

电镀用二水合氯化铜

Copper chloride dihydrate for electroplating use

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

电镀用二水合氯化铜

警告：按 GB 12268—2012 第 6 章的规定，本产品属第 8 类腐蚀性物质，操作时应小心谨慎。使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了电镀用二水合氯化铜的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输、贮存。

本文件适用于电镀用二水合氯化铜。

注：该产品主要用作电镀铜、电镀黄铜、化学镀铜工艺的添加剂。

2 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 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 610—2008 化学试剂 砷测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 12268—2012 危险货物物品名表

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 2 部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分：制剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

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）

5 要求

5.1 外观：蓝绿色晶体或粉末。

5.2 电镀用二水合氯化铜按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1

项 目	指 标	
	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	97.0
水不溶物 $w/\%$	≤ 0.005	0.005
砷（As） $w/\%$	≤ 0.0005	0.001
钙（Ca） $w/\%$	≤ 0.003	0.005
镉（Cd） $w/\%$	≤ 0.0003	0.0005
钴（Co） $w/\%$	≤ 0.001	0.002
铬（Cr） $w/\%$	≤ 0.0005	0.001
铁（Fe） $w/\%$	≤ 0.001	0.002
镁（Mg） $w/\%$	≤ 0.003	0.005
锰（Mn） $w/\%$	≤ 0.001	0.002
镍（Ni） $w/\%$	≤ 0.003	0.005
铅（Pb） $w/\%$	≤ 0.0005	0.001
锌（Zn） $w/\%$	≤ 0.002	0.003

6 试验方法

6.1 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

6.2 外观检验

在自然光下，用目视法判定外观。

6.3 二水合氯化铜含量的测定

6.3.1 原理

试样用水溶解，在微酸性条件下，加入适量的碘化钾与二价铜作用，析出等摩尔碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘，从消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算出二水合氯化铜含量。

6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 碘化钾。

6.3.2.2 硫酸溶液：20%。

6.3.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.2.4 淀粉指示液（10g/L）。

6.3.3 试验步骤

称取约0.5 g试样，精确至0.000 2g，置于250 mL碘量瓶中，加100 mL水，摇匀。加5 mL硫酸溶液，加3 g碘化钾，摇匀，水封置于暗处放置10 min。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，近终点时，加入3 mL淀粉指示液（10g/L），继续滴定至溶液蓝色消失，即为终点。

同时同样作空白试验，空白试验除不加试样外，其他操作及加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与测定试验相同。

6.3.4 试验数据处理

二水合氯化铜含量以质量分数以 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0)cM}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_1 ——滴定试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——二水合氯化铜（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=170.48$ ）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.20 %。

6.4 水不溶物含量的测定

6.4.1 试剂或材料

氨水溶液：1+4。

6.4.2 仪器设备

6.4.2.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 5 μm~15 μm。

6.4.2.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 105 °C±2 °C。

6.4.3 试验步骤

称取约50 g试样，精确至0.01 g，置于400 mL烧杯中，加200 mL水，加热溶解。趁热用已于105 °C±2 °C下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤，以热水洗涤滤渣至洗液无色并用氨水溶液检查无铜离子反应时为止。将玻璃砂坩埚连同水不溶物一并置于105 °C±2 °C电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

6.4.4 试验数据处理

水不溶物含量以质量分数 w_2 计，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——水不溶物和玻璃砂坩埚质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——玻璃砂坩埚质量的数值，单位为克（g）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.005%。

6.5 钙含量、镉含量、钴含量、铬含量、铁含量、镁含量、锰含量、镍含量、铅含量和锌含量的测定—原子吸收分光光度法（仲裁法）

6.5.1 原理

使用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计相应波长处，采用标准加入法测定待测元素的含量。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 盐酸。

6.5.2.2 钙标准溶液：1 mL 溶液含钙（Ca）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钙标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.3 镉标准溶液：1 mL 溶液含镉（Cd）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镉标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.4 钴标准溶液：1 mL 溶液含钴（Co）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钴标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.5 铬标准溶液：1 mL 溶液含铬（Cr）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.6 铁标准溶液：1 mL 溶液含铁（Fe）0.1mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.7 镁标准溶液：1 mL 溶液含镁（Mg）0.01mg。用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镁标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.8 锰标准溶液：1 mL 溶液含锰（Mn）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的锰标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.9 镍标准溶液：1 mL 溶液含镍（Ni）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镍标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.10 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅（Pb）0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.11 锌标准溶液：1 mL 溶液含锌（Zn）0.01mg。用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的锌标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.12 水：符合 GB/T 6682—2008 二级水的要求。

6.5.3 仪器设备

原子吸收分光光度计：配有钙空心阴极灯、镉空心阴极灯、钴空心阴极灯、铬空心阴极灯、铁空心阴极灯、镁空心阴极灯、锰空心阴极灯、镍空心阴极灯、铅空心阴极灯、锌空心阴极灯。

6.5.4 试验步骤

6.5.4.1 试验溶液的制备

6.5.4.1.1 试验溶液 A 的制备

称取约 25 g 试样，精确至 0.000 2 g，加 5 mL 盐酸，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 水，搅拌至试样溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.4.1.2 试验溶液 B 的制备

称取约 2 g 试样，精确至 0.000 2 g，加 5 mL 盐酸，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 水，搅拌至试样溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.4.2 试验

6.5.4.2.1 标准曲线溶液 A 的制备

在六个 100 mL 容量瓶中分别加入 10 mL 试验溶液 A，按表 2 的要求分别加入相应的杂质标准溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

表 2

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
钙	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
镉	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
钴	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
铬	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50

铁	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
锰	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
镍	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
铅	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50

6.5.4.2.2 标准曲线溶液 B 的制备

在六个100 mL容量瓶中分别加入10 mL试验溶液B,按表3的要求加入相应的杂质标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

表 3

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
镁	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
锌	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50

6.5.4.2.3 标准曲线的绘制

调试原子吸收分光光度计,按表4给出的杂质元素测定波长,以水调零,测量上述标准曲线溶液的吸光度。

表 4

杂质元素	钙	镉	钴	铬	铁	镁	锰	镍	铅	锌
测定波长/nm	422.7	228.8	240.7	357.9	248.3	285.2	279.5	232.0	283.3	213.8

以待测杂质元素标准溶液的质量浓度 (mg/L) 为横坐标,对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线,将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为被测杂质元素的质量浓度 (mg/L)。

6.5.5 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_3 计,按公式 (3) 计算:

$$w_3 = \frac{\rho \times 0.1 \times 10^{-3}}{m \times (10/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ ——由标准曲线上查得试验溶液中待测元素的质量浓度的数值,单位为毫克每升 (mg/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值一等品不大于 0.0001%,合格品不大 0.0002%。

6.6 砷含量、钙含量、镉含量、钴含量、铬含量、铁含量、镁含量、锰含量、镍含量、铅含量和锌含量的测定-电感耦合等离子体发射光谱法

6.6.1 原理

试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体，在高温和惰性气体中被气化、原子化、激发和电离。被测元素的原子或离子被激发时，电子在原子内不同能级跃迁，当由高能态向低能态跃迁时产生特征辐射，通过确定这种特征辐射的波长及其相对强度，可对各元素进行定量分析。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 盐酸溶液：1+1，用优级纯试剂配制。

6.6.2.2 砷标准溶液：1 mL 溶液含砷（As） 0.01 mg。用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

6.6.2.3 钙标准溶液、镉标准溶液、钴标准溶液、铬标准溶液、铁标准溶液、镁标准溶液、锰标准溶液、镍标准溶液、铅标准溶液和锌标准溶液：浓度及配置方法同 6.5.2.2~6.5.2.11。

6.6.2.4 水：符合 GB/T 6682—2008 二级水的要求。

6.6.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

6.6.4 试验步骤

6.6.4.1 试验溶液 C 的制备

称取约 1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 水和 5 mL 盐酸溶液，搅拌至样品溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.6.4.2 标准曲线的绘制

按表 5 的要求分别移取相应的杂质标准溶液，置于六个 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

表 5

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
砷	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
钙	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
镉	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
钴	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
铬	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
铁	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
镁	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
锰	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
镍	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
铅	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
锌	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00

调试电感耦合等离子体发射光谱仪，按表 6 给出的杂质元素测定波长，测定标准溶液中各待测杂质元素的发射强度，以杂质元素标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的发射强度为纵坐标绘制标准曲线。

表 6

杂质元素	砷	钙	镉	钴	铬	铁
测定波长/nm	188.980	396.847	214.439	228.615	267.716	238.204
杂质元素	镁	锰	镍	铅	锌	
测定波长/nm	285.213	257.610	231.604	220.353	206.200	

6.6.4.3 试验

按照 6.6.4.2 相同条件测定试验溶液 C 中各待测杂质元素的发射强度。从标准曲线上查出待测杂质元素的质量浓度（mg/L）。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.6.5 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_4 计，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{(\rho - \rho_0) \times 0.1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ ——由标准曲线上查得试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——由标准曲线上查得空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值一等品不大于 0.0001%，合格品不大 0.0002%。

6.7 砷含量的测定—砷斑法

称取 0.50 g ± 0.01 g 试样，加 5 mL 水溶解，加 3 mL 乙酸（冰醋酸）及 2 g 碘化钾，盖上表面皿，放置 5 min。加 0.2 g 抗坏血酸使之溶解，用水稀释至 40 mL，加 6 mL 盐酸，摇匀。滴加氯化亚锡溶液（400 g/L）至溶液无色，摇匀，放置 10 min。加 2.5 g 无砷锌，立即塞上预先装有乙酸铅棉花及溴化汞试纸的定砷吸收管，于暗处在 25℃ ~ 30℃ 放置 1 h ~ 1.5 h。溴化汞试纸所呈棕黄色不应深于标准比色试纸。

标准比色试纸的制备：一等品取含 0.0025 mg 砷（As）、合格品取含 0.005 mg 砷（As）的标准溶液，与试样同时同样处理。

7 检验规则

- 7.1 本文件规定的所有指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。
- 7.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的相同等级的电镀用二水合氯化铜为一批。每批产品不超过 20 t。
- 7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时，将采样器自包装袋的上方斜插入至料层深度的 3/4 处采样。将采得的样品混匀后，按四分法缩分至不少于 500 g，分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶或塑料袋中，密封。瓶或袋上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份作为实验室样品，另一份保存备查，保留时间由生产厂根据实际需要确定。
- 7.4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。
- 7.5 检验结果如有指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品为不合格。

8 标志、标签

- 8.1 电镀用二水合氯化铜包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB 190 中规定的“腐蚀性物质”标签及。
- 8.2 每批出厂的电镀用二水合氯化铜都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

9 包装、运输、贮存

- 9.1 电镀用二水合氯化铜内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，外包装采用塑料编织袋、纸板桶或铁桶。包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口；外包装应牢固封口。每件净含量为 25 kg，也可根据用户要求的规格进行包装。
- 9.2 电镀用二水合氯化铜在运输过程中应有遮盖物，保持包装的密封性，防止暴晒、雨淋、受潮。不应与钠、钾等活性金属混运。
- 9.3 电镀用二水合氯化铜应贮存在阴凉、通风、干燥的库房。防止暴晒、雨淋、受潮。不应与钠、钾等活性金属混装混贮。
-