1 \times 0.015 0}{V_0} \quad \text{..... (J.2)}$$

式中:

c —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 —— 移取重铬酸钾标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 —— 标定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取 3 份进行标定,消耗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。

J.2.3.10 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(J.2.3.6),加热溶解完全。

J.2.4 分析步骤

J.2.4.1 试料

称取 0.10 g~0.5 g 试样,精确到 1 mg。

J.2.4.2 测定

J.2.4.2.1 将试料(J.2.4.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 硝酸(J.2.3.2),加入 15 mL 磷酸(J.2.3.3),加热至试料完全分解,继续加热至冒磷酸烟,取下。

J.2.4.2.2 放置 20 s~30 s,加入 1 g~2 g 硝酸铵(J.2.3.1),立即摇动并吹气驱除氮氧化物,放置 1 min~2 min,加入 30 mL 硫酸(J.2.3.5),用流水冷却至室温。

J.2.4.2.3 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(J.2.3.9)滴定溶液至微红色,加入 2~4 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(J.2.3.10),继续滴定至亮黄色为止。

J.2.5 分析结果的表述

锰含量以 $\omega(\text{Mn})$ 计,数值以 % 表示,按式(J.3)计算:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{cV_2 \times 0.054\ 94}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{J.3})$$

式中:

- c —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_0 —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
- 0.054 94 —— 与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.000\ \text{mol/L}\}$ 相当的锰的质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果表示到小数点后两位,数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

J.2.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 J.2 所列允许差。

表 J.2

锰含量(质量分数)/%	允许差(质量分数)/%
>2.00~5.00	0.15
>5.00~10.00	0.20
>10.00~20.00	0.25

附 录 K
(规范性附录)
电感耦合等离子体原子发射光谱法

K.1 范围

本方法规定了银钎料中银、铜、锌、镉、锡、镍、锰、钼、铟、锂、硅、铅、铝、铋、磷等元素测定的范围、规范性引用文件、总则、原理、试剂、仪器设备、试样、试验步骤、试验数据处理、允许差等内容。

本方法适用于银钎料中银、铜、锌、镉、锡、镍、锰、钼、铟、锂、硅、铅、铝、铋、磷元素含量的多元素同时测定,也适用于其中一个元素的独立测定。各元素测定范围见表 K.1。

表 K.1 各元素测定范围

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
Ag	4.00~40.00	In	0.00 1~15.00
Cu	0.05~56.00	Li	0.01~1.00
Zn	0.000 1~40.00	Si	0.01~0.50
Cd	0.000 1~30.00	Pb	0.000 1~1.00
Sn	0.000 1~15.00	Al	0.001~1.00
Ni	0.000 1~10.00	Bi	0.000 1~1.00
Mn	0.000 1~11.00	P	0.00 1~0.05
Pd	4.00~30.00	—	—

K.2 总则

K.2.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂;所用水为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,应符合 GB/T 6682 中三级水以上的规格。

K.2.2 所用仪器均应在检定周期内,其性能应达到检定要求的技术参数指标;玻璃容器使用 GB/T 12808、GB/T 12809、GB/T 12806 中规定的 A 级,具体使用方法符合 GB/T 12810 的要求。

K.3 原理

K.3.1 试样用硝酸、硫酸分解。在酸性介质中,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪,于各元素所对应的波长处测量其质量浓度。

K.3.2 镍、锌、镉、铋、锡、锰的质量分数不大于 0.001%时,铅的质量分数不大于 0.002%时,盐酸沉淀分离银,电解除铜分离富集。

K.4 试剂及材料

K.4.1 纯银(银的质量分数不小于 99.99%、待测元素的质量分数不大于 0.000 05%)。

- K.4.2 纯铜(铜的质量分数不小于 99.99%、待测元素的质量分数不大于 0.000 05%)。
- K.4.3 纯锌(锌的质量分数不小于 99.99%、待测元素的质量分数不大于 0.000 05%)。
- K.4.4 纯镉(镉的质量分数不小于 99.99%、待测元素的质量分数不大于 0.000 05%)。
- K.4.5 无水乙醇。
- K.4.6 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)优级纯。
- K.4.7 硝酸(1+1)。
- K.4.8 硝酸(1+5)。
- K.4.9 硝酸(1+100)。
- K.4.10 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)优级纯。
- K.4.11 盐酸(1+1)。
- K.4.12 盐酸(1+10)。
- K.4.13 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)优级纯。
- K.4.14 硫酸(1+1)。
- K.4.15 铜、镍、锌、锰、铅标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯铜、纯镍、纯锌、纯锰、纯铅(其质量分数均不小于 99.99%)于一组 150 mL 烧杯中,分别加入 10 mL 硝酸(K.4.7),加热溶解、煮沸除去氮的氧化物,冷却。分别移入一组 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此组溶液 1 mL 中分别含 1 mg 铜、1 mg 镍、1 mg 锌、1 mg 锰、1 mg 铅。
- K.4.16 磷标准贮存溶液:称取 4.393 7 g 预先于 105 °C 烘干至恒重的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 基准试剂或优级纯)于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 硝酸(K.4.8),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 1 mg 磷。
- K.4.17 铋标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯铋(铋的质量分数不小于 99.99%)于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(K.4.6)低温加热溶解,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 铋。
- K.4.18 锂标准贮存溶液:称取 5.322 8 g 碳酸锂于 300 mL 烧杯中,加水约 150 mL,缓慢加入盐酸(K.4.12)至溶解完全,煮沸除去二氧化碳,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锂。
- K.4.19 钼标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯钼(钼的质量分数不小于 99.99%)于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(K.4.11),水浴加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 70 mL 盐酸(K.4.11),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钼。
- K.4.20 镉标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯镉(镉的质量分数不小于 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(K.4.11),加热至完全溶解,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 镉。
- K.4.21 钯标准贮存溶液:称取 1.667 2 g 优级纯氯化钯(PdCl_2)于 150 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(K.4.11)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 170 mL 盐酸(K.4.11),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 中含 1 mg 钯。
- K.4.22 锡标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯锡(锡的质量分数不小于 99.99%)于 150 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(K.4.10),数滴硝酸(K.4.6),低温加热溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 70 mL 盐酸(K.4.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锡。
- K.4.23 铝标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯铝(铝的质量分数不小于 99.99%)于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 水,5 g 氢氧化钠,低温加热溶解,冷却,用盐酸(K.4.11)缓慢中和至出现沉淀。再加入 20 mL 盐酸(K.4.11),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 铝。
- K.4.24 硅标准贮存溶液:称取 0.427 9 g 预先经 1 000 °C 灼烧至恒重并在干燥器内冷却至室温的二氧化硅(优级纯)于预先加入 3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,覆盖 1 g~2 g 无水碳酸钠,先于低温处加热,再

于 950 ℃ 熔融至透明,继续熔融 3 min,取出冷却,用水浸出于聚四氟乙烯烧杯中,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中,此溶液 1 mL 含 1 mg 硅。

K.4.25 银标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 纯银(银的质量分数不小于 99.99%)于 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(K.4.7),加热溶解、煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 80 mL 硝酸(K.4.7),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 银。

K.4.26 银标准贮存溶液:称取 5.000 0 g 纯银(银的质量分数不小于 99.99%)于 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(K.4.7),加热溶解、煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 80 mL 硝酸(K.4.7),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 银。

K.4.27 标准溶液 A:将标准贮存溶液(K.4.15~K.4.24)稀释为每毫升 10 μg,并与标准贮存溶液保持一致的酸度。

K.4.28 标准溶液 B:将标准贮存溶液(K.4.15~K.4.24)稀释为每毫升 100 μg,并与标准贮存溶液保持一致的酸度。

K.4.29 有证系列国家或行业标准样品。

K.4.30 氩气(体积分数≥99.99%)。

K.5 仪器设备

K.5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪,分光室具有抽真空或驱气功能,200 nm 处光谱分辨率应小于 0.01 nm。

K.5.2 具有自动搅拌装置的恒电流电解器,附网状铂阴极、螺旋状铂阳极。

K.5.3 分析天平,可精确至 0.1 mg。

K.6 分析步骤

K.6.1 试料

按表 K.2 称取试料,独立地进行两次测定,取其平均值,精确至 0.1 mg。

表 K.2 试料量及稀释体积

质量分数/%	试料量/g	稀释体积/mL
>0.000 1~0.001	5.0	50
>0.001~0.10	1.0	100
>0.10~7.00	0.1	100
>7.00~56.00	0.1	200

K.6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

K.6.3 试料溶液的制备

K.6.3.1 待测元素质量分数大于 0.001%至表 1 测定上限时(铅质量分数 0.002%~1.00%)

a) 不含锡的试样

将试料(K.6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入硝酸(K.4.7)10 mL~15 mL,盖上表面皿,加热至试料完

全溶解,用水洗涤表面皿及杯壁,冷却。按表 J.2 移入容量瓶中,用水稀释刻度,混匀。

b) 含锡的试样

将试料(K.6.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(K.4.7)、10 mL 硫酸(K.4.14),盖上表面皿,加热至试料完全溶解,用水洗涤表面皿及杯壁,冷却。按表 K.2 移入容量瓶中,用水稀释刻度,混匀。

K.6.3.2 待测元素的质量分数不大于 0.001%时(铅的质量分数不大于 0.002%)

将试料(K.6.1)按附录 C.5.2.1~C.5.2.4 操作,待溶液退色后,在不切断电流的情况下,提起电极并用水冲洗。

将溶液于低温电炉上加热,蒸发至体积 25 mL 以下,冷却。按表 2 移入相应容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

注: BAg100 型钎料,将试料(K.6.1)按 B.5.2.1 操作,于滤液中加入 10 mL 硫酸(K.4.14),加热蒸发至冒烟,冷却,加水及 5 mL 硝酸(K.4.7),加热溶解盐类,煮沸 1 min~2 min,取下冷却。按表 2 移入容量瓶中,用水稀释刻度,混匀。

K.6.4 工作曲线溶液的制备

K.6.4.1 工作曲线 I—待测元素质量分数不大于 0.001%

加入 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 标准溶液 A(K.4.26)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 硝酸(K.4.7)、10 mL 硫酸(K.4.14),用水稀释至刻度,混匀。

K.6.4.2 工作曲线 II—待测元素质量分数为 0.001%~0.1%

称取与待测试样成分含量相近的银(K.4.1)、铜(K.4.2)、锌(K.4.3)、镉(K.4.4)于一组 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(K.4.7),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,移入一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 标准溶液 A(K.4.27), 5.00 mL、10.00 mL 标准溶液 B(K.4.28),用水稀释至刻度,混匀。(根据所测元素质量分数的范围,从工作曲线中选择适当的 3 个点~4 个点进行分析。)

注: 对于标准溶液 A(K.4.27)和标准溶液 B(K.4.28)中,盐酸介质的标准溶液需单独配制。

K.6.4.3 工作曲线 III—待测元素质量分数大于 0.05%至表 1 测定上限(银除外)

加入 0 mL、5.00 mL、10.00 mL 标准溶液 A(K.4.27)和 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、6.00 mL、12.00 mL 标准贮存溶液(K.4.16~K.4.24 中 1 mL 含 1 mg)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 硝酸(K.4.7),用水稀释至刻度,混匀。(根据所测元素质量分数的范围,从工作曲线中选择适当的 3 个点~4 个点进行分析。)

K.6.4.4 工作曲线 IV—银曲线

加入 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL 银标准贮存溶液(K.4.25)和 4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 银标准贮存溶液(K.4.26)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 硝酸(K.4.7),用水稀释至刻度,混匀。(根据所测元素质量分数的范围,从工作曲线中选择适当的 3 个点~4 个点进行分析。)

K.6.4.5 工作曲线 V—铜、锌、镉、钯的质量分数大于 15%

加入 0 mL、5.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL、30.00 mL 标准贮存溶液(K.4.15)、(K.4.20)、(K.4.21)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 硝酸(K.4.7),用水稀释至刻度,混匀。(根据所测元素质量分数的范围,从工作曲线中选择适当的 3 个点~4 个点进行分析。)

K.6.4.6 标准样品系列溶液

选择与待测试样基体一致,质量分数相近的有证标准样品,称取与待测试样相同的量,随同试料制备标准样品系列溶液。

K.6.5 测定

K.6.5.1 仪器测定条件,见表 K.3。测定磷元素时,光室通氩气 12 h 以上或抽真空。

表 K.3 等离子体原子发射光谱仪测定条件

项目	功率/W	辅助气流量/(L/min)	雾室压力/Pa	泵速/(r/min)	积分时间/s
测定条件	1 150	0.5	172.25×10^3	50	5~30

K.6.5.2 分析线,见表 K.4。

表 K.4 各元素分析线

元素	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Ni	Mn	Pd
波长/nm	328.06	324.754	206.20	226.50	189.98	231.60	257.61	324.270
元素	In	Li	Si	Pb	Al	Bi	P	—
波长/nm	325.609	610.362	288.15	220.35	396.15	190.24	178.28	—
注:铜、镍、锰质量分数大于3%时,波长选择为:Cu211.209 nm、Ni341.47 nm、Mn279.48 nm。								

K.6.6 在各元素选定的波长处,测量按质量分数高低选择的工作曲线(K.6.4)的光谱强度,当工作曲线线性 $r\geq0.999$ 时,进行试料溶液(K.6.3)的测定,检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正,由计算机自动给出各测定元素的质量浓度。

K.7 分析结果的表述

按式(K.1)计算测定元素的质量分数 $\omega(x)$,数值以%表示:

$$\omega(x)=\frac{(\rho_1-\rho_0)V\times10^{-6}}{m}\times100\quad\cdots\cdots(K.1)$$

式中:

- ρ_0 ——空白溶液的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- ρ_1 ——试样溶液的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至小数点后第二位。若测定元素的质量分数小于0.10%时,表示至小数点后第三位;测定元素的质量分数小于0.010%时,表示至小数点后第四位;测定元素的质量分数小于0.001 0%时,表示至小数点后第五位。

K.8 精密度

K.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定值,在表 J.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 K.5 数据采用线性内插法求得。

表 K.5 重复性限

质量分数/%	0.000 10	0.001 0	0.005 0	0.050	0.100	1.00	5.00
重复性限(r)/%	0.000 40	0.000 2	0.000 5	0.004	0.012	0.07	0.15
质量分数/%	10.00	15.00	20.00	30.00	40.00	55.00	—
重复性限(r)/%	0.20	0.30	0.36	0.40	0.45	0.50	—
注：重复性限(r)为 $2.83S_r$ ， S_r 为重复性标准偏差。							

K.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 J.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%， Z 再现性限(R)按表 K.6 数据采用线性内插法求得。

表 K.6 再现性限

质量分数/%	0.000 10	0.001 0	0.005 0	0.050	0.100	1.00	5.00
再现性限(R)/%	0.000 06	0.000 3	0.000 8	0.006	0.015	0.08	0.20
质量分数/%	10.00	15.00	20.00	30.00	40.00	55.00	—
再现性限(R)/%	0.30	0.35	0.42	0.44	0.50	0.56	—
注：再现性限(R)为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。							

K.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。

附 录 L
(资料性附录)
钎料型号对照

钎料型号对照见表 L.1。

表 L.1 钎料型号对照表

GB/T 10046	ISO 17672	EN 1044	AWS A5.8M/A5.8
B _{Ag} 100			BV _{Ag} -0
B _{Ag} 50Cu			BV _{Ag} -6b
B _{Ag} 54PdCu			BV _{Ag} -32
B _{Ag} 58CuPd			BV _{Ag} -31
B _{Ag} 68CuPd			BV _{Ag} -30
B _{Ag} 72Cu	Ag272	AG401	B _{Ag} -8
B _{Ag} 72Cu(Li)			
B _{Ag} 72Cu(Ni)			BV _{Ag} -8b
B _{Ag} 85Cu			
B _{Ag} 92Cu			
B _{Ag} 92Cu(Li)			B _{Ag} -19
B _{Ag} 5CuZn(Si)	Ag205	AG208	
B _{Ag} 12CuZn(Si)	Ag212	AG207	
B _{Ag} 20CuZn(Si)	Ag220	AG206	
B _{Ag} 25CuZn	Ag225	AG205	
B _{Ag} 30CuZn	Ag230	AG204	B _{Ag} -20
B _{Ag} 30CuZnNi(Si)	Ag230 ^a		
B _{Ag} 35ZnCu	Ag235		B _{Ag} -35
B _{Ag} 44CuZn	Ag244	AG203	
B _{Ag} 45CuZn	Ag245		B _{Ag} -5
B _{Ag} 50CuZn	Ag250		B _{Ag} -6
B _{Ag} 60CuZn			
B _{Ag} 63CuZn			
B _{Ag} 65CuZn	Ag265		B _{Ag} -9

表 L.1 (续)

GB/T 10046	ISO 17672	EN 1044	AWS A5.8M/A5.8
B _{Ag} 70CuZn	Ag270		B _{Ag} -10
B _{Ag} 25CuZnSn	Ag125	AG108	B _{Ag} -37
B _{Ag} 30CuZnSn	Ag130	AG107	
B _{Ag} 34CuZnSn	Ag134	AG106	
B _{Ag} 38CuZnSn	Ag138		B _{Ag} -34
B _{Ag} 40CuZnSn	Ag140	AG105	B _{Ag} -28
B _{Ag} 45CuZnSn	Ag145	AG104	B _{Ag} -36
B _{Ag} 55ZnCuSn	Ag155	AG103	
B _{Ag} 56CuZnSn	Ag156	AG102	B _{Ag} -7
B _{Ag} 60CuZnSn			
B _{Ag} 60CuSn	Ag160	AG402	B _{Ag} -18
B _{Ag} 20CuZnCd			
B _{Ag} 25CuZnCd	Ag326	AG307	B _{Ag} -33
B _{Ag} 30CuZnCd	Ag330	AG306	
B _{Ag} 35CuZnCd	Ag335	AG305	B _{Ag} -2
B _{Ag} 40CuZnCd	Ag340	AG304	
B _{Ag} 45CdZnCu	Ag345	AG302	B _{Ag} -1
B _{Ag} 50CdZnCu	Ag350	AG301	B _{Ag} -1 ^a
B _{Ag} 40CuZnCd(Ni)			
B _{Ag} 50ZnCdCuNi	Ag351	AG351	B _{Ag} -3
B _{Ag} 30CuZnIn			
B _{Ag} 34CuZnIn			
B _{Ag} 40CuZnIn			
B _{Ag} 62CuIn			
B _{Ag} 25CuZnMnNi	Ag425		B _{Ag} -26
B _{Ag} 27CuZnMnNi	Ag427	AG503	
B _{Ag} 40CuZnNi	Ag440		B _{Ag} -4
B _{Ag} 49ZnCuMnNi	Ag449	AG502	B _{Ag} -22
B _{Ag} 50ZnCuNi	Ag450		B _{Ag} -24

表 L.1 (续)

GB/T 10046	ISO 17672	EN 1044	AWS A5.8M/A5.8
B _{Ag} 54CuZn(Ni)	Ag454		B _{Ag} -13
B _{Ag} 56CuNi	Ag456		B _{Ag} -13 ^a
B _{Ag} 56CuInNi	Ag456 ^a	AG403	
B _{Ag} 63CuSnNi	Ag463		B _{Ag} -21
B _{Ag} 85Mn	Ag485	AG501	B _{Ag} -23

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
银 钎 料
GB/T 10046—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

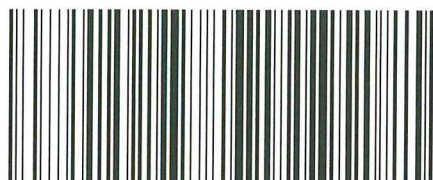
*

开本 880×1230 1/16 印张 3.75 字数 100 千字
2018 年 5 月第一版 2018 年 5 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-60507 定价 51.00 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)68510107



GB/T 10046-2018