

制定《工业二水合氯化铜》化工行业标准编制说明（征求意见稿）

1 工作简况

1.1 任务来源

根据国家工业和信息化部文件“工信厅科函[2020]114号文《关于印发2020年第一批行业标准制修订计划的通知》”的要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分会将于2021年完成《工业二水合氯化铜》化工行业标准的制定工作，计划编号为2020-0110T-HG，本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会归口。本标准主要起草单位：。

1.2 标准简要编制过程

1.2.1 标准调研阶段

全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到上级部门下达的制定《工业二水合氯化铜》化工行业标准的计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向产品生产、使用单位发函，对工业二水合氯化铜的生产和使用情况进行调查，并广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

1.2.2 标准工作方案会阶段

2021年2月5日，召开线上腾讯会议方案会。会上与会代表经过讨论确定工业二水合氯化铜的指标，并确定了相应的试验方法等内容。根据讨论结果，制标工作小组提出了工作方案及工作进度。根据不同厂家的产品质量情况及汇总的试验数据，标准起草小组协商确定了标准要求和相应试验方法。会后各生产企业分别进行试验工作。2021年4月21日在杭州市召开标准讨论会，会上对方案会确定的指标和方法又进行了细致的讨论，会后由中海油天津化工研究设计院提出标准征求意见稿及编制说明。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

各生产企业：负责国内外相关标准、技术资料的查阅及研究。参加标准制定各阶段召开的工作会议，承担标准制定过程中质量数据、试验数据的累积和试验工作，参与标准各阶段相关文件起草编写工作。

全国化学标准化技术委员会无机化工分会主要承担的工作：负责国内外相关标准、技术资料的查阅及研究。负责召开标准制定各阶段召开的工作会议，负责制定标准各阶段相关文件起草编写工作（包括标准草案、编制说明及上报材料等）。

2 目的意义

本项目符合工信部、科技部、商务部、市场监管总局四部门联合发布的“《原材料工业质量提升三年行动方案（2018—2020年）》”的通知中“第一章...提高产品的可靠性、稳定性、一致性水平，.....带动原材料工业质量品牌整体提升”的要求。

工业二水合氯化铜（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）为斜方双锥体结晶，在空气中易潮解，在干燥空气中风化，在70至200℃时失去水分，易溶于水、乙醇和甲醇，略溶于丙酮和乙酸乙酯，微溶于乙醚，其水溶液对石蕊呈酸性，0.2mol/L水溶液的pH为3.6，相对密度2.54，100℃时失去结晶水，有刺激性；其应用领域十分广泛，是非常重要的铜盐，用于媒染剂、氧化剂、木材防腐剂、净水消毒剂、催化剂、照相业、净水消毒剂，也用于石油馏分的脱臭、脱硫和纯化剂、隐显墨水的制备等。近年来还被用作纳米材料的原料，以二水合氯化铜作为铜源，采用湿化学法制备纳米铜线，纳米铜线在催化、光电器件、传感器等领域具有优异的特性，同时还可以代替氧化铟锡，大大降低制造显示屏、触摸屏、发光二极管、太阳能电池与电子器件的成本。原料二水合氯化铜的质量可靠性、稳定性对后续产品的质量起到决定性作用。

工业二水合氯化铜生产方法主要是先制备氯化铜溶液，再经过加热浓缩，冷却结晶生成二水合氯化铜。

其中制备氯化铜溶液有两种方法，其中一种方法将铜盐产品（碱式氯化铜、氢氧化铜、氧化铜）和盐酸反应得到氯化铜溶液。另一种方法将海绵铜、铜米、杂铜在氧化剂（双氧水等）的作用下和盐酸反应得到氯化铜溶液。目前我国工业二水合氯化铜的生产规模大概在每年 2 万吨左右，但一直没有工业级产品标准，为了规范行业行为，促进工业二水合氯化铜应用技术的发展进步，使产品不断满足国内外市场需求，急需制定《工业二水合氯化铜》化工行业标准，来统一和规范市场，合理而有效的指导企业生产和销售。

3 产品概况

3.1 产品名称：工业二水合氯化铜 英文名：Copper chloride dihydrate for industrial use

3.2 分子式： $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相对分子质量：170.48（按 2018 年国际相对原子质量）

3.3 产品性质

工业二水合氯化铜为蓝绿色结晶或粉末，相对密度 2.54。在潮湿空气中易潮解，在干燥空气中易风化。易溶于水，溶于醇和氨水、丙酮。其水溶液呈弱酸性。加热至 100℃ 失去 2 个结晶水。从氯化铜水溶液生成结晶时，在 26℃ ~42℃ 得到二水物，在 15℃ 以下得到四水物，在 15℃~25.7℃ 得到三水物，在 42℃ 以上得到一水物，在 100℃ 得到无水物。

氯化铜在水溶液中电离出大量的铜离子和氯离子。通常，铜离子 Cu^{2+} 在水溶液中实际上是以水合离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的形式存在的，水合铜离子呈蓝色，所以我们常见的铜盐溶液大多呈蓝色。而在氯化铜的溶液中，不仅有水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，还有氯离子 Cl^- 与铜离子结合形成的四氯合铜络离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ，该离子的颜色为黄色。根据光学原理我们知道，蓝色和黄色的混合色为绿色，这就是为什么常见的一般浓度的氯化铜溶液呈绿色的原因。如果向氯化铜溶液中加水，则溶液中氯离子浓度变小，水合铜离子相对增多，溶液主要呈现水合铜离子的颜色（蓝色）。所以见到的氯化铜稀溶液一般呈蓝色。

3.4 产品用途

可用作有机化学反应催化剂；电镀工业用作电镀槽增加铜离子添加剂；用作玻璃、陶瓷着色剂；石油工业脱臭、脱硫和纯化剂；印染的媒染剂和染料着色剂；用于金属冶炼，照相制版作腐蚀剂，木材防腐；用作杀虫剂、净水消毒剂、鱼饲料的添加剂。

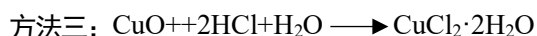
3.5 生产工艺



首先由含铜蚀刻废液生产结晶碱式氯化铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ， $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 再与盐酸中和浓缩结晶后制得二水合氯化铜。目前了解到的国内生产企业大多用此法生产。



氢氧化铜和盐酸反应后，再浓缩结晶而得成品。



氧化铜和盐酸反应后，再浓缩结晶而得成品。它的主要原料是有一定纯度要求的氧化铜，因此生产成本高，且效率低下。

方法四： $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

海绵铜、铜米、杂铜在氧化剂（双氧水等）的作用下和盐酸反应得到氯化铜溶液。

3.6 生产厂、产量

目前国内生产工业二水合氯化铜的厂家主要有：

深圳市环保科技集团有限公司 10000 吨/年

东江环保股份有限公司子公司嘉兴德达资源循环利用有限公司 5000 吨/年

阮氏化工（常熟）有限公司 5000 吨/年

4 制标原则

- 4.1 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 4.2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4.4 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

5 国内外标准概况

到目前为止，未收集到工业二水合氯化铜相关的国内外标准。

6 修标依据

- 6.1 生产企业实际生产情况；
- 6.2 用户要求；
- 6.3 生产厂家质量月报（见附表 1）；
- 6.4 生产厂家试验累积数据（见附表 2）。

7 制标设想

7.1 警告

根据 GB 12268—2012 第 6 章的规定，属第 8 类腐蚀性物质，本次制定在标准正文之前增加警示语。

7.2 范围

本次制定，标准范围为：

本文件规定了工业二水合氯化铜的要求、检验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本文件适用于工业二水合氯化铜。

注：该产品主要用于催化剂、蚀刻剂、媒染剂、氧化剂、木材防腐剂、消毒剂和化工原料，也用于石油馏分的脱臭和脱硫、隐显墨水的制备等。

7.3 等级

根据产品质量的不同，划分为一等品和合格品。

7.4 产品指标

外观：蓝绿色晶体或粉末。

由于以蚀刻废液为原料生产，为了控制原料纯度，设置了硫、镍、铁、锌、砷杂质指标含量。

指标要求见表 1。

表 1 指标要求

项 目	一等品	合格品
二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $w/\%$	≥ 98.0	96.0
水不溶物 $w/\%$	≤ 0.01	0.02
硫 (以 SO_4 计) $w/\%$	≤ 0.01	0.03
镍 (Ni) $w/\%$	≤ 0.005	0.01
铁 (Fe) $w/\%$	≤ 0.005	0.01
锌 (Zn) $w/\%$	≤ 0.005	0.01
砷 (As) $w/\%$	≤ 0.001	0.002

7.5 试验方法的确定

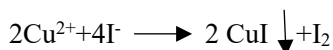
本次制定标准各项的试验方法见表 2:

表 2 试验方法

项目	本次制标
二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $w/\%$	间接碘量法: (36%乙酸、氟化钠掩蔽 Fe^{3+})
水不溶物 $w/\%$	重量法
硫 (以 SO_4 计) $w/\%$	ICP 法
镍 (Ni) $w/\%$	原子吸收和 ICP 并列, 原子吸收为仲裁法
铁 (Fe) $w/\%$	原子吸收和 ICP 并列, 原子吸收为仲裁法
锌 (Zn) $w/\%$	原子吸收和 ICP 并列, 原子吸收为仲裁法
砷 (As) $w/\%$	原子荧光和 ICP 并列, 原子荧光为仲裁法

7.5.1 二水合氯化铜含量测定

采用间接碘量法, 是利用 I^- 的还原作用 (通常使用 KI) 与氧化性物质反应生成游离的碘, 再用还原剂 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的标准溶液滴定从而测出氧化性物质含量。判断碘量法的终点, 常用淀粉为指示剂, 间接碘量法的终点是从蓝色变无色。淀粉溶液应在滴定近终点时加入, 如果过早地加入, 淀粉会吸附较多的 I_2 , 使滴定结果产生误差。



查阅到相关标准 GB/T 15901—1995《化学试剂 二水合氯化铜》中二水合氯化铜的测定中使用硫酸溶液 (20%) 作为介质, 没有加硫氰酸钾和氟化钠。本次制标将测定介质改为 36% 乙酸, 并加入了 KSCN 和 NaF , 理由如下。

加乙酸的目的: 酸度过高, I^- 会被空气氧化为 I_2 (Cu^{2+} 催化此反应), 使结果偏高, 乙酸为弱酸介质, 比硫酸作为介质合适。

加硫氰酸钾的目的: 由于 CuI 沉淀表面吸附少量的 I_2 使测定结果偏低, 因此常在近终点时, 加入 KSCN 溶液, 使 CuI 转化为溶度积更小的, 很少吸附 I_2 的 CuSCN 沉淀。



使 CuI 沉淀吸附的 I_2 被释放出来, 可继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定到终点。 KSCN 应在接近终点时加入, 否则 SCN^- 会还原大量存在的 I_2 , 使测定结果偏低。

加氟化钠的目的: Fe^{3+} 能氧化 I^- , 对测定有干扰, 可加入 NaF 掩蔽, 形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 。

7.5.2 水不溶物含量测定

采用重量法，试样溶于水后，经过滤、洗涤、干燥后，烘干至质量恒定，根据烘干后残留物的量，确定水不溶物的含量。

7.5.3 硫含量的测定

由于二水合硫酸铜溶液本身有颜色，通过目视比浊法测定，浑浊程度差别不大，肉眼不容易区分。用分光光度法试验发现采用玻璃砂坩埚（滤板孔径 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ ）过滤制备无硫酸根二水合氯化铜溶液时，滤液中仍含有浊度，标准曲线最高浓度点曲线下弯比较严重。用重量法进行测定测定步骤繁琐，称样量小的情况下称量过程重复性误差造成的波动超过方法所需要的测量限度要求。因此本次制标采用电感耦合等离子体发射光谱法，测定前，需要用氩气吹扫检测器 60 min，测定结果是硫的总量，包含溶解到溶液中的全部形态的硫：如硫酸根、亚硫酸根、硫离子、硫代硫酸根离子、单质硫，因此将指标名称定为硫（以 SO_4 计）。

7.5.4 镍、铁、锌含量的测定

采用原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法进行测定，原子吸收分光光度法为仲裁法。其中原子吸收分光光度法采用标准加入法，此法是一种用于消除基体干扰的测定方法。

7.5.5 砷含量的测定

由于银盐法操作繁琐，并且要用到氯仿，是致癌物，因此本次制标采用原子荧光法和电感耦合等离子体发射光谱法进行测定，原子荧光法为仲裁法。这两种方法简便快捷，是企业一直使用的方法。

7.5.6 其他

关于没有设定二水氯化铜游离水和结晶水总量指标原因如下：

1.二水氯化铜新鲜样品具有轻微刺激性气味，残留一定量盐酸，通过干燥重量法测定水分也包含了挥发性酸气在内，所以无法获得确切的游离水分，而且结晶水的稳定性数据也没有实验验证，游离水分测定过程中也有可能失去结晶水。

2.二水氯化铜溶于甲醇、丙酮等有机溶剂，使用卡尔费休测定水分，测得结果可能也是游离水和结晶水总量。

3.考虑物质总量归一 100%问题，水分与酸度应考虑，但是该两项检测指标用户不关注，因此标准中没有设这些指标。

8 有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

9 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。征求意见稿在网上公开征求意见，意见的处理见《标准征求意见汇总处理表》。

10 标准性质的建议说明

本标准为您推荐性标准。

11 贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快发布实施本标准。建议标准实施后组织标准宣贯，使相关单位了解标准内容，促进标准顺利实施。

12 废止现行有关标准的建议

本标准为首创制定。无废止现行有关标准的建议。

13 标准水平分析

本文件根据目前国内产品生产和使用的实际情况制定。标准指标根据用户的要求设置，分析方法均采用通用、经典、常用的分析方法，可操作性强。综合分析，本文件达到国内先进水平。

附件 1：《工业二水合氯化铜》试验报告

试验单位：深圳市艾科尔特检测有限公司

所属部门：检测部

试验时间：2021.4.19-2021.5.11

日期：2021 年 5 月 11 日

3月按照工作组讨论稿进行试验：

一、二水合氯化铜含量的测定

两种方法对比试验数据：

测定次数	检测数据（%）			
	方法一（硫酸介质）		方法二（乙酸介质）	
样品编号	1	2	1	2
1	96.93	96.70	96.85	96.84
2	96.83	96.74	96.84	96.86
3	97.01	96.72	96.97	96.72
4	96.89	96.78	96.89	96.79
5	96.88	96.71	96.82	96.88
6	96.85	96.69	96.86	96.81
7	96.91	96.74	96.91	96.88
8	96.90	96.68	96.83	96.81
平均值	96.90	96.72	96.87	96.82
SD(%)	0.05	0.03	0.05	0.05
RSD(%)	0.06%	0.03%	0.05%	0.06%

1. 方法一（硫酸介质）因未加入硫氰酸钾返色明显。



二、水不溶物

水不溶物同一样品八次平行试验

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	极差	均值	标准偏差	RSD
水不溶物%	0.002	0.005	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.003	0.0035	0.00112	32%

三、硫酸盐含量的测定

测定次数	方法一(目视比浊)	方法二（重量法）	方法三（光度法）	ICP 测硫换算 SO_4^{2-}
------	-----------	----------	----------	-----------------------------

样品编号	平行测定1	平行测定2	平行测定1	平行测定2	平行测定1	平行测定2	平行测定1	平行测定2
1	≤0.01	≤0.03	0.0025	0.0049	0.0078	0.0234	0.013	0.031
2	≤0.01	≤0.03	0.0025	0.0041	0.0079	0.023	0.012	0.030
3	≤0.01	≤0.03	0.0025	0.0041	0.0082	0.023	0.013	0.030
4	≤0.01	≤0.03	0.0017	0.0025	0.0081	0.0234	0.013	0.032
5	≤0.01	≤0.03	0.0025	0.0041	0.0081	0.0232	0.013	0.031
6	≤0.01	≤0.03	0.0008	0.0033	0.0082	0.0231	0.013	0.031
7	≤0.01	≤0.03	0.0033	0.0041	0.0078	0.0233	0.013	0.031
8	≤0.01	≤0.03	0.0025	0.0033	0.0077	0.0233	0.013	0.031
平均值	≤0.01	≤0.03	0.0023	0.0038	0.0080	0.0232	0.013	0.031
SD(%)	/	/	0.00068	0.00070	0.00019	0.00015	0.00041	0.00060
RSD(%)	/	/	30	18	2	0.7	3.2	1.9

1. 方法三（分光光度法）试验发现采用玻璃砂坩埚（滤板孔径5 μm~15μm）过滤制备无硫酸根二水合氯化铜溶液时，滤液中仍含有浊度（水作参比时吸光度0.1120）（按移取20mL计），改用0.45 μm滤膜抽滤试验后降为0.0187（按移取5mL计）。标准曲线最高浓度点曲线下弯比较严重，建议最高移取到4mL氯化物标准溶液（1 mL溶液含SO₄ 0.1 mg）置于50 mL容量瓶。

2. 方法二（重量法）称量过程重复性误差造成的波动超过方法所需要的测量限度要求，按称取5g试样计，前后重量差=5*0.01%*(233.34/96)=0.0012g，一般恒重的要求在0.0005g附近，并且存在两次称量过程，重复误差进一步加大。因称取试样量过小结果不可靠。

3. ICP测硫换算SO₄²⁻的方法，测定结果是硫的总量，包含有溶解到溶液中的全部形态的硫：如硫酸根、亚硫酸根、硫离子、硫代硫酸根离子、单质硫。

四、镍含量、铁含量、锌含量的测定

原子吸收法检测数据

测定次数	检测数据(mg/kg)					
	Ni (232.0nm)		Fe (248.3 nm)		Zn (213.9nm)	
样品编号	1	2	1	2	1	2
1	3.07	4.87	1.98	2.04	4.61	3.17
2	3.88	4.94	1.98	0.66	4.36	3.28
3	3.68	3.84	1.82	3.80	4.14	3.02
4	2.79	3.75	2.22	1.08	4.29	3.52
5	3.02	4.48	3.48	2.81	4.60	2.62
6	2.45	4.93	2.63	1.60	4.17	3.03
7	2.70	4.93	2.79	2.39	4.22	2.27

8	3.31	3.83	2.48	2.91	4.09	2.75
平均值	3.11	4.45	≤3	≤3	4.31	2.96
SD	0.46	0.52	0.51	0.97	0.19	0.37
RSD	15%	12%	21%	45%	4%	13%
检出限	≤2		≤3		≤1.0	

经查阅锌的火焰原子吸收测定溶液线性范围在0.1~0.5mg/L，见《原子吸收分光光度法分析手册第一册》（原子吸收分光光度计的原理及测量技术）下方截图。方法中最大移取6mL锌标使用液（1 mL溶液含锌0.05mg），定容至100mL后溶液浓度=0.05*6/0.1=3 mg/L，超出了锌的线性测试范围。实验将最高点加标后浓度控制在0.5mg/L以内。另外铁、镍元素建议将加标后浓度最高点控制在 2 mg/L以内。

44) 锌 (Zn)

标准物质和标准溶液的制备方法

参照第 2 册第 3 章标准溶液制备方法

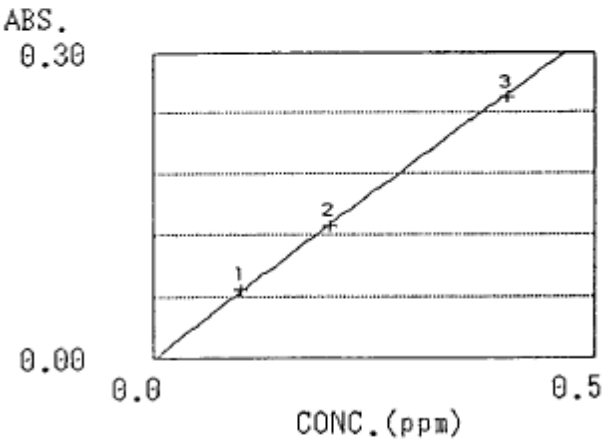
测定条件和校准曲线

- 测定条件

灯电流	； 8 mA/0 mA	； 10 mA/300 mA	燃烧器高度	； 7 mm
波长	； 213.9 nm	； 213.9 nm	燃烧器角度	； 0 度
狭缝宽	； 0.5 nm	； 0.5 nm	燃气流量	； 2.0 l/min
点灯方式	； BGC-D ₂	； BGC-SR	助燃气的类型	； 空气

- 校准曲线 BGC 氘灯方式

标准号	浓度 (ppm)	吸收 213.9nm
1	0.1000	0.0678
2	0.2000	0.1297
3	0.4000	0.2558



$[ABS]=K1*[C]+K0$
 $K0= 0.0000, K1= 0.6430$

ICP检测数据

测定次数	检测数据 (mg/kg)									
	Fe (238.20 4nm)	Fe (238.20 4nm)	Ni (231.60 4nm)	Ni (231.60 4nm)	Zn (206.20 0nm)	Zn (206.20 0nm)	As (188.98 nm)	As (188.98 nm)	S (181.97 2m)	S (181.9 72m)

样品编号	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	2.03	1.24	3.23	3.59	3.55	1.89	<5	<5	42.4	103
2	2.00	1.22	3.32	3.24	3.50	2.07	<5	<5	40.8	101
3	2.21	1.32	3.32	3.26	3.78	1.77	<5	<5	44.3	99
4	2.26	1.30	3.42	3.22	3.81	1.97	<5	<5	42.2	105
5	1.89	1.09	3.00	3.22	3.78	1.70	<5	<5	42.5	102
6	1.91	1.20	3.33	3.12	4.14	2.28	<5	<5	44.5	104
7	2.15	1.25	3.36	3.46	3.80	1.65	<5	<5	44.7	103
8	2.13	1.32	3.31	3.33	3.66	1.99	<5	<5	43.8	104
平均	2.07	1.24	3.28	3.31	3.75	1.92	<5	<5	43.1	103
SD	0.14	0.08	0.13	0.15	0.20	0.21	/	/	1.36	1.98
RSD(%)	6.6%	6.2%	3.8%	4.6%	5.3%	10.8%	/	/	3.2%	1.9%
一倍加标回收率(%)	103	103	103	102	104	104	97	101	100	98.5
两倍加标回收率(%)	100	99.9	100	98.8	101	99.5	104	104	102	97.5

问题：ICP测试镍波长选择231.604nm较221.647nm灵敏度优，且对二水氯化铜测试无光谱干扰。

五、砷含量的测定

结果单位：mg/kg

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	极差	均值	标准偏差	RSD	加标回收
样1 (SN0415)	0.23	0.25	0.22	0.23	0.25	0.27	0.25	0.26	0.05	0.25	0.02	6.9%	97.1%
样2 (BD0415)	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	/	<0.06	/	/	94.8%

六、补充实验（湿基含量、水分）

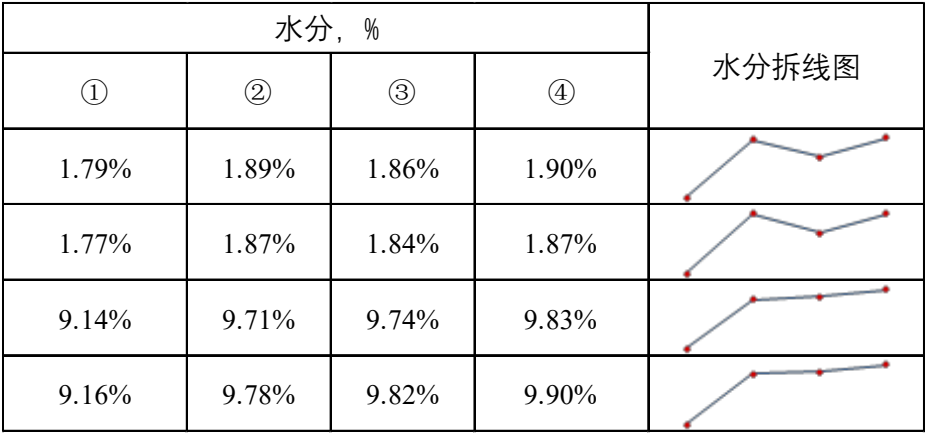
方法：称取5克试样，精确至0.0002g，置于称量瓶中，在真空干燥箱中干燥，50℃，真空度0.06MPa，干燥2个小时后称量，根据干燥前后的质量，计算水分含量。同时再测干燥前样品（湿基）二水合氯化铜主含量。

测定次数	检测数据 (%)			
	样品 1(SN0415)		样品 2(BD0415)	
样品编号	水分	二水合氯化铜含量	水分	二水合氯化铜含量
1	9.14	87.63	1.79	95.09
2	9.16	87.32	1.77	94.81

七、补充实验（水分稳定性验证）

称取5g试样，精确至0.0002g，置于称量瓶中，真空干燥，50℃，真空度0.06Mpa，分别干燥2小时、3小时、4小时、5小时后，置于干燥器中平衡20分钟称量，根据干燥前后的质量，计算水分含量。

样品编号	平行次数	干燥前, g			干燥后, g				水分, %			
		器皿重量	样品重量	器皿+样品重量	①	②	③	④	①	②	③	④
BD0415	1	63.7775	4.9994	68.7769	68.6872	68.6823	68.6838	68.6821	1.79%	1.89%	1.86%	1.90%
	2	66.0646	5.1812	71.2458	71.1542	71.149	71.1507	71.149	1.77%	1.87%	1.84%	1.87%
SN0415	1	64.6814	5.2511	69.9325	69.4527	69.4225	69.4209	69.4162	9.14%	9.71%	9.74%	9.83%
	2	60.3729	5.0878	65.4607	64.9948	64.963	64.9613	64.9568	9.16%	9.78%	9.82%	9.90%



附：相关样品处理信息



样1 (SN0415)



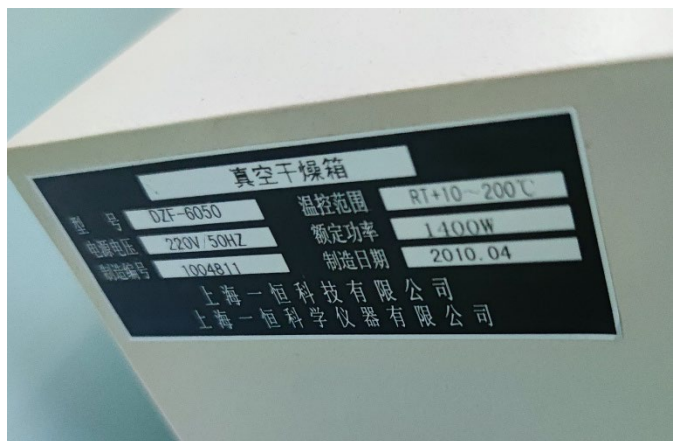
样2 (BD0415)



真空干燥前 (新绿色)



真空干燥后 (团块, 局部泛黄, 底部衬纸出现黄斑)





真空干燥温度（50℃）、压力（0.058Mpa）

真空干燥箱设备

附件 2：东江环保检测数据

一、二水合氯化铜含量的测定（不同批次 8 个样品）

两种方法对比试验数据：

测定次数	检测数据（%）			
	方法一（碘量法）		方法二（屏蔽铁的碘量法）	
样品编号	平行样 1	平行样 2	平行样 1	平行样 2
1	97.53	97.53	97.63	97.45
2	97.40	97.29	97.31	97.21
3	97.69	97.59	97.65	97.76
4	97.20	97.38	97.33	97.23
5	97.59	97.52	97.09	97.13
6	97.54	97.57	97.24	97.15
7	97.67	97.81	97.06	96.97
8	98.05	97.90	97.52	97.49

结论：方法一中滴定未加入硫氢酸钾，滴定终点后，30秒后变色。

二、水不溶物

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
水不溶物%	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注：水不溶物<0.005%。

三、硫酸盐含量的测定（不同批次8个样品）

	方法一（比浊法）		方法二（重量法）		方法三	
样品编号	平行测定 1	平行测定 2	平行测定 1	平行测定 2	平行测定 1	平行测定 2
1	ND	ND	ND	ND	/	/
2	ND	ND	ND	ND	/	/
3	ND	ND	ND	ND	/	/
4	ND	ND	ND	ND	/	/
5	ND	ND	ND	ND	/	/
6	ND	ND	ND	ND	/	/
7	ND	ND	ND	ND	/	/
8	ND	ND	ND	ND	/	/

注：硫酸盐<0.005%。

结论：实验室因缺少分光光度计，因此只验证前两种方法。方法一比浊法按标准配置的三等品比色管，浑浊外观差别不大（肉眼难区分），且测定溶液均不产生浑浊；方法二重量法按标准检测为未检出。

四、镍含量、铁含量、锌含量的测定（不同批次8个样品）

原子吸收法检测数据

测定次数	检测数据（mg/kg）								
	Ni（352.5nm）（232.0）			Fe（248.3 nm）			Zn（213.9nm）		
样品编号	平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 1	平行样 2	平行样 3
1	39.0	39.3	35	36.9	35.8	37	4.71	4.64	8
2	36.3	37.0	40	30.6	30.1	39	4.54	4.61	13
3	40.2	39.2	36	29.6	29.9	32	4.53	4.11	15
4	39.4	38.8	36	26.7	27.2	33	4.34	4.13	5
5	49.7	49.2	54	25.0	23.7	38	4.83	4.92	1
6	51.8	51.7	55	26.8	25.6	38	4.77	4.69	1
7	50.1	50.5	47	20.7	19.0	24	4.70	4.81	<1
8	33.3	32.5	45	15.5	16.1	32	3.73	3.77	1

结论：

(1) 原子吸收法采用标准曲线法对镍、铁、锌进行测量。

(2) 平行样1和2为按标准中样品方式进行前处理，溶液摇匀静置后有微量絮状沉淀，铁含量测试过程中摇匀前后测试值分别为10ppm左右和30ppm左右。

(3) 平行样3为样品溶解过程中加入酸处理，溶液摇匀静置后澄清。

ICP检测数据（不同批次8个样品）

测定次数	检测数据（mg/kg）					
	Ni（221.647nm） （231.604）		Fe（238.204 nm）		Zn（206.200nm）	
样品编号	1	2	1	2	1	2
1	43.1	43.9	66.2	57.8	ND	ND
2	42.0	41.8	36.7	36.4	ND	ND
3	44.2	43.1	41.0	37.0	ND	ND
4	42.8	41.0	35.2	34.1	ND	ND
5	53.6	53.7	32.2	33.1	ND	ND
6	54.4	55.8	35.8	33.8	ND	ND
7	53.8	53.0	25.9	25.9	ND	ND
8	36.9	38.3	24.7	29.7	ND	ND

结论：氯化铜中铜浓度较高，对其它（锌）元素测定有影响。

五、砷含量的测定（mg/kg）（不同批次8个样品）

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
原子荧光法	0.09	0.08	0.06	0.08	0.11	0.12	0.1	0.03
银盐法	8	13	15	5	1	1	<1	1

结论：检测方法不一致，检测数据有差异。

附件 3：企业一质量月报

指标 批次	二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w / %	水不溶物w / %	硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计) w / %	镍 (Ni) w / %	铁 (Fe) w / %	锌 (Zn) w / %	砷 (As) w / %
1	97.38	0.0097	<0.0084	0.0035	0.0037	0.0004	0.0008
2	96.59	0.0029	<0.0084	0.0040	0.0039	0.0004	0.0013
3	97.51	0.0037	<0.0084	0.0036	0.0032	0.0004	0.0015
4	96.65	0.0118	<0.0084	0.0036	0.0033	0.0005	0.0005
5	96.75	0.0063	<0.0084	0.0054	0.0038	0.0005	0.0001
6	97.02	0.0087	<0.0084	0.0055	0.0038	0.0006	0.0001
7	97.27	0.0160	<0.0084	0.0047	0.0024	0.0006	<0.0001
8	97.09	0.0091	<0.0084	0.0045	0.0032	0.0005	0.0001

附件 4：企业二累积试验数据

指标 批次	二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w / %	水不溶物w / %	硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计) w / %	镍 (Ni) w / %	铁 (Fe) w / %	锌 (Zn) w / %	砷 (As) w / %
1	96.3	0.013	<0.03	0.0025	0.0042	0.0026	0.0016
2	96.2	0.012	<0.03	0.002	0.0046	0.0027	0.0015
3	96.5	0.013	<0.03	0.003	0.0028	0.0019	0.0018
4	96.3	0.015	<0.03	0.0025	0.0035	0.0021	0.0017
5	96.1	0.014	<0.03	0.0022	0.0044	0.0027	0.0016
6	96.4	0.016	<0.03	0.0018	0.005	0.0025	0.0019
7	96.8	0.011	<0.03	0.0023	0.0042	0.0016	0.0015
8	96.2	0.012	<0.03	0.0025	0.0038	0.0018	0.0012
9	96.7	0.011	<0.03	0.0024	0.0018	0.0022	0.0017
10	96.3	0.013	<0.03	0.0028	0.0024	0.0028	0.0014