

前 言

本标准是参照苏联标准 ГOCT19347—84《硫酸铜技术条件》和根据冶炼行业的特点制订的。由于冶炼行业生产的硫酸铜是从铜电解溶液中回收的,其成分波动较大,含酸量高,故在本标准中将产品分为三个品级,并确定了三个相应的技术指标。为了满足用户的特殊要求,在标准中还制订出第 4.3 条。

在硫酸铜的测定中为使反应进行完全,加入了硫氰酸盐。游离酸的测定采用静态下测定 pH 值进行换算的方法,克服了酸碱滴定法终点不明显的缺点。

本标准包括以下内容:

第 1 章: 范围

第 2 章: 引用标准

第 3 章: 产品分类

第 4 章: 要求

第 5 章: 试验方法

第 6 章: 检验规则

第 7 章: 包装、标志、运输、贮存和质量证明书

本标准中附录 A、附录 B、附录 C 是标准的附录。

本标准由中国有色金属工业总公司标准计量研究所提出。

本标准由上海冶炼厂负责起草。

本标准由上海冶炼厂起草。

本标准主要起草人: 曾云华、俞文莲、金振龙、仲菊芬、芦如琼。

中华人民共和国行业标准

YS/T 94--1996

硫酸铜(冶炼副产品)

1 范围

本标准规定了硫酸铜的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输和贮存。

本标准适用于用铜电解溶液及其他铜料生产的结晶硫酸铜。

分子式: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

相对分子质量: 249.68(1989年国际相对原子质量)。

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。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1467—78 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB 8170—87 数字修约规则

3 产品分类

按化学成分硫酸铜分为零级、一级和二级。

4 要求

4.1 外观

产品为蓝色或蓝绿色晶体,无可见的外来夹杂物。

4.2 硫酸铜产品的各项技术指标应符合表1规定:

表1 硫酸铜技术指标

%(m/m)

指标名称	品级		
	零级	一级	二级
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)含量 不小于	98.0	96.0	93.0
水不溶物含量 不大于	0.1	0.2	0.3
游离酸含量 不大于	0.1	0.2	0.3

4.3 如用户对产品中砷、铅等杂质含量有特殊要求,供需双方可协商确定。

5 试验方法

5.1 物理外观的检验

硫酸铜的外观用目测法检验。

5.2 硫酸铜的仲裁化学分析方法按附录A、附录B、附录C(标准的附录)规定的方法进行。

中国有色金属工业总公司1996-04-01批准

1997-05-01实施

6 检验规则

6.1 组批

产品以每班产量为一批,批量不大于 5t。

6.2 仲裁取样方法

6.2.1 抽样袋数应不小于每批总袋数的 5%,小批量时不得少于 5 袋,批量不足 5 袋时应全数抽样。

6.2.2 用样扦从袋口的一侧斜插至袋底抽取样品。

6.2.3 所取得的样品(自然结晶产品需碾碎)必须充分混匀,用四分法缩分至试样量不少于 300 g,盛于清洁干燥的磨口瓶内送化验分析。

6.3 检查和验收

6.3.1 产品由生产厂技术监督部门进行检验,保证产品质量符合本标准,出厂的产品应填写质量证明书。

6.3.2 用户有权对收到的产品进行核验,若核验结果不符合本标准时,用户在收到产品之日起,一个月内向供方提出,供需双方协商解决。如需仲裁,仲裁取样在需方由供需双方共同进行,仲裁分析结果为最终分析结果。

7 包装、标志、运输、贮存和质量证明书

7.1 包装、标志

7.1.1 产品用内衬塑料的编织袋包装。每袋净重 25 kg 或 50 kg。

7.1.2 袋上应有明显标志、注明:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称;
- c) 品级;
- d) 批号;
- e) 净重;
- f) 生产日期;
- g) 本标准编号。

7.2 运输和贮存

贮运时严防潮湿和日晒,不得与食物、种子、饲料混放。

7.3 质量证明书

出厂产品应附有质量证明书,其内容包括:

- a) 生产厂名称和厂址;
- b) 产品名称;
- c) 品级;
- d) 批号;
- e) 净重;
- f) 出厂日期;
- g) 分析检验结果和检验部门印记;
- h) 本标准编号。

附录 A
(标准的附录)
硫酸铜量的测定

A1 方法提要

试料用热水溶解。三价砷、锑用饱和溴水氧化,在微酸性条件下,以氟化氢铵掩蔽铁。加入适量的碘化钾与二价铜作用,定量地析出碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,为保证反应完全,在临近终点时加入硫氰酸盐,以消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积计算硫酸铜的含量。

A2 试剂

A2.1 碘化钾。

A2.2 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。A2.3 冰乙酸($\rho=1.0$ g/mL)。

A2.4 溴水饱和溶液。

A2.5 氢氧化铵($\rho=0.90$ g/mL)。

A2.6 氟化氢铵饱和溶液。

A2.7 硫氰酸钠溶液,100 g/L。

A2.8 乙酸铅溶液,(40 g/L)用少量冰乙酸酸化。

A2.9 淀粉溶液,5 g/L。

A2.10 硫代硫酸钠标准滴定溶液(约 0.1 mol/L)

A2.10.1 配制:称取 25.0 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),置于 400 mL 烧杯中,加入 0.1 g 无水碳酸钠,用经煮沸冷却后的蒸馏水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。数日后标定。

A2.10.2 标定:称取 0.300 0 g 已知品位的金属铜($\geq 99.95\%$)三份,分别置于 500 mL 锥形烧杯中,加入 5~10 mL 硝酸(7 mol/L),盖上表皿,待剧烈反应停止后置于低温处加热溶解完全,加入 2~3 mL 饱和溴水溶液(A2.4),继续于低温处加热蒸至体积为 1~2 mL,取下,稍冷,以水洗涤表皿及杯壁,加水至约 50 mL,冷却。以下按 A3.3.3 条进行。

按公式(A1)计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度。

$$c = \frac{e \cdot m_1}{V_3 \times 0.06355} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

e ——金属铜品位, %;

m_1 ——称取金属铜的质量, g;

V_3 ——滴定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

0.063 55——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=1.000$ mol/L] 相当的以克表示铜的质量。

标定后,三份溶液浓度的极差值不大于 2×10^{-4} mol/L 时,取其算术平均值,否则应重新标定。

A3 分析步骤**A3.1 试料**

称取 12.00 g 试样,精确至 0.01 g。

A3.2 测量次数

独立进行两次测定,取其平均值。

A3.3 测定

A3.3.1 将试料置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 热水,搅拌溶解完全,加入 3~4 滴硫酸(A2.2),冷却。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

A3.3.2 移取 50.0 mL 试液于 500 mL 锥形烧杯中,加入 2~3 mL 溴水饱和溶液(A2.4),加热并蒸发至体积为 5~10 mL,取下,稍冷,用水清洗杯壁并稀释至体积约 50 mL。

A3.3.3 用氢氧化铵(A2.5)中和至氢氧化铜沉淀恰出现,沿杯壁加入 2~3 mL 冰乙酸(A2.3)、2~3 mL 氯化铵饱和溶液(A2.6),混匀。加入 3 g 碘化钾(A2.1),混匀,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(A2.10)滴定,当溶液呈淡黄色时加入 5 mL 淀粉溶液(A2.9),继续滴定至溶液呈淡紫色,沿杯壁加入 10 mL 硫氰酸钠溶液(A2.7),混匀,继续滴定至溶液呈淡紫色,加入 1~2 滴乙酸铅溶液(A2.8),继续滴定至溶液呈淡黄色即为终点。

A4 分析结果的计算

按公式(A2)计算硫酸铜的百分含量,%(*m/m*)。

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 0.2497 \times 10^{-3}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式中: V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

V_2 ——滴定试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

0.2497——与 1.000 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液

[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)的质量;

m_0 ——试料量, g。

A5 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于 0.6%。

附录 B

(标准的附录)

水不溶物量的测定

B1 方法提要

用热水溶解试料,加入少量硫酸,防止铜盐水解,以重量法测定其水不溶物量。

B2 试剂及器皿

B2.1 硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)。

B2.2 3#玻璃砂芯坩埚 30 mL。

B2.3 烘箱。

B3 分析步骤

B3.1 试料

称取 10.00 g 试样,精确到 0.01 g。

B3.2 测量次数

独立进行两次测定,取其平均值。

B3.3 测定

B3.3.1 将试料置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 沸水、3~4 滴硫酸(B2.1),搅拌溶解完全,于已恒重的 3[#]玻璃砂芯坩埚(B2.2)抽滤,以热水洗涤滤渣 5~6 次。

B3.3.2 将滤渣连同坩埚一起置于 105~110℃ 的烘箱中烘 2 h 后,称量至恒重(两次称重重量差不大于 0.000 3 g)。

B4 分析结果的计算

按公式(B1)计算水不溶物的百分含量,%(m/m)。

$$\text{水不溶物} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(B1)$$

式中: m_1 ——坩埚与滤渣的质量, g;

m_2 ——坩埚质量, g;

m_0 ——试料量, g。

附 录 C

(标准的附录)

游离硫酸量的测定

C1 方法提要

以精密 pH 计测定硫酸铜水溶液的 pH 值,以 pH 值计算游离硫酸的含量。

C2 试剂及仪器

C2.1 酒石酸氢钾饱和溶液。

C2.2 邻苯二甲酸氢钾溶液 0.05 mol/L。

C2.3 草酸三氢钾溶液 0.05 mol/L。

C2.4 精密 pH 计 精度 0.01。

C2.5 231 型玻璃电极。

C2.6 232 型饱和甘汞电极。

C3 分析步骤

C3.1 试料

称取 2.000 g 试样,精确至 0.001 g。

C3.2 测量次数

独立进行两次测定,取其平均值。

C3.3 测定

C3.3.1 将试料置于 250 mL 烧杯中,加入 80 mL 沸水,搅拌溶解完全,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

C3.3.2 将精密 pH 计(C2.4)开机稳定 20 min,并检查饱和甘汞电极(C2.6)是否饱和,是否有气泡。调正 pH 计零点及温度旋钮,待仪器工作正常后用酒石酸氢钾饱和溶液(C2.1)及邻苯二甲酸氢钾(C2.2)或草酸三氢钾溶液(C2.3)调整 pH 计(C2.4)斜率和定位,稳定后取出电极,用蒸馏水冲洗电极并用滤纸吸干水滴,然后测定溶液 pH 值。

C3.3.3 测定完毕应再用标准溶液核实 pH 计(C2.4)是否真正稳定,否则重新操作。

C4 分析结果的计算

按公式(C1)、(C2)计算游离硫酸的百分含量,%(*m/m*)。

$$[\text{H}^+] = 10^{-[\text{pH}]} \quad \dots\dots\dots(\text{C1})$$

$$\text{游离硫酸} = \frac{[\text{H}^+] \cdot V \times 49 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{C2})$$

式中: $[\text{H}^+]$ ——根据溶液 pH 值求得的氢离子浓度, mol/L;

V——试液总体积, mL;

49——与 1.00 mol(H^+)相当的以克表示的硫酸的质量;

m——试料量, g。