

文章编号:1673-9981(2017)02-0135-06

铜-钢复合材料中锌含量的测定

陈秀琴

国家铜铅锌及制品质量监督检验中心,安徽 铜陵 244000

摘要:采用先加盐酸、分步滴加过氧化氢及补加硝酸的方式溶解铜-钢复合材料,然后在溶液中加入氟化铵、硫脲以掩蔽大部分的铁离子及铜离子,在稀酸介质中锌与硫氰酸铵形成络阴离子后用4-甲基-2-戊酮萃取分离,除去溶液中的铬离子、锰离子、镍离子和铝离子后,用六次甲基四胺缓冲溶液反萃取锌离子到水相中,再加入氟化铵、硫脲以掩蔽残留的铜离子、铁离子和铝离子,以二甲酚橙为指示剂,用乙二胺四乙酸标准滴定溶液滴定,就此建立了铜-钢复合材料中锌含量测定的试验方法,并用该方法测定铜-钢复合材料中锌含量.结果表明,该法准确度及精密度较高,其中RSD为0.45%~1.85%,加标回收试验的锌回收率为96.0%~103.5%.

关键词:铜-钢复合材料;锌;萃取

中图分类号:TG 174.44

文献标识码:A

近几年,铜-钢复合材料已成为国内金属复合材料领域中的新生力量,产品已经被消费市场不断的采纳应用.由于该复合材料中化学成分的检测没有相应的检测标准,也没有可以直接借鉴的国外标准,因此不利于铜-钢复合板带产品在市场中的应用推广及标准化生产及产业链的形成.

萃取分离法中EDTA滴定测定锌含量的方法在硫化锌精矿、铜及铜合金、铁矿石、锌矿石及锌精矿中有较多的应用及报道^[1-6].本实验的试样为铜-钢复合材料,其外层金属为黄铜、基层为碳钢材料,用盐酸、过氧化氢加硝酸将其溶解后的溶解液中铜、锌、铁、锰、铬、镍等离子的含量较高.本文通过试验确定了溶解铜-钢复合材料的方法,优化了硫脲、氟化铵、硫氰酸铵的加入量,很好地消除了铜、镍、铁、锰、铬等元素对锌测定的干扰,经精密度测试及加标回收试验验证,本文所用的方法准确度高、精密度好.

1 试验部分

1.1 试验材料

试验试样为铜-钢复合材料(表1),其外层金属为黄铜、基层为碳钢材料,其覆层及基层金属成分分别列于表2和表3.

表1 试验材料
Table 1 Experimental materials

试验用材料	代号	材料厚度 /mm	覆层厚度 比率/%
H90/18Al/H90	M14	1.02	5.80
H90/DC06/H90	M19	0.95	12.00
H65/DC04/H65	M18	0.70	7.41
H65/Q 195/H65	M25	0.30	14.00
H65/Q345/H65	M27	0.20	17.80

收稿日期:2017-01-09

作者简介:陈秀琴(1972-),女,河南信阳人,高级工程师,硕士.

表 2 覆层金属材料的成分
Table 2 Composition of cladding metal

覆层材料	成分含量 w/%			
	Cu	Fe	Pb	杂质总和
H65	63.0~68.5	≤0.07	≤0.05	≤0.45
H90	89.0~91.0	≤0.05	≤0.05	≤0.3

表 3 基层金属材料的成分
Table 3 Composition of base metal

基层材料	成分含量 w/%						
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
18Al	0.11~0.19	≤0.06	0.35~0.55	≤0.020	≤0.010	≤0.20	≤0.15
DC06	≤0.02	—	≤0.30	≤0.020	≤0.020	—	—
Q195	≤0.12	≤0.30	≤0.50	≤0.035	≤0.040	≤0.30	≤0.30
DC04	≤0.08	—	≤0.40	≤0.030	≤0.030	—	—
Q345	≤0.20	≤0.50	≤1.70	≤0.035	≤0.035	≤0.30	≤0.30

基层材料	成分含量 w/%						
	Ni	Als	Nb	V	Ti	N	Mo
18Al	≤0.30	0.02~0.10	—	—	—	—	—
DC06	—	≥0.015	—	—	≤0.030	—	—
Q195	≤0.30	≥0.020	—	—	—	≤0.008	—
DC04	—	≥0.020	—	—	—	—	—
Q345	≤0.50	—	≤0.07	≤0.15	≤0.20	≤0.012	≤0.10

1.2 试剂

试验所用试剂为 4-甲基-2 戊酮、过氧化氢($\rho=1.11\text{ g/mL}$)、盐酸(1+1)、硝酸(1+1)、及储存于塑料瓶中的氟化铵溶液(浓度为 200 g/L)、硫脲溶液(浓度为 100 g/L)、硫氰酸铵溶液(浓度为 500 g/L)、二甲酚橙溶液(浓度为 2 g/L)。

缓冲溶液的制备:称取 150 g 的六次甲四胺溶于水,然后加入 30 mL 的盐酸,再用水稀释至 500 mL ,混匀。

洗液的制备:取 10 mL 的硫氰酸铵溶液后加入 4 mL 的盐酸,加水稀释至 100 mL ,混匀。

锌标准溶液^[7]:称取 0.5000 g 的纯锌(锌的质量分数不小于 99.95%)置于 150 mL 烧杯中,然后加入 10 mL 的硫酸溶液,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀, 1 mL 的此溶液中含锌 1 mg 。

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液^[8]:

称取 7.445 g 的乙二胺四乙酸二钠溶于约 200 mL 的热水中,然后将其移入 2000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 的锌标准溶液于 250 mL 烧杯中,加约 70 mL 的水和 20 mL 的缓冲液, $3\sim5$ 滴的二甲酚橙溶液,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为黄色即为终点,计算乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度。

1.3 试验方法

1.3.1 铜-钢复合材料的溶解

将试料置于 500 mL 锥形烧杯中,加盐酸 10 mL ,分 4 次滴加过氧化氢,每次 2 mL (每加一次须摇动片刻),微热至试料溶解完全(溶液透明无杂质)。盖上表面皿,煮沸,以除尽过量的过氧化氢,冷却。如果试样不能完全溶解时,需加入 10 mL 的硝酸,溶解完全(溶液透明无杂质)后煮沸,以除去氮的

氧化物.最后将试液浓缩至 2 mL,冷却.

1.3.2 锌含量的测定

将试液移入 125 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 的氟化铵溶液,如出现混浊补加 4 mL 盐酸.然后移取 30 mL 的硫脲溶液,加水至 70 mL 左右,混匀,再加入 10 mL 的硫氰酸铵溶液和 20 mL 的 4-甲基-2 戊酮,震荡 2 min,待静置分层后弃去水相,于有机相中移入 15 mL 的洗液和 5 mL 的氟化铵溶液,震荡 1 min,待静置分层后弃去水相,将有机相移入 250 mL 烧杯中,用 50 mL 水分次洗涤分液漏斗,洗液并入主液中,再加入 20 mL 的缓冲溶液,激烈搅拌 1 min 后加入 5 mL 的氟化铵溶液和 5 mL 的硫脲溶液及 3~5 滴的二甲酚橙溶液.最后用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定,直至溶液由红色变为黄色,此时即为终点.

锌的含量按下式计算:

$$w_{Zn} = \frac{c(V_2 - V_3) \times 65.38 \times 10^{-3}}{m_0} \times 100. \quad (1)$$

式(1)中: c —乙二胺四乙酸二钠滴定溶液的实际浓度, mol/L; V_2 —测定时所消耗乙二胺四乙酸二钠滴定溶液的体积, mL; V_3 —测定空白时所消耗乙二胺四乙酸二钠滴定溶液的体积, mL; m_0 —试料的质量, g; 65.38—锌的摩尔质量, g/mol.

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

溶样方法的选择,一方面要将复合材料全部溶解掉,另一方面要求溶样的速度合适,且产生的溶解液对后续检测过程没有干扰.

分别称取 0.20 g 的试料置于 500 mL 锥形烧杯中,加入少量水润湿,采用硝酸、盐酸+过氧化氢、盐酸+过氧化氢+硝酸的溶解方案进行样品的溶解,溶解结果列于表 4.

表 4 不同溶样方法及结果
Table 4 Different dissolution methods and results

方 法	溶解方法	溶解现象及检测结果
硝酸	将 0.20 g 试料置于 500 mL 锥形烧杯中,加入少量水润湿,加入 10 mL 硝酸(1:1),加热直至试料溶解完全. 盖上表面皿,低温浓缩至 2 mL.	样品完全溶解;萃取液滴定前为橘红色,没法滴定.
盐酸+过氧化氢	将 0.20 g 试料置于 500 mL 锥形烧杯中,加 10 mL 盐酸(1:1),加热直至试料溶解完全,取下逐滴加入过氧化氢,分 5 次滴加,每次 2 mL(每加一次须摇动片刻),直至试料溶解完全. 盖上表面皿,低温加热浓缩至 2 mL.	试料完全溶解,薄的试样迅速溶解,厚的(大于 0.4 mm)的试样耗时较长;萃取液滴定前为白色.
盐酸+过氧化氢+硝酸	将 0.20 g 试料置于 500 mL 锥形烧杯中,加 10 mL 盐酸(1:1)加热直至试料溶解完全,取下逐滴加入过氧化氢,分 5 次滴加,每次 2 mL(每加一次须摇动片刻),再加入 10 mL 硝酸盖上表面皿,低温加热浓缩至 2 mL.	样品迅速溶解;萃取液滴定前为白色

由表 4 可知,为了铜-钢复合材料的溶解,采用先加盐酸,再逐步加过氧化氢,为使基体金属完全溶解再加入硝酸的方式.该溶样方式能使试料完全溶解,且耗时较短.

仅用硝酸溶解试样,硝酸会与铁反应生成 Fe^{3+} ,由于基体中大量的铁存在,会将部分 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,所以溶液中同时存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 两种离子, Fe^{2+} 与后面试验中加入的氟化铵不能形成稳定的络合物,而能与硫氰酸铵形成稳定的铁氰化铁

络合物^[9],导致消耗了部分硫氰酸铵,从而影响了锌的萃取.另外,铁氰化铁络合物进入萃取液中,其颜色干扰了锌的终点的判定.采用先加盐酸再加过氧化氢及硝酸的方式,铁与盐酸反应生成 Fe^{2+} ,再被强的氧化剂过氧化氢和硝酸氧化成 Fe^{3+} ,从而消除了 Fe^{2+} 的影响,同时强的氧化剂也加速了反应速度.

2.2 共存元素的干扰消除

试样中铜、锌、铁、锰、铬、镍等元素含量较高,同

时还存在少量的铝等元素.经盐酸、过氧化氢加硝酸溶解试样后,在溶解液中先加入大量的氟化铵、硫脲以掩蔽大部分的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 然后加入硫氰酸铵, 溶液中的锌离子与硫氰酸盐在稀盐酸介质中形成络阴离子, 其可被 4 甲基-2 戊酮萃取, 少量的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 一起被萃取到有机溶剂中, 溶解液中的 Cr^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 都不被萃取留在水相中而弃去. 用 pH 为 5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液将有机相中的锌返萃取到水相中, 水相中残留的少量的 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} 和 Ag^{+} 分别用氟化铵、硫脲掩蔽. 经过多次的屏蔽、萃取分离, 锌的分离可达到较好的选择性, 消除了杂质元素的干扰^[1-3,5,9].

2.2.1 氟化铵用量的选择

试样 H65/DC04/H65 的覆层金属比率为 7.41%, 基层所占比例较大, 溶解后的溶液中 Fe^{3+} 的含量较高, 因此选用该材料确定氟化铵的用量. 加入氟化铵主要是掩蔽 Fe^{3+} ^[10], 氟化铵中的 F^{-} 与 Fe^{3+} 及 Al^{3+} 形成氟的配合物 FeF_6^{3-} 和 AlF_6^{3-} , 当氟化铵的用量不足时, Fe^{3+} 不能很好的被掩蔽, Fe^{3+} 会与后续的硫氰酸铵反应, 生成血红色的硫氰化铁络合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, 以及其它的硫氰化铁络合物^[4,8,11-12]. Fe^{3+} 含量越高生成的络合物的量越多, 会消耗后续的硫氰酸铵而影响锌离子与硫氰酸铵的反应, 进而影响锌的萃取率.

称取 0.20 g 样品, 按分析方法仅改变氟化铵用量, 其他条件不变进行复合金属锌的测定, 结果列于表 5. 由表 5 可知, 氟化铵的用量选用 20 mL 较适宜, 能很好地掩蔽 Fe^{3+} .

表 5 不同量氟化铵的试验结果

Table 5 Experimental results of different amounts of ammonium fluoride

氟化铵的 用量/ mL	滴定终点 现象	$w(\text{Zn})$ 预计值/ %	$w(\text{Zn})$ 测得值/ %
10	正常	2.90	2.880
15	正常	2.90	2.891
20	正常	2.90	2.903
30	正常	2.90	2.911

2.2.2 硫脲用量的选择

加入硫脲的目的是为了掩蔽 Cu^{2+} 的干扰^[11], H65/Q345/H65 材料中的覆层金属占 17.80%, 覆层所占比率较大, 溶解后的溶液中 Cu^{2+} 的含量较

高, 因此选用该材料进行试验以确定硫脲的最佳用量.

在试液中加入硫脲, Cu^{2+} 被硫脲还原成 Cu^{+} , Cu^{+} 再与硫脲形成配合物而掩蔽. 硫脲用量不足时, 没有掩蔽的 Cu^{2+} 与 SCN^{-} 络合形成络阴离子, 导致被萃取而进入有机相中, 这一方面要消耗一定量的硫氰酸铵而影响锌的萃取率, 使得检测结果偏低, 另一方面 Cu^{2+} 与 SCN^{-} 络合形成络阴离子而进入到有机相中, 从而影响有机相的颜色, 干扰锌测定终点的判定^[11].

称取 0.20 g 样品, 按分析方法仅改变硫脲溶液用量, 其他条件不变进行复合材料中锌含量的测定, 结果列于表 6. 由表 6 可知, 当硫脲的用量为 30 mL 时, 萃取效果较好.

表 6 不同量硫脲的试验结果

Table 6 Experimental results of different amounts of thiourea

硫脲的 用量/ mL	滴定终点 现象	$w(\text{Zn})$ 预计值/ %	$w(\text{Zn})$ 测得值/ %
10	正常	6.17	6.166
20	正常	6.17	6.167
30	正常	6.17	6.170
40	正常	6.17	6.173

2.2.3 硫氰酸铵用量的选择

硫氰酸铵的作用主要是在一定的酸度下与锌形成络阴离子, 然后被 4 甲基-2 戊酮萃取, 硫氰酸的加入量对锌的络阴离子是否萃取完全有影响. 100 mL 的溶解液中硫氰酸盐的加入量保持在 4%~5% 时, 萃取效果较好, 萃取率较高^[1-2]. 通过试验发现, 当硫氰酸铵的用量为 10 mL 时, 有较好的萃取效果.

2.3 加标回收试验

称取 0.20 g 的 H65/Q195/H65 样品, 分别加入 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mg 的锌, 在最优条件下按分析方法进行测定, 结果见表 7. 从表 7 可以看出, 采用该方法测定, 锌的回收率在 96.0%~103.5% 之间, 符合分析要求.

2.4 精密度

为考察该法的精密度及稳定性, 将 5 种不同的铜-钢复合金属材料独立地进行 11 次测定, 测定结果列于表 8. 由表 8 可知, 该方法精密度高、稳定性好.

表 7 铜-钢复合金属材料加标回收测试结果

Table 7 Test results of copper-steel composite materials standard recovery test

序号	试样/g	Zn 加入量/mg	Zn 回收总量/mg	Zn 回收率/%
1	0.2039	0	10.634	—
2	0.2039	0.1	10.730	96.0
3	0.2039	0.2	10.841	103.5
4	0.2039	0.3	10.926	97.3
5	0.2039	0.4	11.027	98.2

表 8 铜-钢复合金属材料精密度测试

Table 8 Precision test of copper-steel composite materials

试样	w(Zn)测定结果/%	标准偏差 SD/%	相对标准偏差 RSD/%
M14	0.64,0.65,0.64,0.65,0.64,0.65,0.61,0.64,0.65,0.63,0.64	0.012	1.85
M19	1.31,1.29,1.34,1.29,1.31,1.31,1.31,1.32,1.32,1.29,1.29	0.016	1.24
M18	2.88,2.93,2.89,2.88,2.89,2.95,3.00,2.91,2.86,2.9,2.88	0.040	1.38
M25	5.28,5.20,5.23,5.21,5.24,5.16,5.24,5.20,5.17,5.18,5.16	0.038	0.74
M27	6.16,6.18,6.17,6.19,6.19,6.21,6.16,6.17,6.21,6.11,6.16	0.028	0.45

(2)合理控制氟化铵、硫脲的加入量,能很好的消除铜-钢复合材料中大量铜、铁离子锌检测的干扰。

(3)加氟化铵、硫脲掩蔽大部分的铁离子和铜离子,锌与硫氰酸铵在稀酸介质中形成络阴离子,用 4-甲基-戊酮-2 萃取分离,除去铬离子、锰离子、镍离子、铝离子后,用六次甲基四胺缓冲溶液,反萃取锌离子到水相中,再加入氟化铵、硫脲掩蔽残留的铜离子、铁离子、铝离子,以二甲酚橙为指示剂,用乙二胺四乙酸标准滴定溶液滴定,建立了铜-钢复合材料锌含量测定的试验方法。结果表明,该方法精密度好、正确度高。

参考文献:

[1] 郑永安. 锰铜基高阻尼合金中锌量的测定—硫氰酸盐萃取分离络合滴定法[J]. 材料开发与应用,1996,11(3): 27-29.

[2] 王丽,耿子筠. 锡青铜 6-6-3 中锌含量的测定及应用[J]. 中国科技信息,2006,18:292.

[3] 朱晓敏. 铜合金中锌的萃取方法探讨[C]//第三届全国高速分析学术交流会论文集. 成都:四川省机械工程学

3 结 论

(1)加入盐酸 10 mL,分 4 次滴加过氧化氢,每次 2 mL(每加一次须摇动片刻),并微热溶解直至试料溶解完全,盖上表面皿煮沸,除尽过量的过氧化氢,冷却. 如果试样不能完全溶解时加入 10 mL 硝酸使试样溶解完全,煮沸以除去氮的氧化物,将试液体积浓缩至 2 mL,冷却. 上述方法能快速的溶解不同厚度的铜-钢复合材料。

2007:78-79.

[4] 曾波,张水菊. 硫氰络锌萃取-PAN 分光光度法测定铁矿石中的锌[J]. 化学分析计量,2010(3):93-94.

[5] 余红,宋江伟,欧阳义华,等. EDTA 滴定法测定锌矿石中锌方法的改进[J]. 云南地质,2010,29(1):94.

[6] 单素芳,李世然,李遵义,等. GB/T 8151.1-2012 锌精矿化学分析方法第 1 部分:锌量的测定沉淀分离 Na2EDTA 滴定法和萃取分离 Na2EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[7] 刘芳,刘兵. GB/T 5121.11-2008 铜及铜合金化学分析方法第 11 部分:锌含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[8] 安身景,刘虹,刘小东,等. 硫氰酸盐光度法测定铁的方法研究[C]// 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集:第三卷. 重庆:美国科研出版社,2011:1011.

[9] 仰蜀薰,林素凤,张明婉. 锌的萃取分离[J]. 郑州大学学报,1962,14(2):15-16.

[10] 陈焕光. 络合滴定分析[J]. 分析实验室,1989,8(4):122.

[11] 黄付成. 镀锌液中无氰测锌法[J]. 衡阳师专学报:自然科学,1998,19(3):32-33.

[12] 卢国壬. 铁的硫氰酸铵光度法的测定及其依据[J]. 轻金属,1997(8):49-51.

Determination of zinc content in copper-steel composite material

CHEN Xiuqin

National Center of Quality Supervision & Testing for Copper-Lead-Zinc Product, Tongling 244000, China

Abstract: The copper-steel composite materials were dissolved by adding hydrochloric acid first, and dropped the hydrogen peroxide step-by-step, adding nitric acid when the materials can not be dissolved. In the solution by adding ammonium fluoride, thiourea mask most of the iron and copper ions. In dilute acid medium, zinc and ammonium thiocyanate formed complex anions, extraction separation with 4-methyl-2-pentanone. The chromium, manganese, nickel and aluminum ions in solution were removed. Adding six methyl four amine buffer solution, the zinc ions were stripped back into the aqueous phase, added ammonium fluoride, thiourea masking residues, iron, aluminum, copper ions, with xylenol orange as the indicator, titration with EDTA standard titration solution. The determination method of zinc content in copper-steel composites was established, and the content of zinc in copper-steel composites was determined by this method. The results show that the accuracy and precision of this method are high, among which RSD is 0.45%-1.85%, and the recoveries of zinc are 96.0%-103.5%.

Key words: copper-steel composite material; zinc; extraction

~~~~~  
(上接第 134 页)

## The analysis of microhardness testing of bonding force of NiTi SMA thin films and PZT substrate

HE Xuankun, WANG Jingang

*Center of Material Characterization of No. 46 research institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China*

**Abstract:** The NiTi SMA thin films were deposited on the surface of lead zirconate titanate ceramics (PZT) by magnetron sputtering, and the bonding properties between the films and PZT were analyzed by microhardness test. The results show that the bonding force of NiTi SMA film to PZT matrix is decreased with the increase of the width of the deposited film. The NiTi SMA film with film width  $L < 3$  mm has a film-bound capacity of  $351 \text{ N/mm}^2$ , which is 2 times higher than film width  $L \geq 3$  mm.

**Key words:** microhardness; NiTi SMA thin film; PZT substrate; bonding force