ICS 65.100

CCS G 23

|  |
| --- |
|  |

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T XXXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  |

农药产品中有效成分含量测定

通用分析方法 化学分析法

General methods for determination of active ingredient content of pesticides —Chemical method of analysis

|  |
| --- |
|  |
| （本稿完成日期：2023.07） |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中华人民共和国农业农村部   发布

目  次

[前言 II](#_Toc139571015)

[引言 III](#_Toc139571016)

[1　范围 1](#_Toc139571017)

[2　规范性引用文件 1](#_Toc139571018)

[3　术语和定义 1](#_Toc139571019)

[4　一般规定 1](#_Toc139571020)

[5　试验方法 1](#_Toc139571021)

[5.1　波尔多液（bordeaux　mixture） 1](#_Toc139571022)

[5.2　代森铵（amobam） 5](#_Toc139571023)

[5.3　代森联（metiram） 6](#_Toc139571024)

[5.4　福美锌（ziram） 9](#_Toc139571025)

[5.5　混合氨基酸铜 10](#_Toc139571026)

[5.6　碱式硫酸铜（copper　sulfate　basic） 11](#_Toc139571027)

[5.7　硫酸铜钙（copper　calcium　sulphate） 12](#_Toc139571028)

[5.8　络氨铜（cuaminosulfate） 15](#_Toc139571029)

[5.9　氯溴异氰尿酸（chloroisobromine　cyanuric　acid） 16](#_Toc139571030)

[5.10　氢氧化铜（copper　hydroxide） 17](#_Toc139571031)

[5.11　石硫合剂（lime　sulfur） 18](#_Toc139571032)

[5.12　王铜（copper　oxychloride） 21](#_Toc139571033)

[5.13　威百亩（metam　sodium） 24](#_Toc139571034)

[5.14　氧化亚铜（cuprous　oxide） 24](#_Toc139571035)

[5.15　乙酸铜（copper　acetate） 25](#_Toc139571036)

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。

本文件由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本文件起草单位：农业农村部农药检定所、中国农业大学、北京工业大学、中国矿业大学（北京）、沈阳沈化院测试技术有限公司、湖南安全生产科学研究有限公司、山东省农药科学研究院、贵州健安德科技有限公司。

本文件主要起草人：

引  言

本文件为农药产品中有效成分含量测定通用分析方法系列标准之一。

本文件描述了15种农药有效成分的化学分析方法，其中：

1. 11种农药有效成分是通过开展实验室内方法确认和实验室间协同验证试验，新建的化学分析方法。
2. 威百亩是直接引用行业标准中的化学分析方法，注明引用的行业标准号；代森联相关产品已完成行业标准报批，但还未发布实施，未给出行业标准号，因此依据标准报批稿描述试验方法；代森铵和福美锌是引用代森联的分析方法。

农药产品中有效成分含量测定通用分析方法 化学分析法

1. 范围

本文件描述了波尔多液等15种农药有效成分化学分析方法。

本文件适用于农药产品中波尔多液等15种有效成分含量的测定。

1. 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂\_试验方法中所用制剂及制品的制备

NY/T 4080—2022 威百亩可溶液剂

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和蒸馏水。本文件所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，应按GB/T 601、GB/T 603的规定制备。

1. 试验方法

警告：使用本文件的人员应有实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

* 1. 波尔多液（bordeaux mixture）
     1. 铜离子和波尔多液质量分数的测定
        1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和波尔多液的质量分数。

反应式如下：







* + - 1. 试剂和溶液
         1. 氨水。
         2. 冰乙酸。
         3. 碘化钾。
         4. 氟化钠。
         5. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
         6. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
         7. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
         8. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      2. 测定步骤

称取含0.7 g（精确至0.000 1 g）波尔多液的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入30 mL硫酸溶液，煮沸5 min，冷却至室温后转移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取50 mL上述溶液，置于250 mL碘量瓶中，缓慢加入氨水同时振摇碘量瓶，出现蓝色絮状沉淀后继续滴加氨水，直至生成的沉淀物全部重新溶解，形成深蓝色溶液，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（1）计算，波尔多液的质量分数按公式（2）计算：

………………………………（1）

………………………………（2）

式中：

*ɷ*1——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* ——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m* ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

500 ——换算系数；

*ɷ***＇**1——试样中波尔多液的质量分数，%；

*f* ——波尔多液中铜的质量百分比，以小数表示。

不同配制方法生产的波尔多液*f*值不同。

* + 1. 钙离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用盐酸溶液溶解，以甲基磺酸溶液为淋洗液，使用阳离子分析柱和电导检测器，对试样中的钙离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 水：超纯水。
         2. 盐酸溶液：*ω*（HCl）=0.1%。
         3. 甲基磺酸溶液：*c*（CH4O3S）=20 mmol/L。
         4. 氯化钙标样：已知质量分数，*ω*≥98.0%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac CS12A阳离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：甲基磺酸溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：10 μL。
         6. 保留时间：钙离子约11.0 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.07 g（精确至0.000 1 g）氯化钙标样，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.025 g（精确至0.000 1 g）钙离子的试样，置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针钙离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

试样中钙离子的质量分数按公式（3）计算：

…………………………………（3）

式中：

*ɷ*1a——试样中钙离子的质量分数，%；

*A*2——试样溶液中钙离子峰面积的平均值；

*m*1——标样的质量的数值，单位为克（g）；

*ω*a——标样中氯化钙的质量分数，%；

*A*1——标样溶液中钙离子峰面积的平均值；

*m*2——试样的质量的数值，单位为克（g）；

*M*1——钙离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*1=40.08）；

*M*2——氯化钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*2=110.98）。

* + 1. 硫酸根离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用盐酸溶液溶解，以氢氧化钾溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和电导检测器，对试样中的硫酸根离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 水：超纯水。
         2. 氢氧化钾溶液：*c*（KOH）=18.0 mmol/L。
         3. 盐酸溶液：*ω*（HCl）=0.1%。
         4. 硫酸钠标样：已知质量分数，*ω*≥98.0%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac AS23阴离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：氢氧化钾溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：10 μL。
         6. 保留时间：硫酸根离子约9.5 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.07 g（精确至0.000 1 g）硫酸钠标样，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.05 g（精确至0.000 1 g）硫酸根离子的试样，置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针硫酸根离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

试样中硫酸根离子的质量分数按公式（4）计算：

…………………………………（4）

式中：

*ɷ*1b——试样中硫酸根离子的质量分数，%；

*A*4——试样溶液中硫酸根离子峰面积的平均值；

*m*3——标样的质量的数值，单位为克（g）；

*ω*b——标样中硫酸钠的质量分数，%；

*A*3——标样溶液中硫酸根离子峰面积的平均值；

*m*4——试样的质量的数值，单位为克（g）；

*M*3——硫酸根离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*3＝96.06）；

*M*4——硫酸钠的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*4＝142.04）。

* 1. 代森铵（amobam）

称取含0.2 g（精确至0.000 1 g）代森铵的试样，按5.3.1进行。试样中代森铵的质量分数按公式（5）计算：

………………………………（5）

式中：

*ω*2——试样中代森铵的质量分数，%；

*c*2——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*3——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*V*2——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*M*5——代森铵（1/2 C4H14N4S4）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*5=123.22）；

*m*5——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

* 1. 代森联（metiram）
     1. 代森联质量分数的测定
        1. 方法提要

试样于煮沸的氢碘酸-冰乙酸溶液中分解，生成乙二胺盐、二硫化碳及干扰分析的硫化氢气体。先用乙酸铅溶液吸收硫化氢，再用氢氧化钾-甲醇溶液吸收二硫化碳，并生成甲基磺原酸钾，吸收二硫化碳的氢氧化钾-甲醇溶液用乙酸中和后立即以碘标准滴定溶液滴定。

反应式如下：

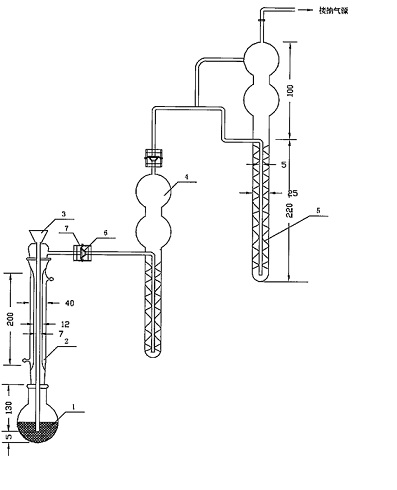






* + - 1. 试剂和溶液
         1. 甲醇。
         2. 冰乙酸溶液：*Φ*（CH3COOH）=36%。
         3. 氢碘酸溶液：*Φ*（HI）=45%。
         4. 氢氧化钾-甲醇溶液：*ρ*（KOH）=110 g/L。
         5. 氢碘酸-冰乙酸溶液：*ψ*（氢碘酸溶液 : 冰乙酸溶液）=13 : 87。（该溶液须使用前配制）
         6. 乙酸铅溶液：*ρ*（乙酸铅）=100 g/L。
         7. 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物，纯度按如下方法检查：溶解约0.5 g该物质于100 mL水中，以淀粉为指示剂，用碘标准滴定溶液滴定，1 mL碘溶液[*c*（1/2 I2）=0.100 0 mol/L]相当于0.022 53 g二乙基二硫代氨基甲酸钠。
         8. 碘标准滴定溶液：*c*（1/2 I2）=0.1 mol/L。
         9. 酚酞指示液：*ρ*（酚酞）=10 g/L乙醇溶液。
         10. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      2. 测定装置及装置回收率的测定
         1. 测定装置

单位为毫米



标引序号说明：

1——150 mL烧瓶；

2——直形冷凝管；

3——长颈漏斗（加酸管）；

4——第一吸收管；

5——第二吸收管；

6——球磨；

7——夹子。

1. 测定装置示意图
   * + - 1. 装置回收率的测定

操作步骤同5.3.1.4，用二乙基二硫代氨基甲酸钠代替代森联样品，用来检查仪器及试剂。装置回收率应在99%～101%之间。

* + - 1. 测定步骤

称取含0.2 g(精确至0.000 1 g) 代森联的试样，置于圆底烧瓶中，第一吸收管加50 mL乙酸铅溶液，第二吸收管加50 mL氢氧化钾-甲醇溶液。连接代森联测定装置，并检查装置的密封性。打开冷却水，开启抽气源，控制抽气速度（抽气速度控制在加酸管无返液现象，约每秒2～6个气泡），使气泡均匀稳定地通过吸收管。

通过长颈漏斗向圆底烧瓶加50 mL氢碘酸-冰乙酸溶液，摇匀。同时立即加热烧瓶，小心控制防止反应液冲出，保持微沸50 min。停止加热，拆开装置，取下第二吸收管，将内容物用200 mL水分三次洗入500 mL锥形瓶中。以酚酞指示液检查吸收管，洗至管内无内残物，用冰乙酸溶液中和至酚酞退色，再过量3～4滴，立即用碘标准滴定溶液滴定。同时不断摇动，近终点时加3 mL淀粉指示液，继续滴定至溶液呈浅灰紫色。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中代森联的质量分数按公式（6）计算：

………………………………（6）

式中：

*ω*3——试样中代森联的质量分数，%；

*c*2——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V*3——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*V*2——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*M*6——代森联［1/8(C16H33N11S16Zn3)*x*］的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*6=136.10）；

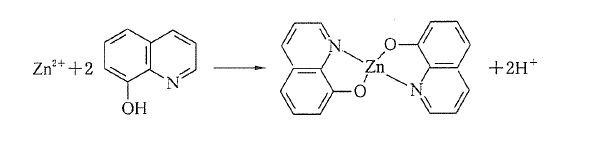
*m*6——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

* + 1. 锌离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样以浓硝酸分解后，用氢氧化钠溶液中和，在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中加8-羟基喹啉进行沉淀，用玻璃砂芯坩埚过滤后恒重。

反应式如下：



* + - 1. 试剂和溶液
         1. 浓硝酸。
         2. 抗坏血酸。
         3. 氢氧化钠溶液Ⅰ：*ρ*(NaOH)=80 g/L。
         4. 氢氧化钠溶液Ⅱ：*ρ*(NaOH)=400 g/L。
         5. 8-羟基喹啉乙醇溶液：*ρ*（8-羟基喹啉）=10 g/L。
         6. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取136 g乙酸钠（CH3COONa·3H2O）溶于适量水，加108 ml冰乙酸，用水稀释至1000 ml。
      2. 仪器
         1. 玻璃砂芯漏斗：G2、G4。
         2. 恒温水浴锅。
         3. 电热板。
         4. 烘箱。
      3. 测定步骤

称取约含0.02 g（精确至0.000 1g）锌离子的试样，置于250 ml碘量瓶中，加20 mL浓硝酸，缓慢加热至无棕色气体产生，防止暴沸，冷却，加50 mL水，将溶液用G2漏斗过滤至500 mL烧杯中，用150 mL水分5次洗涤，加0.5 g抗坏血酸，溶解后用氢氧化钠溶液Ⅱ中和至pH≈2，再用氢氧化钠溶液Ⅰ中和至pH≈4，加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加热至80 ℃，边搅动边加入15 mL 8-羟基喹啉溶液，在80 ℃下保持25 min，并不时搅动，用恒重的G4漏斗过滤，每次用10 mL热水，搅动沉淀洗涤7次，于110 ℃～115 ℃烘至恒重。

* + - 1. 计算

试样中锌离子的质量分数按公式（7）计算：

…………………………………（7）

式中：

*ɷ*3a——试样中锌离子的质量分数，%；

*m*8——沉淀物的质量的数值，单位为克（g）；

*M*7 ——锌离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*7=65.38）；

*m*7 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

*M*8 ——8-羟基喹啉锌的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*8=353.71）。

* 1. 福美锌（ziram）
     1. 福美锌质量分数的测定

称取含0.2 g（精确至0.000 1 g）福美锌的试样，按5.3.1进行。试样中福美锌的质量分数按公式（8）计算：

………………………………（8）

式中：

*ω*4——试样中福美锌的质量分数，%；

*c*2——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*3——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*V*2——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

*M*9——福美锌（1/2 C6H12N2S4Zn）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*9=152.92）；

*m*9——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

* + 1. 锌离子质量分数的测定

按5.3.2进行。

* 1. 混合氨基酸铜
     1. 方法提要

试样在弱酸性条件下，以1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚（PAN）为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，根据消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和混合氨基酸铜的质量分数。

反应式如下：





* + 1. 试剂和溶液
       1. 乙醇。
       2. 冰乙酸。
       3. 1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚（PAN）指示液：*ρ*（PAN）=2 g/L乙醇溶液。
       4. 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液：*c*（EDTA）=0.05 mol/L。
    2. 测定步骤

称取含0.05 g（精确至0.000 1 g）铜离子的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入15 mL水和5 mL冰乙酸，摇匀后静置5 min，加入2 mL PAN指示液，然后再加入5 mL乙醇，摇匀。用EDTA标准滴定溶液滴定，溶液由紫红色变为墨绿色即为终点。

* + 1. 计算

试样中铜离子质量分数按公式（9）计算，混合氨基酸铜质量分数按公式（10）计算：

…………………………………（9）

……………………………（10）

式中：

*ω*5——试样中铜离子的质量分数，%；

*c*3——EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*5——滴定试样溶液消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——滴定空白溶液消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*1=63.55）；

*m*10——试样的质量，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数；

*ɷ***＇**5——试样中混合氨基酸铜的质量分数，以%表示；

*M*10——混合氨基酸铜的平均摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*10=313）。

* 1. 碱式硫酸铜（copper sulfate basic）
     1. 铜离子和碱式硫酸铜质量分数的测定
        1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和碱式硫酸铜的质量分数。

反应式如下：







* + - 1. 试剂和溶液
         1. 氨水。
         2. 冰乙酸。
         3. 碘化钾。
         4. 氟化钠。
         5. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
         6. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
         7. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
         8. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      2. 测定步骤

称取含0.3 g（精确至0.000 1 g）碱式硫酸铜的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入30 mL硫酸溶液，煮沸5 min，冷却至室温后转移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取50 mL上述溶液，置于250 mL碘量瓶中，缓慢加入氨水同时振摇碘量瓶，出现蓝色絮状沉淀后继续滴加氨水，直至生成的沉淀物全部重新溶解，形成深蓝色溶液，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（11）计算，碱式硫酸铜的质量分数按公式（12）计算：

…………………………………（11）

……………………………（12）

式中：

*ɷ*6——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*1=63.55）；

*m*11——试样的质量的数值，单位为克（g）；

500 ——换算系数；

*ɷ***＇**6——试样中碱式硫酸铜的质量分数，%；

*M*11——碱式硫酸铜[1/2 Cu2(OH)2SO4]的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*11=128.58）。

* + 1. 硫酸根离子质量分数的测定

按5.1.3进行。

* 1. 硫酸铜钙（copper calcium sulphate）
     1. 铜离子和硫酸铜钙质量分数的测定
        1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和碱式硫酸铜的质量分数。

反应式如下：







* + - 1. 试剂和溶液
         1. 氨水。
         2. 冰乙酸。
         3. 碘化钾。
         4. 氟化钠。
         5. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
         6. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
         7. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
         8. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      2. 测定步骤

称取含0.75 g（精确至0.000 1 g）铜离子的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入30 mL硫酸溶液，煮沸5 min，冷却至室温后转移至250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取50 mL上述溶液，置于250 mL碘量瓶中，缓慢加入氨水同时振摇碘量瓶，出现蓝色絮状沉淀后继续滴加氨水，直至生成的沉淀物全部重新溶解，形成深蓝色溶液，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（13）计算，硫酸铜钙的质量分数按公式（14）计算：

…………………………………（13）

……………………………（14）

式中：

*ɷ*7——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m*12——试样的质量的数值，单位为克（g）；

200 ——换算系数；

*ɷ***＇**7——试样中硫酸铜钙的质量分数，%；

*M*12——硫酸铜钙[1/4 CuSO4·3Cu(OH)2·3CaSO4]的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*12=215.20）。

硫酸铜钙一般含0.5～3个结晶水，本文件以无水硫酸铜钙计算摩尔质量。

* + 1. 钙离子质量分数的测定

按5.1.2进行。

* + 1. 硫酸根离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用盐酸溶液溶解，以氢氧化钾溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和电导检测器，对试样中的硫酸根离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 水：超纯水。
         2. 氢氧化钾溶液：*c*（KOH）=10.0 mmol/L。
         3. 盐酸溶液：*ω*（HCl）=0.1%。
         4. 硫酸钠标样：已知质量分数，*ω*≥98.0%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac AS23阴离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：氢氧化钾溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：25 μL。
         6. 保留时间：硫酸根离子约17.6 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.05 g（精确至0.000 1 g）硫酸钠标样，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.03 g（精确至0.000 1 g）硫酸根离子的试样，置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针硫酸根离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

同5.1.3.6。

* 1. 络氨铜（cuaminosulfate）
     1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和络氨铜的质量分数。

反应式如下：







* + 1. 试剂和溶液
       1. 氨水。
       2. 冰乙酸。
       3. 碘化钾。
       4. 氟化钠。
       5. 异丙醇。
       6. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
       7. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
       8. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
       9. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
    2. 测定步骤

称取含0.1 g（精确至0.000 1 g）铜离子的试样，置于250 mL碘量瓶中，加入20 mL异丙醇和30 mL硫酸溶液，摇匀后静置5 min。缓慢加入3 mL氨水，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至淡紫色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至紫色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + 1. 计算

试样中铜离子质量分数按公式（15）计算，络氨铜质量分数按公式（16）计算：

…………………………………（15）

……………………………（16）

式中：

*ɷ*8——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m*13——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数；

*ɷ***＇**8——试样中络氨铜的质量分数，%；

*M*13——络氨铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*13=227.65）。

* 1. 氯溴异氰尿酸（chloroisobromine cyanuric acid）
     1. 方法提要

试样用氢氧化钠溶液溶解，在弱酸性条件下，释放出氯气和溴气，加入适量的碘化钾与氯气和溴气反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中氯溴异氰尿酸的质量分数。

反应式如下：’









* + 1. 试剂和溶液
       1. 碘化钾。
       2. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
       3. 硫酸溶液： *ɷ*（H2SO4）=20%。
       4. 氢氧化钠溶液：*ρ*（NaOH）=5 g/L。
       5. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
       6. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
    2. 测定步骤

称取含0.15 g（精确至0.000 1 g）氯溴异氰尿酸的试样，置于250 mL碘量瓶中，加入100 mL氢氧化钠溶液使试样溶解，加入5 mL硫酸溶液，再加入1.0 g碘化钾，立即盖好瓶盖，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + 1. 计算

试样中氯溴异氰尿酸质量分数按公式（17）计算：

…………………………………（17）

式中：

*ɷ*9——试样中氯溴异氰尿酸的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*14——氯溴异氰尿酸（1/2 C3HO3N3ClBr）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*14=121.21）；

*m*14——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

* 1. 氢氧化铜（copper hydroxide）
     1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和氢氧化铜的质量分数。

反应式如下：







* + 1. 试剂和溶液
       1. 氨水。
       2. 冰乙酸。
       3. 碘化钾。
       4. 氟化钠。
       5. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
       6. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
       7. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
       8. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
    2. 测定步骤

称取含0.75 g（精确至0.000 1 g）铜离子的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入30 mL硫酸溶液，煮沸5 min，冷却至室温后转移至250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取50 mL上述溶液，置于250 mL碘量瓶中，缓慢加入氨水同时振摇碘量瓶，出现蓝色絮状沉淀后继续滴加氨水，直至生成的沉淀物全部重新溶解，形成深蓝色溶液，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（18）计算，氢氧化铜的质量分数按公式（19）计算：

…………………………………（18）

……………………………（19）

式中：

*ɷ*10——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m*15——试样的质量的数值，单位为克（g）；

200 ——换算系数；

*ɷ***＇**10——试样中氢氧化铜的质量分数，%；

*M*15——氢氧化铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*15=97.56）。

* 1. 石硫合剂（lime sulfur）
     1. 石硫合剂质量分数的测定
        1. 方法提要

试样用水溶解，加入氯化锌氨水溶液转变成不稳定的多硫化锌，分解生成游离态的硫和硫化锌，加入亚硫酸钠和硫反应生成硫代硫酸盐，再加入甲醛，与过量的亚硫酸钠形成加成物，以淀粉为指示剂，用碘标准滴定溶液滴定硫代硫酸盐，根据消耗碘标准滴定溶液的体积，计算试样中石硫合剂的质量分数。

反应式如下：









* + - 1. 试剂和溶液
         1. 甲醛溶液：*ω*（HCHO）=38%。
         2. 酒石酸溶液：*ρ*（C4H6O6）=100 g/L。（该溶液须使用前配制）
         3. 氯化锌氨水溶液：称取50 g氯化锌，溶于500 mL水中，加入125 mL氨水和50 g氯化铵，用水稀释至1 000 mL，混和均匀。
         4. 亚硫酸钠溶液：*ρ*（Na4SO3）=100 g/L。（该溶液须使用前配制）
         5. 碘标准滴定溶液：*c*（1/2 I2）＝0.1 mol/L。
         6. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
         7. 甲基红指示液：*ρ*（甲基红）=2 g/L乙醇溶液。
      2. 测定步骤
         1. 总硫代硫酸盐的测定

称取含3.5 g（精确至0.000 1 g）多硫化钙的试样，置于250 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀，作为母液。量取15 mL 氯化锌氨水溶液和35 mL亚硫酸钠溶液，置于250 mL锥形瓶中，用移液管移入25 mL母液，将锥形瓶置于沸水浴中加热45 min，每隔10 min振摇一次，并用水淋洗锥形瓶内壁。

将锥形瓶从水浴中取出，加入15 mL甲醛溶液，静置5 min后转移至250 mL容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。用干燥的滤纸过滤，弃去最初的滤液，直至滤液清澈时收集滤液。用移液管移取50 mL滤液，置于250 mL锥形瓶中，加入2滴甲基红指示液，用酒石酸溶液中和，溶液由浅黄色变成红色，加入1 mL淀粉指示液，用碘标准滴定溶液滴定至蓝色（30 s不褪色）即为终点。

* + - * 1. 游离硫代硫酸盐的测定

量取15 mL 氯化锌氨水溶液和20 mL水，置于250 mL锥形瓶中，用移液管移入25 mL母液，将锥形瓶置于沸水浴中加热45 min，每隔10 min振摇一次，并用水淋洗锥形瓶内壁。

将锥形瓶从水浴中取出，加入15 mL甲醛溶液，静置5 min后转移至250 mL容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。将溶液用干燥的、直径不大于12.5 cm的滤纸过滤，弃去最初的滤液，直至滤液清澈时收集滤液。用移液管移取50 mL滤液，置于250 mL锥形瓶中，加入2滴甲基红指示液，用酒石酸溶液中和，溶液由浅黄色变成红色，加入1 mL淀粉指示液，用碘标准滴定溶液滴定至蓝色（30 s不褪色）即为终点。

* + - 1. 计算

试样中石硫合剂的质量分数按公式（20）计算：

……………………………（20）

式中：

*ɷ*11——试样中石硫合剂的质量分数，%；

*c*2——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*7——滴定试样溶液中总硫代硫酸盐消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6——滴定试样溶液中游离硫代硫酸盐消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* 16——石硫合剂（1/3 CaS4）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*16=56.11）。

*m*16——试样的质量的数值，单位为克（g）；

20 ——换算系数。

石硫合剂中硫原子数目不确定，本文件以CaS4计算摩尔质量。

* + 1. 钙离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用水溶解，以甲基磺酸溶液为淋洗液，使用阳离子分析柱和电导检测器，对试样中的钙离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 水：超纯水。
         2. 甲基磺酸溶液：*c*（CH4O3S）=20 mmol/L。
         3. 氯化钙标样：已知质量分数，*ω*≥98.0%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac CS12A阳离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：甲基磺酸溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：10 μL。
         6. 保留时间：钙离子约11.0 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.03 g（精确至0.000 1 g）氯化钙标样，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.01 g（精确至0.000 1 g）钙离子的试样，置于100 mL容量瓶中，用水溶液稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针钙离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

同5.1.2.6。

* 1. 王铜（copper oxychloride）
     1. 铜离子和王铜质量分数的测定
        1. 方法提要

试样经硫酸分解后，调节溶液的pH值为3.0～4.0，用氟化钠掩蔽铁离子，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和王铜的质量分数。

反应式如下：







* + - 1. 试剂和溶液
         1. 氨水。
         2. 冰乙酸。
         3. 碘化钾。
         4. 氟化钠。
         5. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
         6. 硫酸溶液：*ɷ*（H2SO4）=20%。
         7. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
      2. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      3. 测定步骤

称取含0.75 g（精确至0.000 1 g）铜离子的试样，置于250 mL锥形瓶中，加入30 mL硫酸溶液，煮沸5 min，冷却至室温后转移至250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取50 mL上述溶液，置于250 mL碘量瓶中，缓慢加入氨水同时振摇碘量瓶，出现蓝色絮状沉淀后继续滴加氨水，直至生成的沉淀物全部重新溶解，形成深蓝色溶液，用冰乙酸调pH至3.0～4.0，冷却至室温。加入0.3 g氟化钠充分溶解后，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液和5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，继续至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（21）计算，王铜的质量分数按公式（22）计算：

…………………………………（21）

……………………………（22）

式中：

*ɷ*12——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m*17——试样的质量的数值，单位为克（g）；

200 ——换算系数；

*ɷ***＇**12——试样中王铜的质量分数，%；

*M*17——王铜[1/4 3Cu(OH)2·CuCl]的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*17=106.78）。

* + 1. 氯离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用硝酸和水溶解，以氢氧化钾溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和电导检测器，对试样中的氯离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 硝酸。
         2. 氢氧化钾溶液：*c*（KOH）=18.0 mmol/L。
         3. 氯化钠标样：已知质量分数，*ω*≥99.5%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac AS11-HC阴离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：氢氧化钾溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：10 μL。
         6. 保留时间：氯离子约5.0 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.07 g（精确至0.000 1 g）氯化钠标样，置于50 mL容量瓶中，加入30 mL水和1 mL硝酸，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.04 g（精确至0.000 1 g）氯离子的试样，置于50 mL容量瓶中，加入30 mL水和1 mL硝酸，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针氯离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

试样中氯离子的质量分数按公式（23）计算：

…………………………………（23）

式中：

*ɷ*12a——试样中氯离子的质量分数，%；

*A*6——试样溶液中氯离子峰面积的平均值；

*m*18——标样的质量的数值，单位为克（g）；

*ω*c ——标样中氯化钠的质量分数，%；

*A*5——标样溶液中氯离子峰面积的平均值；

*m*19——试样的质量的数值，单位为克（g）；

*M*18——氯离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*18＝35.45）；

*M*19——氯化钠的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*19＝58.44）。

* 1. 威百亩（metam sodium）
     1. 威百亩质量分数的测定

按NY/T 4080—2022中5.5进行。

* + 1. 钠离子质量分数的测定

按NY/T 4080—2022中5.8进行。

* 1. 氧化亚铜（cuprous oxide）
     1. 方法提要

试样经混合酸溶液氧化生成二价铜，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中氧化亚铜的质量分数。

反应式如下：







* + 1. 试剂和溶液
       1. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
       2. 硫酸溶液：*Φ*（H2SO4）=15%。
       3. 硝酸溶液：*Φ*（HNO3）=65%。
       4. 混合酸溶液：*ψ*（硝酸溶液 : 硫酸溶液）=20 : 80。
       5. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
       6. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
    2. 测定步骤

称取含0.2 g（精确至0.000 1 g）氧化亚铜的试样，置于250 mL碘量瓶中，加入10 mL混合酸溶液液，用玻璃表面皿盖上，置于通风橱内加热，当棕色气体散尽后，加入100 mL水、0.3 g氟化钠和1.5 g尿素，再次加热至沸腾，取出，冷却至室温，用氨水调pH至3.0～4.0，加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇至蓝色加深，最后滴定至蓝色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + 1. 计算

试样中氧化亚铜的质量分数按公式（24）计算：

……………………………（24）

式中：

*ɷ*14——试样中氧化亚铜的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*20——氧化亚铜（1/2 Cu2O）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*20=71.55）；

*m*20——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

* 1. 乙酸铜（copper acetate）
     1. 铜离子和乙酸铜质量分数的测定
        1. 方法提要

试样用水溶解，在弱酸性条件下，加入适量的碘化钾与二价铜反应，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，根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算试样中铜离子和乙酸铜的质量分数。

反应式如下：







* + - 1. 试剂和溶液
         1. 碘化钾。
         2. 硫氰酸钾溶液：*ρ*（KSCN）=400 g/L。
         3. 乙酸溶液：*ψ*（冰乙酸 : 水）=1 : 1。
         4. 硫代硫酸钠标准滴定溶液：*c*（Na2S2O3）=0.1 mol/L。
         5. 淀粉指示液：*ρ*（淀粉）=10 g/L。
      2. 测定步骤

称取含0.4 g（精确至0.000 1 g）乙酸铜的试样，置于250 mL碘量瓶中，加入10 mL乙酸溶液和100 mL水，再加入3.0 g碘化钾，立即盖好瓶塞，用水密封瓶口，摇匀，避光静置10 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色，再加入5 mL硫氰酸钾溶液，剧烈振摇，最后滴定至蓝黑色消失即为终点。

同时进行空白试验。

* + - 1. 计算

试样中铜离子的质量分数按公式（25）计算，乙酸铜的质量分数按公式（26）计算：

……………………………（25）

………………………（26）

式中：

*ɷ*15——试样中铜离子的质量分数，%；

*c* ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*1——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*——铜离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*=63.55）；

*m*21——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数；

*M*21——乙酸铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*21=181.63）。

* + 1. 乙酸根离子质量分数的测定
       1. 方法提要

试样用用水溶解，以碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和电导检测器，对试样中的乙酸根离子进行离子色谱分离，外标法定量。

* + - 1. 试剂和溶液
         1. 水：超纯水。
         2. 碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液：称取0.430 g（精确至0.001 g）碳酸钠和0.168 g（精确至0.001 g）碳酸氢钠，溶于2 000 mL水中，混合均匀。
         3. 三水合乙酸钠标样：已知质量分数，*ω*≥98.0%。
      2. 仪器
         1. 离子色谱仪：具有电导检测器。
         2. 色谱柱： 250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac AS22阴离子分析柱。
         3. 过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。
      3. 离子色谱操作条件
         1. 淋洗液：碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液。
         2. 流速：1.0 mL/min。
         3. 柱温：30 ℃±2 ℃。
         4. 电导池温度：35 ℃±2 ℃。
         5. 进样体积：25 μL。
         6. 保留时间：乙酸根离子约4.1 min。
      4. 测定步骤
         1. 标样溶液的制备

称取0.06 g（精确至0.000 1 g）三水合乙酸钠标样，置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取2 mL上述溶液，置于10 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

* + - * 1. 试样溶液的制备

称取含0.025 g（精确至0.000 1 g）乙酸根离子的试样，置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取2 mL上述溶液，置于10 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

* + - * 1. 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针乙酸根离子峰面积的相对变化小于1.2%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

* + - 1. 计算

试样中乙酸根离子的质量分数按公式（27）计算：

…………………………………（27）

式中：

*ɷ*15a——试样中乙酸根离子的质量分数，%；

*A*8——试样溶液中乙酸根离子峰面积的平均值；

*m*22——标样的质量的数值，单位为克（g）；

*ω*d ——标样中三水合乙酸钠的质量分数，%；

*A*7——标样溶液中氯离子峰面积的平均值；

*m*23——试样的质量的数值，单位为克（g）；

*M*22——乙酸根离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*22＝59.04）；

*M*23——三水合乙酸钠的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（*M*23＝136.08）。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_