YS/T XXXX-XXXX

YS

中华人民共和国工业和信息化部 发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

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

Determination of components of copper, cuprous oxide and copper oxide in compound copper oxide powder——

Oxidation-reduction titration method and subtraction method

（送审稿）

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 77.160

CCS H 71

## 前 言

本文件按照 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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：有研粉末（合肥）新材料有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、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、中国检验认证集团广东有限公司、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。

本文件主要起草人：班丽卿，左鸿毅，李伟英，唐华全，李甜，宣颖丽，李佳乐，娄书生，李云，栗生辰，温炜炜，王玮，黄淑林，徐兵胜，梁承云，陈机弘，蔡耿，阮雄杰，武玉艳，张园，刘娟，胡瑞芬，丁丹。

## 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

## 范围

本文件描述了氧化还原滴定法和差减法测定复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜组分的测定的方法。

本文件适用于复合铜基材料、有机硅甲基、苯基单体合成用铜基催化材料中三组分（即：铜－氧化亚铜－氧化铜，又称 Cu-Cu2O-CuO）的测定。测定范围：铜（Cu）含量：0.10%-10.00%，氧化亚铜（Cu2O）含量：40.00%-93.00%，氧化铜（CuO）含量：5.00%-45.00%。

## 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 原理

根据下述化学反应方程式（1、2和3），可以通过滴定时高锰酸钾溶液的使用含量计算出样品中氧化亚铜和铜的总含量，根据反应方程式（4）可以通过滴定时高锰酸钾溶液的使用含量计算出样品中氧化亚铜的含量，并通过公式（5）算得其中氧化铜的含量，即得该样品中的三组分。



*w*CuO=100-*w*Cu2O-*w*Cu

式中：

*w*CuO ——氧化铜的质量分数，%；

*w*Cu2O ——氧化亚铜的质量分数，%；

*w*Cu ——铜的质量分数，%。

## 化学试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

* 1. 硫酸（*ρ*=1.84g/mL）。
	2. 磷酸（*ρ*=1.69g/mL）。
	3. 乙腈。
	4. 硫酸（1+1）。
	5. 硫酸铁溶液（200g/L）：称取200g硫酸铁（Fe2(SO4)3）于1000mL烧杯中，加入700mL水，加热溶解，冷却后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
	6. 硫酸锰溶液：将30mL硫酸（5.1）缓缓加入100mL水中，冷却后加入30mL磷酸（5.2），混匀，加入20g硫酸锰（MnSO4），移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
	7. 硫酸（8+92）。
	8. 高锰酸钾标准滴定溶液[$c\_{1/5KMnO\_{4}}$≈0.04mol/L]，按如下步骤进行配制和标定：

a）配制：称取1.26424g高锰酸钾溶解于1000mL水中，低温煮沸片刻，在暗处放置24h，过滤，贮存于棕色瓶中，保存至暗处，标定后使用。

b）标定：称取0.10g（精确到0.00001g）已于105℃~110℃电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂草酸钠，溶于100mL硫酸（5.7）中，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定，近终点时加热至约65℃，继续滴定至溶液呈淡粉色，并保持30s。同时做空白试验。

高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度$c\_{1/5KMnO\_{4}}$，按公式(6)计算：

 $c\_{1/5KMnO\_{4}}=\frac{m×1000}{(V\_{1}−V\_{2})×1/2×133.9985}$.................................................................(6)

式中：

*m* ———草酸钠的质量，单位为克(g)；

*V*1 ———测定时消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*2 ———空白试验消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

133.9985———草酸钠的摩尔质量，单位为克每摩尔*(*g/mol*)*。

## 样品

* 1. 样品粒度应不大于50μm。
	2. 样品应在60℃~80℃真空干燥箱中干燥2h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

## 试验步骤

## 7.1试料

## 7.1.1 氧化亚铜与铜含量的测定时称取0.5g~0.8g样品，精确到0.0001g。

## 7.1.2 氧化亚铜的测定时称取0.5g样品，精确到0.0001g。

## 7.2空白试验

随同试料做空白试验。

## 7.3平行试验

平行做三份试验。

## 7.4测定

7.4.1 氧化亚铜与铜含量的测定

7.4.1.1 将试料（7.1.1）放入100mL的容量瓶中，试料质量记为*m*1。在不断搅动下加入85mL硫酸铁溶液（5.5），盖上表面皿，在磁力搅拌器上，控温80℃，搅拌至试料充分溶解，间或摇动容量瓶，使漂浮在杯壁上的试料完全溶解，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。

7.4.1.2 分取25.00mL溶液转移至500ml锥形瓶中，加入5mL磷酸（5.2），20mL硫酸锰溶液（5.6），其中硫酸锰溶液预热至60℃，用高锰酸钾标准滴定溶液（5.8）滴定滤液中Fe2+，当颜色变淡粉色，并保持30s，为滴定终点，记录此时高锰酸钾标准滴定溶液用量*V*3。

## 7.4.2 氧化亚铜的测定

7.4.2.1将试料（7.1.2）放入100mL容量瓶中，试料质量记为*m*2。加入50mL乙腈（5.3），30mL硫酸（5.4），在磁力搅拌器上，控温40℃，搅拌摇动到试料完全溶解，冷却至室温，用乙腈（5.3）稀释至刻度，混匀。

7.4.2.2 分取25.00mL溶液转移至500ml锥形瓶中，在磁力搅拌器上，用高锰酸钾标准滴定溶液（5.8）滴定溶液中Cu+，当颜色变淡粉色，并保持30s，为滴定终点，记下此时高锰酸钾标准滴定溶液用量*V*5。由于Cu+不稳定，试料溶解后需尽快完成滴定，放置时间最长不超过2小时。

## 试验数据处理

铜和氧化亚铜的总含量、氧化亚铜含量、铜含量、氧化铜含量分别以其的质量分数计，依次按公式（7）至（10）计算：

*w*Cu+Cu2O*=*$\frac{c×(V\_{3}−V\_{4})×1/2×M(Cu\_{2}O)}{k\_{1}×m\_{1}×1000}$*×100................................................(7)*

*w*Cu2O*=*$\frac{c×(V\_{5}−V\_{6})×1/2×M(Cu\_{2}O)}{k\_{2}×m\_{2}×1000}$*×100......................................................(8)*

*w*Cu*=（w*Cu*+*Cu2O*-w*Cu2O*）×*$\frac{M\_{Cu}}{M\_{Cu2O}}$*................................................(9)*

*w*CuO*=*100*-w*Cu2O*-w*Cu*...........................................................(10)*

其中：

*c*———高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*3———Cu和Cu2O合量测定时，滴定试液所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4———Cu和Cu2O合量测定时，滴定空白溶液所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5———单独测定Cu2O含量时，滴定试液所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6———单独测定Cu2O含量时，滴定空白溶液所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*k*1———Cu2O和Cu合量测定时取样体积与定容体积的比值；

*k*2———Cu2O含量测定时取样体积与定容体积的比值；

*m*1———Cu2O和Cu合量测定时的试料质量；

*m*2———单独测定Cu2O含量时的试料质量；

*M*Cu2O———氧化亚铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）[*M*Cu2O*=*143.09g/mol]；

*M*Cu———氧化铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）[*M*CuO*=*63.55g/mol].

平行做三份试验，计算结果表示至小数点后二位，取其平均值。平行测定结果的极差值应不大于1mL，否则需要重新测定。

## 精密度

## 9.1重复性

在重复性条件下获得的三次独立测试结果的测试值，在表1或表2给出的平均值范围内，这三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1或表2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录A。

表1 氧化亚铜和铜合量重复性限（*r*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu +Cu2O */%* | 69.78 | 95.35 | 85.62 |
| *r/%* | 0.20 | 0.21 | 0.20 |

表2 氧化亚铜重复性限（*r*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu2O*/%* | 67.69 | 92.33 | 83.70 |
| *r/%* | 0.25 | 0.37 | 0.29 |

## 9.2再现性

在再现性条件下获得的三次独立测试结果的测试值，在表3或表4给出的平均值范围内，三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%。再现性限（*R*）按表3或表4数据采用现行内插法或外延法求得。

表3 氧化亚铜和铜合量再现性限（*R*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu +Cu2O */%* | 69.78 | 95.35 | 85.62 |
| *R/%* | 0.29 | 0.22 | 0.23 |

表4 氧化亚铜再现性限（*R*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu2O*/%* | 67.69 | 92.33 | 83.70 |
| *R/%* | 0.38 | 0.40 | 0.35 |

## 试验报告

试验报告至少应包括以下内容：

1. 试验对象；
2. 本文件编号；
3. 试验结果；
4. 与基本分析步骤的差异；
5. 试验中观察到的异常现象；
6. 试验日期。

附录A

#### （资料性附录）

#### 精密度试验原始数据

对复合氧化铜粉3个不同水平样品在重复性条件下独立测定20次，氧化亚铜与铜合量、氧化亚铜含量的精密度试验原始数据见表A.1-1。

表A.1 精密度试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%)和Cu2O(wt%)合量 | Cu2O(wt%) |
| 1#-1 | 69.59 | 67.73  |
| 1#-2 | 69.91 | 67.78  |
| 1#-3 | 70.08 | 67.95  |
| 1#-4 | 69.41 | 67.17  |
| 1#-5 | 69.44 | 67.16  |
| 1#-6 | 69.46 | 67.21  |
| 1#-7 | 70.01 | 67.45 |
| 1#-8 | 69.94 | 67.89 |
| 1#-9 | 69.78 | 68.06 |
| 1#-10 | 69.82 | 67.80  |
| 1#-11 | 69.88 | 67.79  |
| 1#-12 | 69.78 | 67.82  |
| 1#-13 | 69.90 | 67.67  |
| 1#-14 | 69.97 | 67.66  |
| 1#-15 | 69.80 | 67.79  |
| 1#-16 | 69.75 | 67.83  |
| 1#-17 | 69.61 | 67.60  |
| 1#-18 | 69.96 | 67.84  |
| 1#-19 | 69.98 | 67.74  |
| 1#-20 | 69.56 | 67.88  |
| 1#-平均值 | 69.78 | 67.69  |
| 1#-SD/% | 0.20 | 0.25  |
| 1#-RSD/% | 0.29 | 0.38  |
| 2#-1 | 95.45 | 92.33 |
| 2#-2 | 95.33 | 92.26 |
| 2#-3 | 95.31 | 92.63 |
| 2#-4 | 95.89 | 93.15 |
| 2#-5 | 95.51 | 91.95 |
| 2#-6 | 95.23 | 92.65 |
| 2#-7 | 95.35 | 92.49 |
| 2#-8 | 95.02 | 91.78 |
| 2#-9 | 95.13 | 91.89 |
| 2#-10 | 95.38 | 92.32 |
| 2#-11 | 95.32 | 92.40 |
| 2#-12 | 95.35 | 92.36 |
| 2#-13 | 95.07 | 92.01 |
| 2#-14 | 95.05 | 91.88 |
| 2#-15 | 95.19 | 91.90 |
| 2#-16 | 95.41 | 92.32 |
| 2#-17 | 95.49 | 92.20 |
| 2#-18 | 95.36 | 92.42 |
| 2#-19 | 95.53 | 92.84 |
| 2#-20 | 95.64 | 92.89 |
| 2#-平均值 | 95.35 | 92.33 |
| 2#-SD/% | 0.21 | 0.37 |
| 2#-RSD/% | 0.22 | 0.40 |
| 3#-1 | 85.68 | 83.22 |
| 3#-2 | 85.43 | 83.98 |
| 3#-3 | 85.94 | 84.06 |
| 3#-4 | 85.47 | 83.71 |
| 3#-5 | 85.66 | 83.02 |
| 3#-6 | 85.68 | 83.99 |
| 3#-7 | 85.37 | 83.47 |
| 3#-8 | 85.12 | 83.48 |
| 3#-9 | 85.52 | 83.51 |
| 3#-10 | 85.65 | 83.70 |
| 3#-11 | 85.60 | 83.83 |
| 3#-12 | 85.48 | 83.73 |
| 3#-13 | 85.77 | 83.35 |
| 3#-14 | 85.91 | 84.06 |
| 3#-15 | 85.84 | 83.82 |
| 3#-16 | 85.65 | 83.75 |
| 3#-17 | 85.72 | 83.72 |
| 3#-18 | 85.51 | 83.63 |
| 3#-19 | 85.85 | 83.97 |
| 3#-20 | 85.61 | 84.08 |
| 3#-平均值 | 85.62 | 83.70 |
| 3#-SD/% | 0.20 | 0.29 |
| 3#-RSD/% | 0.23 | 0.35 |

表A.1-2 复合氧化铜粉中铜、氧化亚铜、氧化铜含量测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu(wt%) | Cu2O(wt%) | CuO(wt%) |
| 1# | 0.93 | 67.69 | 31.38 |
| 2# | 1.34 | 92.33 | 6.33 |
| 3# | 0.85 | 83.70 | 15.45 |