

制定《稳定态氢氧化铜》化工行业标准编制说明（征求意见稿）

1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅《关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2022〕312 号），全国化学标准化技术委员会无机化工分会将于 2023 年完成《高纯工业品氢氧化铜》化工行业标准的制定工作。计划编号：2022-1634T-HG。该化工行业标准由起草，由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会负责技术归口。2023 年 3 月的方案会上与会代表经过讨论，认为氢氧化铜本身不稳定，制成稳定态产品后才具有商业用途，建议标准名称修改为《稳定态氢氧化铜》。

2 制定标准的意义

稳定态氢氧化铜是重要的工业材料，主要用于催化剂、媒染剂、杀菌剂、船底防污漆、颜料、能量储存、传感器及制其他精细化工铜盐的原料等。近些年特别是在能量储存和传感器等高新领域的应用得到了很大程度的开发，前景广阔。原料氢氧化铜的纯度、质量可靠性、稳定性对后续产品的质量和性能起到决定性作用。稳定态氢氧化铜还是最新的铜基杀菌剂，粘附性极强，不受雨水、风及重力的影响，药效长久，没有残留问题，生产能耗低，废水少，代替碱式碳酸铜用于木材防腐，是一种新型、高效、环保的木材防腐剂。

稳定态氢氧化铜生产方法主要采用前驱体法，前驱体法是一种先通过相应反应制备出含有目标产物元素的配合物前驱体，然后再经过适当的物理、化学方法处理，得到目标产物的方法。前驱体法适用范围广，尤其是在制备无机材料，如金属氧化物纳米材料（ CuO ， SnO_2 ， ZnO_2 ， CdO 等）、稀土无机材料等方面应用较多。生产稳定态氢氧化铜的前驱体有氢氧化四氨合铜、 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 、 CuC_2O_4 等，通过前驱体再制得氢氧化铜，产品具有纯度较高、颗粒均匀、分散度高的特点。目前我国稳定态氢氧化铜的生产规模大概在每年 2 万吨左右，但一直没有产品标准，为了规范行业行为，促进稳定态氢氧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《稳定态氢氧化铜》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 产品性质

产品名称：稳定态氢氧化铜 stable copper hydroxide

分子式： $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 相对分子质量：97.56（按 2022 年国际相对原子质量）

本标准稳定态氢氧化铜为浅蓝色粉末或颗粒。稳定态氢氧化铜之所以稳定，是因为其固体颗粒是晶型，对热稳定性好；而非稳定态氢氧化铜一般是无定型或半晶型，对热稳定性差。

潮湿的氢氧化铜会缓慢分解成氧化铜而使产品变成黑色，干燥的氢氧化铜加热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 才会分解。

3.2 用途

可用作可湿性粉剂、制铜盐的原料、颜料、媒染剂、杀菌剂等。

3.3 生产方法

首先由含铜蚀刻废液生产结晶碱式氯化铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ， $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 再和氨水反应生产。目前大多数企业用此方法生产，包括深圳市环保科技集团股份有限公司等。

4 简要编制过程

4.1 标准调研阶段

中海油天津化工研究设计院接到制定《稳定态氢氧化铜》化工行业标准的任务后，首先向生产厂家和用户发函进行调查，征集对制定标准的建议和起草单位。随后查阅了国内外有关标准及技术资料，结合生产厂家和用户回函对制定标准提出的建议和要求，编写出了文献小结，提出标准制定的设想。

4.2 标准工作方案会阶段

2023 年 3 月在昆明召开了制定《稳定态氢氧化铜》化工行业标准的工作方案会，初步确定了指标项目和试验方法，并制定了工作方案和工作进度。2013 年 5 月由起草单位提出了标准征求意见稿和编制说明。

5 制定标准的原则

- ①积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- ②有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- ③有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- ④符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则。
- ⑤遵循科学性、先进性、统一性的原则。

6 制定标准的依据

- ①国内厂家生产质量月报、检测报告及客户要求；
- ②生产厂家的累积数据；
- ③制定标准过程中的试验数据。

7 国内外标准状况

未查阅到可以作为参考的稳定态氢氧化铜的国内外标准。

查阅到相关的标准有：

HG/T 4699-2014 再生氢氧化铜

Q/SZST 010-2020 氢氧化铜

8 标准内容的确定

8.1 范围

本文件规定了稳定态氢氧化铜的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于结晶碱式氯化铜等为原料生产的稳定态氢氧化铜。

8.2 指标参数的确定

外观：浅蓝色粉末或颗粒。

指标参数：

（1）产品主要成分是氢氧化铜，因此规定了氢氧化铜和铜指标。

（2）由于以蚀刻废液生产结晶碱式氯化铜，为了控制原料纯度，设置了汞、砷、镉、铅、铬、镍、锌、铁杂质指标含量。

本次制标设置的指标参数如下表：

表 1 本次制标指标参数

项 目	指 标
氢氧化铜[Cu(OH) ₂]w/%	≥ 97.0
铜 (Cu) w/%	≥ 63.2
汞 (Hg) w/%	≤ 0.0001
砷 (As) w/%	≤ 0.001
镉 (Cd) w/%	≤ 0.0001
铅 (Pb) w/%	≤ 0.001
铬 (Cr) w/%	≤ 0.003
镍 (Ni) w/%	≤ 0.003
锌 (Zn) w/%	≤ 0.005
铁 (Fe) w/%	≤ 0.02

8.3 试验方法的确定

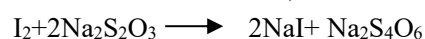
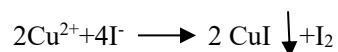
本次制定标准各项目的试验方法见表 2:

表 2 试验方法

项目	本次制标
氢氧化铜[Cu(OH) ₂]w/%	碘量法
铜 (Cu) w/%	原子荧光光谱法
汞 (Hg) w/%	
砷 (As) w/%	
镉 (Cd) w/%	电感耦合等离子体发射光谱法
铅 (Pb) w/%	
铬 (Cr) w/%	
镍 (Ni) w/%	
锌 (Zn) w/%	
铁 (Fe) w/%	

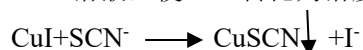
8.3.1 氢氧化铜和铜含量的测定

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 (Na₂S₂O₃) 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 I₂, 使滴定结果产生误差。



碳酸钠饱和溶液是为了保障体系的弱酸性。

加硫氰酸钾的目的：由于 CuI 沉淀表面吸附少量的 I₂ 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 I₂ 的 CuSCN 沉淀。



使 CuI 沉淀吸附的 I₂ 被释放出来，可继续用 Na₂S₂O₃ 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 I₂，使测定结果偏低。

加氟化钠的目的：Fe³⁺ 能氧化 I⁻，对测定有干扰，可加入 NaF 掩蔽，形成 [FeF₆]³⁻。

8.3.2 汞、砷含量的测定——原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是通过测量待测元素的原子蒸气在特定频率辐射能激发下所产生的荧光发射强度，来测定待测元素含量的方法。原子荧光光谱法具有分析灵敏度高、干扰少、线性范围宽等特点，且操作简便、快速、基体干扰少、灵敏度高、分析结果稳定可靠、节省试剂等优点，目前已经在无机化工产品汞、砷测定中得到了广泛的应用。因此本次制标采用此法，这种方法也是企业日常检测中采用的方法。

8.3.3 镉、铅、铬、镍、锌、铁含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱仪的动态线性范围大于 10⁶，也就是说，在一次测定中，既可测百分含量级的元素浓度，也可同时测 10⁻⁹ 级浓度的元素，这样就避免了高浓度元素要稀释、微量元素要富集的操作，既提高了反应速度，又减少了繁琐的处理过程不可避免产生的误差。企业在日常检测中也采用此法进行多元素含量的测定，因此本次制标也采用此法测定杂质元素含量。

9 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。

10 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》。

11 标准性质的建议说明

本标准推荐为推荐性标准。

12 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。

13 废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定。无废止现行有关标准的建议。

14 标准水平分析

本标准的制定根据目前实际生产和使用情况进行制定，设置的指标能满足不同用户的要求，所选用的分析方法均为测定中经典、常用的方法，经企业验证，测定结果准确可靠。综合分析，本标准达到国内先进水平。

附件 1：企业 1 质量月报

日期	铜 (Cu) w/%	汞 (Hg) w/%	砷 (As) w/%	镉 (Cd) w/%	铅 (Pb) w/%	铬 (Cr) w/%	镍 (Ni) w/%	锌 (Zn) w/%	铁 (Fe) w/%
2021.7	63	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.0009	0.0009	0.0003	0.006
2021.8	63	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.001	0.0008	0.0003	0.008
2021.9	63.8	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.002	0.001	0.0003	0.008
2021.1	63.4	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.002	0.001	0.0004	0.008
2021.11	63.6	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.002	0.0007	0.0003	0.007
2021.12	63.1	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.001	0.0004	0.0006	0.007
2022.1	63.7	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.001	0.0004	0.0007	0.007
2022.2	63.8	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.001	0.0004	0.0002	0.005
2022.3	63.6	——	<0.001	0.000009	0.00009	0.001	0.0003	0.0007	0.004

企业 2 质量月报

日期	氢氧化铜 [Cu(OH)2] w/%	铜 (Cu) w/%	汞 (Hg) w/%	砷 (As) w/%	镉 (Cd) w/%	铅 (Pb) w/%	铬 (Cr) w/%	镍 (Ni) w/%	锌 (Zn) w/%	铁 (Fe) w/%
2021.7	97.08	63.8	0.0001	0.0009	0.0001	0.0007	0.0006	0.0022	0.003	0.007
2021.8	97.40	63.66	0.0001	0.0003	0.0001	0.0009	0.0009	0.0021	0.0029	0.0044
2021.9	97.25	63.91	0.0001	0.0007	0.0001	0.0005	0.0028	0.0017	0.0023	0.0104
2021.1	97.33	64.31	0.0001	0.0005	0.0001	0.0007	0.0025	0.0008	0.0011	0.008
2021.11	97.90	64.68	0.0001	0.0004	0.0001	0.0004	0.0014	0.0020	0.0027	0.0069
2021.12	97.73	63.57	0.0001	0.0008	0.0001	0.0006	0.0005	0.0015	0.0021	0.0062
2022.1	97.85	64.00	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0021	0.0010	0.0014	0.004
2022.2	97.56	63.31	0.0001	0.0008	0.0001	/	0.0003	0.0023	0.0031	0.0064
2022.3	97.21	64.23	0.0001	0.001	0.0001	/	0.0017	0.0010	0.0013	0.0079
2022.4	97.51	65.73	0.0001	0.0008	0.0001	0.0008	0.0023	0.0016	0.0022	0.0103
2022.5	97.34	63.97	0.0001	0.0002	0.0001	0.0007	/	0.0019	0.0026	0.0084
2022.6	97.11	63.82	0.0001	0.0008	0.0001	0.001	0.0028	0.0024	0.0032	0.0101
2022.7	97.87	64.01	0.0001	0.0008	/	0.0001	0.0013	0.0024	0.0032	0.0079
2022.8	98.79	64.26	0.0001	0.001	0.0001	0.0002	0.0009	0.0010	0.0014	0.0056
2022.9	97.22	63.89	0.0001	0.0005	0.0001	0.001	0.0027	0.0015	0.002	0.0049
2022.1	97.84	64.64	0.0001	0.0007	0.0001	0.0006	0.0011	0.0009	0.0012	0.0031
2022.11	97.74	64.58	0.0001	0.0009	0.0001	0.0005	0.0020	0.0010	0.0014	0.0034
2022.12	97.76	63.94	0.0001	0.0005	0.0001	0.0009	/	0.0015	0.002	0.0051
2023.1	97.23	63.29	0.0001	0.0009	0.0001	0.0003	0.0011	0.0018	0.0024	0.0058
2023.2	97.00	63.49	0.0001	0.0005	0.0001	0.0006	0.0028	0.0022	0.003	0.0101
2023.3	97.44	63.73	0.0001	0.001	0.0001	0.0008	0.0009	0.0011	0.0015	0.0109
2023.4	98.02	64.11	0.0001	0.0002	0.0001	0.0007	0.0023	0.0013	0.0017	0.0093
2023.5	97.52	63.74	0.0001	0.0004	0.0001	0.0001	0.0003	0.0021	0.0029	0.0081
2023.6	98.16	63.85	0.0001	0.0002	0.0001	/	0.0017	0.0020	0.0027	0.0053

企业 3 质量月报

日期	氢氧化铜 [Cu(OH) ₂]w/%	铜 (Cu) w/%	汞 (Hg) w/%	砷 (As) w/%	镉 (Cd) w/%	铅 (Pb) w/%	铬 (Cr) w/%	镍 (Ni) w/%	钠 (Na) w/%	锌 (Zn) w/%	铁 (Fe) w/%
2021.3	97.51	63.52	0.0001	0.0001	0.0001	0.0007	0.001	0.0009	0.030	0.0030	0.0080
2021.4	97.16	63.29	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0007	0.0008	0.056	0.0038	0.0015
2021.5	97.20	63.32	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0007	0.0014	0.054	0.0034	0.0013
2021.6	97.46	63.49	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0008	0.0017	0.065	0.0032	0.0021
2021.7	97.28	63.37	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0008	0.0019	0.071	0.0034	0.0023
2021.8	97.51	63.52	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0007	0.002	0.048	0.0031	0.0021
2021.9	97.57	63.56	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0011	0.0008	0.021	0.0027	0.0066
2021.10	97.96	63.81	0.0001	0.0001	0.0001	0.0007	0.0011	0.0002	0.030	0.0006	0.020
2021.11	97.77	63.69	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0013	0.0013	0.042	0.0015	0.0080
2021.12	97.59	63.57	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0015	0.0012	0.049	0.0019	0.010
2022.1	97.19	63.31	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0009	0.0014	0.060	0.0026	0.0024
2022.2	97.20	63.32	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.001	0.0014	0.077	0.005	0.004
2022.3	97.42	63.46	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0018	0.003	0.054	0.0032	0.015
2022.4	97.10	63.25	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0007	0.0017	0.064	0.003	0.0042
2022.5	97.67	63.62	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.001	0.0026	0.046	0.0035	0.015
2022.6	97.63	63.60	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0010	0.0060	0.046	0.005	0.020
2022.7	98.00	63.84	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0009	0.0014	0.033	0.003	0.004
2022.8	97.94	63.80	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0015	0.002	0.025	0.003	0.014
2022.9	97.70	63.64	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.002	0.0025	0.040	0.003	0.018
2022.10	97.56	63.55	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.001	0.006	0.036	0.009	0.013
2022.11	97.37	63.43	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0008	0.003	0.042	0.005	0.009
2022.12	97.74	63.67	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0007	0.0008	0.090	0.0025	0.0025
2023.1	97.59	63.57	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0008	0.0012	0.030	0.0030	0.0030
2023.2	97.67	63.62	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0007	0.0006	0.070	0.0025	0.0027