复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜

组分的测定 氧化还原滴定法和差减法

（征求意见稿）

有研粉末新材料（合肥）有限公司

2024年05月

**目录**

[一、工作简况 1](#_Toc3937)

[（一） 任务来源 1](#_Toc8995)

[（二）试验方法概况和立项目的 1](#_Toc29580)

[（三）主要参加单位和工作组成员及其工作 3](#_Toc629)

[（四）主要工作过程 4](#_Toc11201)

[二、标准编制原则 7](#_Toc27255)

[三、标准内容的确定依据及主要试验和验证情况分析 7](#_Toc2168)

[（一）条件试验结果与讨论 7](#_Toc16955)

[四、 标准中涉及的专利情况 18](#_Toc13068)

[五、 标准预期达到的社会效益等情况 18](#_Toc14844)

[（一）标准编写的目的和意义 18](#_Toc15856)

[（二） 标准预期的作用和效益 19](#_Toc14587)

[六、 采用国际标准和国外先进标准的情况 19](#_Toc32658)

[七、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况 19](#_Toc24409)

[八、 重大分歧意见的处理经过和依据 19](#_Toc21841)

[九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议 19](#_Toc25519)

[十、 贯彻标准的要求和措施建议 19](#_Toc5942)

[十一、 废止现行有关标准的建议 19](#_Toc4719)

[十二、 其他应予说明的事项 20](#_Toc2632)

复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜

组分的测定 氧化还原滴定法和差减法

编制说明

# 一、工作简况

## （一） 任务来源

根据工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科〔2023〕18号）精神，行业标准《复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜组分的测定 氧化还原滴定法和差减法》制定项目属于2023年第二批有色金属行业标准制（修）订计划及行业标准外文版项目计划，由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，计划编号为2023-0406T-YS，项目计划完成时间为2024年。由有研粉末新材料（合肥）有限公司牵头起草。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

## （二）试验方法概况和立项目的

### 1.1 标准制定的必要性

1.1.1复合氧化铜粉主要应用于有机硅单体合成过程中。有机硅材料因兼具无机物的特性和有机物的功能于一身，如：耐腐蚀性、耐氧化稳定性、气体渗透性高、耐高低温性等，广泛应用于国防军工、航天航空、电子电器等国民经济的各个领域。作为化工新材料中发展最快的品种之一，有机硅也是国家重点发展的新材料；随着出口国外的深加工产品增多以及国内新能源汽车等行业需求的进一步扩大，有机硅行业也得到了迅速发展，成为高性能化工新材料领域中的重要支柱，同时也为相关工业领域的发展提供了材料基础和技术保证。因此，有机硅工业的发展水平在很大程度上，已经可以反映一个国家的工业化水平。在整个产业链中，甲基氯硅烷（简称MCS）的化学活性高，可深加工的潜能巨大，是制造有机硅材料的重要原料。在甲基氯硅烷的合成中，二甲基二氯硅烷（简称M2）作为价值最高，用量最大的有机硅单体，它的收率直接反映甲基氯硅烷的合成工艺水平；因此，其生产水平也成为了衡量整个行业技术发展的重要标志。

1.1.2复合氧化铜粉作为一种催化剂，是生产有机硅单体的核心关键材料。其中，由单质铜(Cu)、氧化亚铜(Cu2O)和氧化铜(CuO)组成的三价态铜基催化剂是目前国内外各有机硅单体公司生产甲基氯硅烷主要应用的催化剂。然而，三价态铜间各组分的比例由于生产厂家、生产工艺、比例需求的差异而产生不同。另一方面，由于国内至今没有相关的行业标准，各有机硅企业和下游用户对三价态铜基催化剂中三价态成分的测定方法也不尽相同，导致双方间结果与结论产生偏差，一定程度上影响了有机硅单体的稳定生产。目前，复合氧化铜粉的市场需求旺盛(大约在2万吨)；然而市场封闭，规范性很差，缺少统一的测试标准方法，这不利于上下游企业间的技术交流，也将影响到对三价态铜基催化剂成分结构一性能间“构效关系”的深入研究。因此，为了研制并生产出性能更优异的复合氧化铜粉，规范测试材料中三种组分，制定出复合氧化铜粉三组分的测定标准势在必行。

### 1.2 标准适用范围

本标准适用于复合铜基材料、复合氧化铜粉、有机硅甲基、苯基单体合成用铜基催化材料中三组分（即：铜一氧化亚铜一氧化铜，又称Cu-Cu2O-CuO）的测定。测定范围：铜（Cu）含量：0.1%-20%氧化亚铜（Cu2O）含量：40%-95%，氧化铜（CuO）含量：5%-45%。

### 1.3 标准制定的可行性

本项目规定了检测铜基催化材料的化学试剂、仪器要求、容器要求、检测方法及操作规程等。测试不需要采购专门的分析仪器设备，成本低廉；操作简单，普通人员既可以完成操作；结果误差较小，完全能够满足生产上对三元铜基催化剂的选择或者研发要求。有利于提升我国检测依据及检测水平，建立和完善三元铜基催化剂三元成分测定的检测标准体系。

### 1.4 拟要解决的主要问题

解决复合氧化铜粉三价态铜/铜氧化物测定无标准可执行，无检测依据。方法不统一，导致销售时常有争议。

### 1.5 国内外标准情况

有机硅是典型的资金、技术密集型行业，长期以来为少数外国公司所垄断。但自21世纪初以来，随着中国企业的崛起，市场格局逐步发生变化，中国企业在市场所占的比例快速提高，国外企业所占比例逐步下滑。尤其是近十年来，有机硅全球产能向中国国内转移趋势明显，我国已成为有机硅生产和消费大国。

目前，全球有机硅单体产能主要分布在中国、德国、美国、英国、日本、泰国和法国。主要企业为：陶氏化学公司（美国，前身为道康宁）、埃肯公司（法国/中国）、瓦克化学（德国）、合盛硅业（中国）、迈图（美国/韩国）、新安股份（中国）、信越化学工业株式会社（日本）、兴发集团（中国）、东岳硅材（中国）以及三友化工（中国）。截止至2021年6月底，全球有机硅甲基单体产能约617.6万吨/年，其中中国境内有机硅甲基单体产能约370.5万吨/年，占全球有机硅甲基单体产能的60%。

有机硅甲基单体合成工业生产的铜基催化剂经历了从电解铜粉、铜盐(CuCl2)、金属铜(Cu)、氧化亚铜(Cu2O)、氧化铜(CuO)到三价态复合氧化铜粉(Cu-Cu2O-CuO)的发展历程,如今主要是复合氧化铜粉铜基催化剂粉体材料。复合氧化铜粉的催化性能主要取决于三种铜组分的比例,又受到催化剂粒度以及形貌的影响。最具代表性的复合氧化铜粉是由美国的Smith Corona Marchant(SCM)公司在1962年开发的，通过对金属铜粉的可控氧化，得到的复合氧化铜粉粒径约为1-35μm，比表面积约为3-4m2/g。

国产铜基催化剂开发成功之前，国内的有机硅单体生产企业基本是采购美国SCM公司的铜基催化剂产品，后来逐步被国产铜基催化剂粉体材料替代。近年来，国内的有机硅单体企业基本已不再采购美国SCM公司的催化剂粉体产品，设在国内的分公司一元磁新型材料（苏州）有限公司经营状况也一般。目前，国内生产有机硅单体合成用铜基催化剂的企业主要有：湖南天心博力科技有限公司、昆山德泰新材料科技有限公司、苏州铜宝锐新材料有限公司、安徽旭晶粉体新材料科技有限公司、兰州蓝星清洗有限公司。

虽然，国内有少数单体公司通过碘量滴定法检测复合氧化铜粉催化剂样品中金属铜含量，却不能完全区分出不同价位铜的含量。而利用XRD、ICP和XPS等手段进行分析也都是定性检测，不能将各组分定量，且使用仪器检测，具有成本高且需要专业人员进行操作、维护等局限性。

迄今为止，国内没有查到复合氧化铜粉三价态铜/铜氧化物测定的有关标准，国外也没有查到相关的技术条件。

## （三）主要参加单位和工作组成员及其工作

### 3.1 起草单位和验证单位

表1 起草单位和验证单位

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 有研粉末新材料（合肥）有限公司 | 起草 |
| 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 3 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 一验单位 |
| 4 | 江西铜业股份有限公司 | 一验单位 |
| 5 | 唐山三友硅业有限责任公司 | 一验单位 |
| 6 | 有研粉末新材料股份有限公司 | 起草 |
| 7 | 金川集团股份有限公司 | 二验单位 |
| 8 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 二验单位 |
| 9 | 辽宁中科力勒检测技术股份有限公司 | 二验单位 |
| 10 | 中国检验认证集团广东黄埔有限公司 | 二验单位 |
| 11 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 二验单位 |
| 12 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 二验单位 |
| 13 | 江西江南新材料科技股份有限公司 | 二验单位 |

### 3.2 本文件主要起草人

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表2所示：

表2 各起草人及其工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 班丽卿、李伟英、张煦 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。 |
| 左鸿毅、唐华全、李云、姜文静、张香丽、强文志 | 参与标准试验一验的验证工作 |
| 温炜炜、王玮、黄淑玲、徐兵胜、梁承云、罗荣跟、刘娟 | 参与标准试验二验的验证工作 |

## （四）主要工作过程

### 4.1 预研阶段

2022年~2023年，起草单位对复合铜中氧化亚铜、铜和氧化铜的含量范围及有研集团内外各企业所用方法以电话和视频会议形式进行了全面调研，确定了含量范围，和初步方案，经过为期2年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

### 4.2 立项阶段

2023年6月有研粉末新材料（合肥）有限公司负责起草向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委全体委员会提交了标准《混合铅锌精矿化学分析方法 第8部分：复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜组分的测定 氧化还原滴定法和差减法》修订项目建议书、标准草案及标准立项可研报告等材料，全体委员会议论证结论为同意国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

### 4.3 起草阶段

2023年6月，根据全国有色金属标准化技术委员会《关于印发〈混合铅锌精矿化学分析方法 第8部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法〉等5项行业标准任务落实会会议纪要的通知》（有色标秘〔2023〕61号）要求，有色行业标准《复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜组分的测定 氧化还原滴定法和差减法》由有研粉末新材料（合肥）有限公司负责起草，由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江西铜业股份有限公司、唐山三友硅业有限责任公司、有研粉末新材料股份有限公司、金川集团股份有限公司、江西江南新材料科技股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国检验认证集团广东黄埔有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、辽宁中科力勒检测技术股份有限公司等12家单位参与起草修订。

2023年7月，有研粉末新材料（合肥）有限公司确定了《复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜组分的测定 氧化还原滴定法和差减法》标准编制小组，确定编制组成员，落实试验任务分工，确定标准编审原则。

2023年11月～2024年2月，设计试验方案，收集合适的试验统一样品，进行方法试验，形成试验报告和标准文本，随即将验证样品、试验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

2024年3~5月，完成部分试验报告。并将试验样品和试验报告寄给有关验证单位，进行方法的验证试验和讨论稿征求意见工作。

各验证单位在验证过程中提出的意见或建议如下：

1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司
2. 氧化亚铜-乙腈溶液的稳定性时间应重点试验。有资料显示，稳定性时间不超120s。初步结论也如此，将氧化亚铜-乙腈溶液定容后分取，越往后分取的溶液，滴定结果越低。
3. 抽滤后洗涤，不宜用水洗涤，氧化亚铜-乙腈溶液在水溶液中更不稳定，易歧化成单质铜和二价铜，导致亚铜结果不准确，单质铜也不准确。
4. 而Fe2+的稳定性时间较久一些，建议

（a）先氯化铁溶液溶解，滴定铜和亚铜总量。

（b）、用乙腈溶解亚铜，分离（乙腈-盐酸溶液洗涤）后，用氯化铁溶液溶解测金属铜。（或硝酸溶解，AAS测定也可）。

1. 我室先按原方案试验，结果很不稳定，浪费了不少样品。后来自行修改方案，初步做了铜和亚铜总量，结果基本稳定一致（但是与起草单位的结果有差异）。
2. 江西铜业股份有限公司
3. 因高锰酸钾不是基准物质，建议增加高锰酸钾标准滴定溶液的标定过程。
4. 因复合氧化铜粉样品中铜含量较低，消耗量2-8mL，建议增加一个浓度更低的高锰酸钾标准滴定溶液，c(1/5KMnO4)≈0.02mol/L。
5. 因乙腈为有机试剂，从环保及职业卫生健康角度出发，建议乙腈用量在允许范围内最低，建议调整为110mL。
6. 因乙腈与Cu（I）生成的配位化合物在水较多时不稳定，建议盐酸浓度由（1+1）提高至（2+1），则加入量相应由40mL调整为30mL。
7. 方法草案8.1：称取0.3 g样品，精确到0.001 g，建议改成称取0.3 g样品，精确到0.0001 g。
8. 方法草案8.1：抽滤后滤液加水160 mL稀释。建议改成：抽滤后将滤液转移至500mL烧杯中，加水稀释至320mL。
9. 方法草案中缺少对样品粒度和贮存条件的要求，建议补充。
10. 紫金矿业集团股份有限公司

a. 方法草案4.12条款中：称取1.5803 g高锰酸钾（KMnO4），配制高锰酸钾滴定液。未体现高锰酸钾的纯度要求。另因高锰酸钾常含有少量杂质，如硫酸盐、硝酸盐及氯化物等，建议进行标定，并体现有效期或复标的时限要求。

b. 因标准草案中未体现空白试验要求，因此表1验证结果均未见空白结果。根据本公司空白试验，减空白与未减空白结果相差：金属铜、氧化亚铜约0.05%，氧化铜相差约0.10%。因此建议方法草案“8 试验步骤”增加随同试样分析做空白试验，并将空白结果纳入结果计算中。

c. 方法草案“9 试验数据处理”建议写明各待测组分的计算公式和结果修约要求。

d. 方法草案中未出现“含氧量”相关信息及计算方式，试验报告的精密度数据中有体现，建议统一。

1. 江西江南新材料科技股份有限公司等

8.1 氧化亚铜含量的测定。修订建议：氧化亚铜，用高锰酸钾滴定前加个指示剂（联邻甲苯胺）。这个加了颜色变化更好看点，检测效果更准确。

### 4.4 征询意见阶段

# 二、标准编制原则

本文件严格按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编制。

2023-0406T-YS所规定的测定范围：铜（Cu）含量：0.1%-20%氧化亚铜（Cu2O）含量：40%-95%，氧化铜（CuO）含量：5%-45%。

# 三、标准内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

## （一）条件试验结果与讨论

### 3.1乙腈用量对测定结果的影响

在测定氧化亚铜含量时，分别取0.3 g四种复合氧化铜粉，每个样品加入不同量的乙腈和盐酸（5.8配制）40 mL。而后按试验步骤进行测定，结果如表3。试验表明乙腈用量等于或少于100 mL时测定的Cu2O结果偏低，这是由于乙腈与Cu（I）生成的配位化合物在水较多时仍不稳定所致，乙腈用量在110 mL或者以上，结果稳定，故选择乙腈用量为120 mL。

表3 乙腈用量对铜基复合氧化铜粉三组分含量测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu (wt%) | Cu2O (wt%) | CuO (wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-90 mL | 2.32 | 57.27 | 40.41 | 14.44 |
| 1#-100 mL | 2.22 | 57.74 | 40.04 | 14.42 |
| 1#-110 mL | 2.43 | 58.17 | 39.40 | 14.34 |
| 1#-120 mL | 2.22 | 58.22 | 39.56 | 14.38 |
| 1#-130 mL | 2.33 | 58.27 | 39.40 | 14.34 |
| 2#-90 mL | 8.57 | 66.26 | 25.17 | 12.39 |
| 2#-100 mL | 8.67 | 66.65 | 24.68 | 12.34 |
| 2#-110 mL | 8.75 | 68.55 | 22.70 | 12.16 |
| 2#-120 mL | 8.67 | 68.79 | 22.54 | 12.15 |
| 2#-130 mL | 8.79 | 68.79 | 22.43 | 12.13 |
| 3#-90 mL | 5.81 | 72.95 | 21.24 | 12.35 |
| 3#-100 mL | 5.91 | 74.35 | 19.74 | 12.21 |
| 3#-110 mL | 5.80 | 75.73 | 18.47 | 12.11 |
| 3#-120 mL | 5.90 | 75.94 | 18.16 | 12.07 |
| 3#-130 mL | 5.91 | 75.82 | 18.27 | 12.08 |
| 4#-90 mL | 3.38 | 78.07 | 18.55 | 12.38 |
| 4#-100 mL | 4.32 | 80.13 | 15.55 | 12.01 |
| 4#-110 mL | 4.12 | 80.79 | 15.09 | 11.99 |
| 4#-120 mL | 3.90 | 80.40 | 15.71 | 12.07 |
| 4#-130 mL | 4.11 | 80.37 | 15.52 | 12.03 |

### 3.2 盐酸用量对测定结果的影响

在测定氧化亚铜含量时，分别取0.3 g四种复合氧化铜粉，每个样品加入选定的120 mL乙腈和不同量的盐酸（5.8配制）。而后按试验步骤进行测定，结果如表4。试验表明不加盐酸，短时间内复合铜粉在乙腈溶液中并不溶解，无法准确测试，当盐酸用量在一定范围内（30 mL~50 mL）对于测试结果并没有明显影响。

表4 盐酸用量对铜基复合氧化铜粉三组分含量测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu (wt%) | Cu2O (wt%) | CuO (wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-30 mL | 2.24 | 58.40 | 39.36 | 14.36 |
| 1#-40 mL | 2.22 | 58.22 | 39.56 | 14.38 |
| 1#-50 mL | 2.20 | 58.45 | 39.35 | 14.36 |
| 2#-30 mL | 8.56 | 68.55 | 22.89 | 12.19 |
| 2#-40 mL | 8.67 | 68.79 | 22.54 | 12.15 |
| 2#-50 mL | 8.62 | 68.43 | 22.95 | 12.19 |
| 3#-30 mL | 5.93 | 75.47 | 18.60 | 12.10 |
| 3#-40 mL | 5.90 | 75.94 | 18.16 | 12.07 |
| 3#-50 mL | 5.89 | 75.97 | 18.14 | 12.07 |
| 4#-30 mL | 4.32 | 80.37 | 15.31 | 11.99 |
| 4#-40 mL | 3.90 | 80.40 | 15.71 | 12.07 |
| 4#-50 mL | 4.16 | 80.84 | 15.00 | 11.98 |

### 3.3 氯化铁用量对测定结果的影响

在测定4种复合氧化铜粉中的铜含量时，改变氯化铁用量，结果如表5所示。不加氯化铁，则Cu无法溶解，导致Cu含量无法测量。如果加入氯化铁的量小于20 mL时，Cu溶解慢且不完全，造成测试的Cu含量结果略微偏低，当等于或者大于20 mL对于反应测试结果没有明显影响。

表5 氯化铁用量对铜基复合氧化铜粉三组分含量测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu (wt%) | Cu2O (wt%) | CuO (wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-10 mL | 1.90 | 58.14 | 39.96 | 14.45 |
| 1#-20 mL | 2.22 | 58.22 | 39.56 | 14.38 |
| 1#-30 mL | 2.85 | 58.28 | 38.87 | 14.25 |
| 2#-10 mL | 7.82 | 68.65 | 23.53 | 12.33 |
| 2#-20 mL | 8.67 | 68.79 | 22.54 | 12.15 |
| 2#-30 mL | 8.71 | 68.81 | 22.48 | 12.14 |
| 3#-10 mL | 5.06 | 76.06 | 18.88 | 12.23 |
| 3#-20 mL | 5.90 | 75.94 | 18.16 | 12.07 |
| 3#-30 mL | 6.00 | 75.87 | 18.13 | 12.06 |
| 4#-10 mL | 3.38 | 80.32 | 16.30 | 12.18 |
| 4#-20 mL | 3.90 | 80.40 | 15.71 | 12.07 |
| 4#-30 mL | 4.12 | 80.19 | 15.69 | 12.05 |

### 3.4 硫酸锰用量对测定结果的影响

在测定4种复合氧化铜粉中的铜含量时，改变硫酸锰用量，结果如表6所示。试验表明不加硫酸锰，直接用高锰酸钾滴定Fe2+，显色会非常慢，导致消耗的高锰酸钾用量异常。高锰酸钾在酸性环境下才能充分发挥氧化作用，故需加入适量的硫酸锰，一方面硫酸锰的加入能使得溶液保持酸性，另一方面硫酸锰的加入能够加速高锰酸钾与Fe2+反应。当硫酸锰用量小于20 mL时，测试的Cu含量结果略微偏大，当等于或大于20 mL对于测试结果没有明显影响。

表6 硫酸锰用量对铜基复合氧化铜粉三组分含量测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu (wt%) | Cu2O (wt%) | CuO (wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-10 mL | 2.95 | 58.44 | 38.61 | 14.22 |
| 1#-20 mL | 2.22 | 58.22 | 39.56 | 14.38 |
| 1#-30 mL | 2.11 | 58.51 | 39.38 | 14.38 |
| 2#-10 mL | 9.62 | 68.67 | 21.71 | 11.97 |
| 2#-20 mL | 8.67 | 68.79 | 22.54 | 12.15 |
| 2#-30 mL | 8.35 | 68.81 | 22.84 | 12.21 |
| 3#-10 mL | 6.64 | 76.18 | 17.18 | 11.90 |
| 3#-20 mL | 5.90 | 75.94 | 18.16 | 12.07 |
| 3#-30 mL | 5.96 | 76.39 | 17.65 | 12.02 |
| 4#-10 mL | 5.05 | 80.84 | 14.10 | 11.80 |
| 4#-20 mL | 4.21 | 80.61 | 15.18 | 11.99 |
| 4#-30 mL | 4.32 | 80.49 | 15.19 | 11.98 |

### 3.5试料共存元素干扰试验

为了验证复合铜氧化物中铁、锌、锡、镍等元素对试验全过程铜含量测定的影响，试样在焙烧前加入一定量的各元素按照试验步骤进行试验。

试验表明：样品中杂质共存元素对铜含量的测定没有干扰。（具体试验数据见附件1试验报告）

### 3.6精密度的测定

将4个试验样品按照试验报告中试验步骤进行精密度试验，每个样品重复测定11份，试验结果见表7。由表中数据可知，方法精密度良好可靠。

表7 精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-1 | 2.52 | 16.15 | 81.29 | 14.35 |
| 1#-2 | 2.50 | 16.1 | 81.40 | 14.38 |
| 1#-3 | 2.48 | 16.08 | 81.44 | 14.39 |
| 1#-平均值 | 2.50 | 16.11 | 81.38 | 14.37 |
| 1#-标准偏差/% | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.02 |
| 1#-RSD/% | 0.68 | 0.18 | 0.08 | 0.12 |
| 2#-1 | 11.65 | 19.03 | 69.32 | 12.16 |
| 2#-2 | 11.60 | 19.14 | 69.26 | 12.15 |
| 2#-3 | 11.54 | 19.04 | 69.42 | 12.20 |
| 2#-平均值 | 11.60 | 19.07 | 69.33 | 12.17 |
| 2#-标准偏差/% | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.02 |
| 2#-RSD/% | 0.39 | 0.26 | 0.10 | 0.18 |
| 3#-1 | 8.08 | 20.97 | 70.95 | 12.06 |
| 3#-2 | 7.94 | 21.06 | 71.00 | 12.07 |
| 3#-3 | 7.99 | 20.94 | 71.07 | 12.08 |
| 3#-平均值 | 8.00 | 20.99 | 71.01 | 12.07 |
| 3#-标准偏差/% | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 3#-RSD/% | 0.72 | 0.24 | 0.07 | 0.07 |
| 4#-1 | 5.48 | 22.30 | 72.02 | 11.99 |
| 4#-2 | 5.40 | 22.24 | 72.36 | 12.05 |
| 4#-3 | 5.52 | 22.34 | 72.14 | 11.99 |
| 4#-平均值 | 5.51 | 22.29 | 72.18 | 12.01 |
| 4#-标准偏差/% | 0.05 | 0.04 | 0.14 | 0.03 |
| 4#-RSD/% | 0.99 | 0.18 | 0.20 | 0.24 |

### 3.7加标回收试验

向3#试验样品中分别加入不同量的基准铜、氧化亚铜、氧化铜标准溶液，按照选定的试验方法进行测定，考察该方法的准确度，测定结果见表8。

表8 加标回收试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 3# | |
| 样品零价铜量/mg | 74.1 | 74.7 |
| 加入铜量/mg | 70.0 | 70.0 |
| 测得铜量/mg | 144.9 | 143.7 |
| 回收率（%） | 100.6 | 99.3 |
| 样品氧化亚铜含量/mg | 713.2 | 709.3 |
| 加入氧化亚铜量/mg | 700.0 | 700.0 |
| 测得氧化亚铜量/mg | 1402.3 | 1395.2 |
| 回收率（%） | 99.2 | 99.0 |
| 样品氧化铜含量/mg | 215.5 | 215.5 |
| 加入氧化铜量/mg | 200.0 | 200.0 |
| 测得氧化铜量/mg | 416.9 | 413.4 |
| 回收率（%） | 100.3 | 99.5 |

从表8结果中可以看出，本方法的加标回收率在99.0％~100.6％之间，准确度较高，能够满足分析要求。

### 3.8实验室间验证结果

由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江西铜业股份有限公司、唐山三友硅业有限责任公司、有研粉末新材料股份有限公司、金川集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、辽宁中科力勒检测技术股份有限公司、中国检验认证集团广东黄埔有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、江西江南新材料科技股份有限公司按照标准草案要求对每个样品进行11次独立测定。按照GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法的规定，对收到的数据进行统计分析，结果如下所示。

1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

按照试验步骤测定1# ~4#样品中铜、氧化铜、氧化亚铜含量，精密度结果见表9。

表9 中金岭南复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-1 | 2.32 | 58.32 | 39.36 | 14.35 |
| 1#-2 | 2.22 | 58.22 | 39.56 | 14.38 |
| 1#-3 | 2.21 | 58.14 | 39.64 | 14.39 |
| 1#-平均值 | 2.25 | 58.23 | 39.52 | 14.37 |
| 1#-标准偏差/% | 0.06 | 0.09 | 0.14 | 0.02 |
| 1#-RSD/% | 2.67 | 0.15 | 0.36 | 0.14 |
| 2#-1 | 8.68 | 68.64 | 22.68 | 12.16 |
| 2#-2 | 8.67 | 68.79 | 22.54 | 12.15 |
| 2#-3 | 8.58 | 68.45 | 22.97 | 12.20 |
| 2#-平均值 | 8.64 | 68.63 | 22.73 | 12.17 |
| 2#-标准偏差/% | 0.06 | 0.17 | 0.22 | 0.03 |
| 2#-RSD/% | 0.69 | 0.25 | 0.96 | 0.22 |
| 3#-1 | 6.01 | 75.78 | 18.21 | 12.06 |
| 3#-2 | 5.90 | 75.94 | 18.16 | 12.07 |
| 3#-3 | 6.01 | 75.52 | 18.47 | 12.08 |
| 3#-平均值 | 5.97 | 75.75 | 18.28 | 12.07 |
| 3#-标准偏差/% | 0.06 | 0.21 | 0.17 | 0.01 |
| 3#-RSD/% | 1.06 | 0.28 | 0.91 | 0.08 |
| 4#-1 | 4.21 | 80.61 | 15.18 | 11.99 |
| 4#-2 | 4.01 | 80.45 | 15.55 | 12.05 |
| 4#-3 | 4.12 | 80.79 | 15.09 | 11.99 |
| 4#-平均值 | 4.11 | 80.62 | 15.27 | 12.01 |
| 4#-标准偏差/% | 0.10 | 0.17 | 0.24 | 0.03 |
| 4#-RSD/% | 2.44 | 0.21 | 1.60 | 0.29 |

结论：从表9结果可知，4种复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量精密度试验结果的RSD分别在0.69%～2.67%，0.15%～0.28%，和0.36%～1.60%，该方法精密度良好，能够满足分析要求。

1. 江西铜业股份有限公司

按照试验方法，选用乙腈用量120 mL，盐酸用量40 mL，氯化铁用量20 mL，和硫酸锰用量20 mL，对4个复合氧化铜粉中的铜、氧化亚铜、氧化铜的含量进行3次独立测定，结果见表10。

表10 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-1 | 2.26 | 58.36 | 39.38 | 14.45 |
| 1#-2 | 2.31 | 58.29 | 39.40 | 14.44 |
| 1#-3 | 2.38 | 58.15 | 39.47 | 14.44 |
| 1#-平均值 | 2.32 | 58.27 | 39.42 | 14.44 |
| 1#-标准偏差/% | 0.05 | 0.09 | 0.04 | 0.00 |
| 1#-RSD/% | 2.12 | 0.15 | 0.10 | 0.02 |
| 2#-1 | 8.84 | 68.68 | 22.48 | 12.20 |
| 2#-2 | 8.92 | 68.81 | 22.54 | 12.23 |
| 2#-3 | 8.76 | 68.58 | 22.97 | 12.29 |
| 2#-平均值 | 8.84 | 68.69 | 22.66 | 12.24 |
| 2#-标准偏差/% | 0.07 | 0.09 | 0.22 | 0.04 |
| 2#-RSD/% | 0.74 | 0.14 | 0.96 | 0.30 |
| 3#-1 | 6.12 | 75.89 | 17.99 | 12.10 |
| 3#-2 | 6.08 | 75.73 | 18.19 | 12.13 |
| 3#-3 | 6.18 | 75.64 | 18.18 | 12.11 |
| 3#-平均值 | 6.13 | 75.75 | 18.12 | 12.11 |
| 3#-标准偏差/% | 0.04 | 0.10 | 0.09 | 0.01 |
| 3#-RSD/% | 0.67 | 0.14 | 0.51 | 0.08 |
| 4#-1 | 4.16 | 80.84 | 15.00 | 12.06 |
| 4#-2 | 4.03 | 80.69 | 15.28 | 12.10 |
| 4#-3 | 4.09 | 80.85 | 15.06 | 12.07 |
| 4#-平均值 | 4.09 | 80.79 | 15.11 | 12.07 |
| 4#-标准偏差/% | 0.05 | 0.07 | 0.12 | 0.02 |
| 4#-RSD/% | 1.30 | 0.09 | 0.80 | 0.14 |

从表10结果可知，4个复合氧化铜粉样品中铜、氧化亚铜、氧化铜含量精密度试验结果的RSD分别在0.67%～2.12%，0.10%～0.14%和0.10%～0.96%，该方法精密度良好，能够满足分析要求。

1. 唐山三友硅业股份有限公司

按照试验步骤测定1# ~4#样品中铜、氧化铜、氧化亚铜含量，精密度结果见表11。

表11 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) |
| 1#-1 | 1.16 | 56.13 | 42.71 |
| 1#-2 | 1.17 | 56.82 | 42.01 |
| 1#-3 | 1.13 | 56.39 | 42.48 |
| 1#-平均值 | 1.15 | 56.45 | 42.40 |
| 1#-标准偏差 | 0.02 | 0.35 | 0.36 |
| 1#-RSD/% | 1.74 | 0.62 | 0.85 |
| 2#-1 | 3.89 | 76.45 | 19.66 |
| 2#-2 | 3.81 | 76.20 | 19.99 |
| 2#-3 | 4.33 | 75.29 | 20.38 |
| 2#-平均值 | 4.01 | 75.98 | 20.01 |
| 2#-标准偏差 | 0.28 | 0.61 | 0.36 |
| 2#-RSD/% | 6.98 | 0.80 | 1.80 |
| 3#-1 | 8.18 | 68.59 | 23.23 |
| 3#-2 | 8.15 | 68.32 | 23.53 |
| 3#-3 | 8.28 | 67.80 | 23.92 |
| 3#-平均值 | 8.20 | 68.24 | 23.56 |
| 3#-标准偏差 | 0.07 | 0.40 | 0.35 |
| 3#-RSD/% | 0.85 | 0.59 | 1.49 |
| 4#-1 | 2.80 | 80.38 | 16.82 |
| 4#-2 | 3.10 | 79.63 | 17.27 |
| 4#-3 | 2.90 | 79.23 | 17.87 |
| 4#-平均值 | 2.93 | 79.75 | 17.32 |
| 4#-标准偏差 | 0.15 | 0.58 | 0.53 |
| 4#-RSD/% | 5.12 | 0.73 | 3.06 |

1. 金川集团股份有限公司

按照试验步骤测定1# ~4#样品中铜、氧化铜、氧化亚铜含量，精密度结果见表12。

表12 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu2O (wt%) | Cu(wt%) | CuO(wt%) |
| 1# | 57.88 | 1.03 | 41.09 |
| 57.58 | 0.90 | 41.52 |
| 57.20 | 0.99 | 41.81 |
| 57.43 | 0.93 | 41.64 |
| 平均值 | 57.52 | 0.96 | 41.52 |
| SD | 0.29 | 0.06 | 0.31 |
| RSD/% | 0.50 | 6.08 | 0.74 |
| 2# | 68.63 | 7.16 | 24.21 |
| 68.17 | 7.63 | 24.20 |
| 68.88 | 7.02 | 24.10 |
| 69.48 | 6.88 | 23.64 |
| 平均值 | 68.79 | 7.17 | 24.04 |
| SD | 0.55 | 0.33 | 0.27 |
| RSD/% | 0.79 | 4.54 | 1.12 |
| 3# | 76.76 | 3.47 | 19.77 |
| 76.37 | 3.12 | 20.51 |
| 76.63 | 3.00 | 20.37 |
| 76.5 | 3.35 | 20.15 |
| 平均值 | 76.57 | 3.24 | 20.20 |
| SD | 0.17 | 0.21 | 0.32 |
| RSD/% | 0.22 | 6.60 | 1.60 |
| 4# | 80.40 | 1.87 | 17.73 |
| 79.49 | 1.73 | 18.78 |
| 80.14 | 1.91 | 17.95 |
| 79.88 | 1.76 | 18.36 |
| 平均值 | 79.98 | 1.82 | 18.21 |
| SD | 0.39 | 0.09 | 0.46 |
| RSD/% | 0.49 | 4.74 | 2.55 |

1. 中国检验认证集团广东黄埔有限公司

按照试验步骤测定1# ~4#样品中铜、氧化铜、氧化亚铜含量，精密度结果见表13。

表13 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) | 含氧量（wt%） |
| 1#-1 | 0.43 | 55.22 | 44.35 | 15.10 |
| 1#-2 | 0.48 | 55.32 | 44.20 | 15.08 |
| 1#-3 | 0.48 | 56.09 | 43.43 | 15.08 |
| 1#-平均值 | 0.46 | 55.54 | 43.99 | 15.09 |
| 1#-标准偏差/% | 0.029 | 0.48 | 0.49 | 0.012 |
| 1#-RSD/% | 6.23 | 0.86 | 1.12 | 0.077 |
| 2#-1 | 3.61 | 72.10 | 24.29 | 12.95 |
| 2#-2 | 4.30 | 72.82 | 22.88 | 12.74 |
| 2#-3 | 4.72 | 71.91 | 23.37 | 12.74 |
| 2#-平均值 | 4.21 | 72.28 | 23.51 | 12.81 |
| 2#-标准偏差/% | 0.56 | 0.48 | 0.72 | 0.12 |
| 2#-RSD/% | 13.31 | 0.66 | 3.04 | 0.95 |
| 3#-1 | 1.32 | 78.35 | 20.33 | 12.85 |
| 3#-2 | 1.65 | 77.50 | 20.85 | 12.86 |
| 3#-3 | 1.38 | 77.52 | 21.10 | 12.91 |
| 3#-平均值 | 1.45 | 77.79 | 20.76 | 12.87 |
| 3#-标准偏差/% | 0.18 | 0.49 | 0.40 | 0.032 |
| 3#-RSD/% | 12.12 | 0.63 | 1.90 | 0.25 |
| 4#-1 | 0.74 | 77.43 | 21.83 | 13.05 |
| 4#-2 | 0.73 | 77.95 | 21.52 | 13.04 |
| 4#-3 | 0.80 | 77.52 | 21.68 | 13.03 |
| 4#-平均值 | 0.69 | 77.63 | 21.68 | 13.04 |
| 4#-标准偏差/% | 0.14 | 0.28 | 0.16 | 0.01 |
| 4#-RSD/% | 2.55 | 0.36 | 0.72 | 0.077 |

1. 紫金矿业集团股份有限公司

按照试验步骤测定1# ~4#样品中铜、氧化铜、氧化亚铜含量，精密度结果见表14。

表14 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu（wt%） | Cu2O（wt%） | CuO（wt%） | 含氧量（wt%） |
| 1#-1 | 2.31 | 58.24 | 39.45 | 14.40 |
| 1#-2 | 2.26 | 58.30 | 39.44 | 14.41 |
| 1#-3 | 2.22 | 58.26 | 39.52 | 14.42 |
| 1#-平均值 | 2.26 | 58.27 | 39.47 | 14.41 |
| 1#-标准偏差/% | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.01 |
| 1#-RSD/% | 1.99 | 0.05 | 0.11 | 0.06 |
| 2#-1 | 8.45 | 68.45 | 23.10 | 12.27 |
| 2#-2 | 8.50 | 68.72 | 22.78 | 12.24 |
| 2#-3 | 8.64 | 68.74 | 22.62 | 12.21 |
| 2#-平均值 | 8.53 | 68.64 | 22.83 | 12.24 |
| 2#-标准偏差/% | 0.10 | 0.16 | 0.24 | 0.03 |
| 2#-RSD/% | 1.15 | 0.24 | 1.07 | 0.26 |
| 3#-1 | 5.95 | 75.74 | 18.31 | 12.13 |
| 3#-2 | 5.89 | 75.88 | 18.23 | 12.13 |
| 3#-3 | 5.92 | 75.78 | 18.30 | 12.13 |
| 3#-平均值 | 5.92 | 75.80 | 18.28 | 12.13 |
| 3#-标准偏差/% | 0.03 | 0.07 | 0.04 | 0.00 |
| 3#-RSD/% | 0.51 | 0.10 | 0.24 | 0.01 |
| 4#-1 | 4.10 | 80.62 | 15.28 | 12.07 |
| 4#-2 | 3.98 | 80.44 | 15.58 | 12.11 |
| 4#-3 | 4.01 | 80.72 | 15.27 | 12.08 |
| 4#-平均值 | 4.03 | 80.59 | 15.38 | 12.09 |
| 4#-标准偏差/% | 0.06 | 0.14 | 0.18 | 0.02 |
| 4#-RSD/% | 1.55 | 0.18 | 1.15 | 0.17 |

1.试验数据统计

对各试验室内数据按6732.2进行精密度数据统计。

1. 单元平均值的计算
2. 单元平均值的计算

……

1. 单元离散度的计算

……

# 标准中涉及的专利情况

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

# 标准预期达到的社会效益等情况

## （一）标准编写的目的和意义

复合氧化铜粉作为一种催化剂，是生产有机硅单体的核心关键材料。其中，由单质铜(Cu)、氧化亚铜(Cu2O)和氧化铜(CuO)组成的三价态铜基催化剂是目前国内外各有机硅单体公司生产甲基氯硅烷主要应用的催化剂。然而，三价态铜间各组分的比例由于生产厂家、生产工艺、比例需求的差异而产生不同。另一方面，由于国内至今没有相关的行业标准，各有机硅企业和下游用户对三价态铜基催化剂中三价态成分的测定方法也不尽相同，导致双方间结果与结论产生偏差，一定程度上影响了有机硅单体的稳定生产。目前，复合氧化铜粉的市场需求旺盛（大约在2万吨）；然而市场封闭，规范性很差，缺少统一的测试标准方法，这不利于上下游企业间的技术交流，也将影响到对三价态铜基催化剂成分结构-性能间“构效关系”的深入研究。因此，为了研制并生产出性能更优异的复合氧化铜粉，规范测试材料中三种组分，制定出复合氧化铜粉三组分的测定标准势在必行。

本项目规定了检测铜基复合材料的化学试剂、仪器要求、检测方法及操作规程等。测试不需要采购专门的分析仪器设备，成本低廉；操作简单，普通人员既可以完成操作；结果误差较小，能够完全满足生产上对复合氧化铜粉的选择和研发需求。有利于提升我国检测依据及检测水平，建立和完善复合氧化铜粉三组分测定的检测标准体系。

## 标准预期的作用和效益

复合氧化铜粉铜基催化材料是有机硅单体合成的重要核心材料，但受限于标准缺失，上下游企业的对产品的组分规格测定出入较大，很大程度上影响了铜基催化剂产品的使用和性能提升。因此，制定复合氧化铜粉铜基催化剂的三组分测定标准势在必行。这一标准的制定将有助于提高复合氧化铜粉铜基催化材料的质量和性能，更好地规范市场秩序；对促进铜基催化剂产业乃至整个有机硅行业的进步，提升我国在先进基础材料上的国际竞争力都具有重要意义。

# 采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

# 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关规范，符合GB/T 1.1的有关要求。

# 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

# 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准作为推荐性行业标准。

# 贯彻标准的要求和措施建议

无。

# 废止现行有关标准的建议

无。

# 其他应予说明的事项

无。

编制组

2024年05月