

中华人民共和国国家标准

GB 437—2009
代替 GB 437—1993

硫酸铜（农用）

Copper Sulfate (For crops use)

2009-04-27 发布

2009-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准修改采用FAO规格44.2s/TC/S(1989)《硫酸铜》(Copper Sulfate)。

本标准修改采用国外先进标准的方法为重新起草法。

本标准与FAO规格《硫酸铜》(Copper Sulfate)的主要技术性差异:

——本标准控制水不溶物为 $\leq 0.2\%$,酸度为 $\leq 0.2\%$,FAO规格未控制这两项指标。

本标准是对GB 437—1993《硫酸铜》的修订。

本标准与GB 437—1993《硫酸铜》的主要差异:

——取消了非农业用硫酸铜规格并同时取消了分等分级;

——本标准增加了杂质砷、铅和镉控制指标,并规定:砷质量分数 ≤ 25 mg/kg、铅质量分数 ≤ 125 mg/kg和镉质量分数 ≤ 25 mg/kg。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:青岛奥迪斯生物科技有限公司、江苏龙灯化学有限公司。

本标准主要起草人:高晓晖、管艳坤、李学臣、冯秀珍。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 437—1964、GB 437—1980、GB 437—1993(2004 复审确认)。

硫酸铜(农用)

该产品有效成分硫酸铜的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

ISO 通用名称:copper sulfate

化学名称:硫酸铜

结构式: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量:249.7(按 2005 国际相对原子质量计)

生物活性:杀菌

相对密度(15.6 °C):2.286

溶解度(g/kg):水中,148(0 °C);230.5(25 °C);335(50 °C);736(100 °C)

稳定性:硫酸铜结晶在空气中缓慢风化,在 110 °C 下失水变成白色一水合物($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。本品对铁有很强腐蚀性

1 范围

本标准规定了硫酸铜的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由含 5 个结晶水的硫酸铜及其生产中产生的杂质组成的硫酸铜。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 外观

蓝色或蓝绿色晶体,无可见外来杂质。

3.2 技术指标

硫酸铜应符合表 1 要求。

表 1 硫酸铜控制项目指标

项 目	指 标
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)质量分数/%	\geq 98.0
砷质量分数 ^a /(mg/kg)	\leq 25
铅质量分数 ^a /(mg/kg)	\leq 125
镉质量分数 ^a /(mg/kg)	\leq 25
水不溶物/%	\leq 0.2
酸度(以 H_2SO_4 计)/%	\leq 0.2

^a 正常生产时,砷质量分数、镉质量分数和铅质量分数,至少每 3 个月测定一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量应不少于 100 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 加热法

加热后,颜色应由蓝色变成白色,冷却后加水其颜色恢复蓝色。

4.2.2 沉淀法

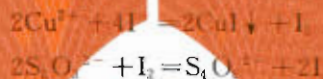
在盐酸存在的条件下滴加氯化钡溶液,产生白色沉淀。

4.3 硫酸铜质量分数的测定

4.3.1 方法提要

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。从消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,计算试样中硫酸铜含量。

反应式如下:



4.3.2 试剂和溶液

碘化钾;

硝酸;

冰乙酸;

氟化钠:饱和溶液;

碳酸钠:饱和溶液;

乙酸溶液:φ(CH₃COOH)=36%;

淀粉指示液:ρ(淀粉)=5 g/L;

硫代硫酸钠标准滴定溶液:c(Na₂S₂O₃)=0.2 mol/L,按 GB/T 601 配制和标定。

4.3.3 测定步骤

称取试样约 1 g(精确至 0.000 2 g)于 250 mL 三角瓶中,加 100 mL 水溶解,加三滴浓硝酸,煮沸,冷却,逐滴加入饱和碳酸钠溶液,直至有微量沉淀出现为止,然后加入 4 mL 乙酸溶液,使溶液呈微酸性,加 10 mL 饱和氟化钠溶液,5 g 碘化钾,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,直至溶液呈淡黄色。加 3 mL 淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失。

4.3.4 计算

试样中硫酸铜的质量分数 w₁(%)按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c \cdot V \cdot M}{1\ 000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

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——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);

m——试样的质量,单位为克(g);

M——硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M=249.7)。

4.3.5 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.6%。

4.4 砷、铅和镉质量分数的测定

4.4.1 砷质量分数的测定

4.4.1.1 方法提要

在碘化钾和氯化亚锡存在下,将试样溶液中的高价砷还原为三价砷,三价砷与锌粒在酸性条件下产生的氢气生成砷化氢气体,通过乙酸铅棉花除去硫化氢,再与溴化汞试纸形成黄色至橙色的色斑,与标准砷斑比较定量。

4.4.1.2 试剂和溶液

盐酸。

碘化钾溶液: $\rho(\text{KI})=150\text{ g/L}$,贮于棕色瓶内(临用前配制)。

氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=200\text{ g/L}$ 。

硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$ 。

氯化亚锡溶液: $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=400\text{ g/L}$,称取 20 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 50 mL 盐酸;贮藏于 0 °C 冰箱中。

乙酸铅棉花:将脱脂棉浸于乙酸铅溶液中,2 h 后取出晾干。

无砷金属锌。

水:新蒸二次蒸馏水。

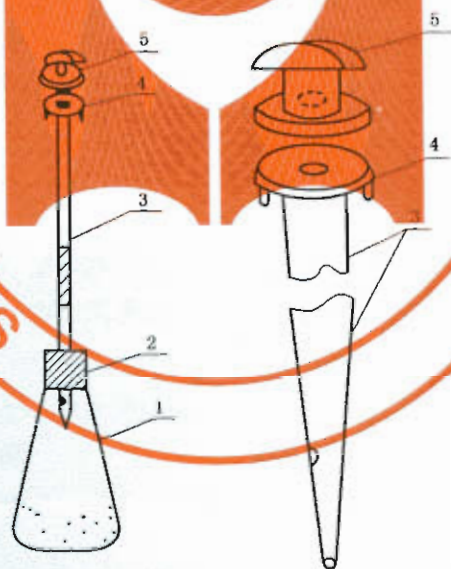
三氧化二砷(As_2O_3):烘至恒重保存于硫酸干燥器中。

砷标准溶液 A:称取 0.132 0 g 三氧化二砷于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液溶解,加入 25 mL 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀[此溶液 $\rho(\text{As})=0.100\text{ mg/mL}$]。

砷标准溶液 B:用移液管取上述溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀[此溶液 $\rho(\text{As})=1.0\text{ }\mu\text{g/mL}$]。

4.4.1.3 仪器

测砷装置:见图 1。



- 1—锥形瓶;
2—橡皮塞;
3—测砷管;
4—管口;
5—玻璃帽。

图 1 测砷装置

100 mL 锥形瓶。

橡皮塞：中间有一孔。

玻璃测砷管：全长 18 cm，上粗下细，自管口向下至 14 cm 一段的内径为 6.5 mm，自此以下逐渐变细，末端内径为 1 mm~3 mm，近末端 1 cm 处有一孔，直径 2 mm，狭细部分紧密插入橡皮塞中，使下部伸出至小孔恰在橡皮塞下面。上部较粗部分装入乙酸铅棉花长 5 cm~6 cm，上端至管口处至少 3 cm，测砷管顶端为圆形扁平的管口，上面磨平，下面两侧各有一钩，为固定玻璃帽用。

玻璃帽：下面磨平，上面有弯月形凹槽，中央有圆孔，直径 6.5 mm。使用时将玻璃帽盖在测砷管的管口，使圆孔互相吻合，中间夹一溴化汞试纸，用橡皮圈或其他适宜的方法将玻璃帽与测砷管固定。

4.4.1.4 测定步骤

4.4.1.4.1 标样溶液的配制

吸取砷标准溶液 B 1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL，分别置于锥形瓶中，加 5 mL 盐酸，加水至 30 mL，再加 5 mL 碘化钾溶液，5 滴氯化亚锡溶液，混匀，室温放置 10 min。

4.4.1.4.2 试样溶液的配制

称取 0.1 g 试样（精确至 0.000 2 g）置于锥形瓶中，加 5 mL 盐酸，加水至 30 mL，再加 5 mL 碘化钾溶液，5 滴氯化亚锡溶液，混匀，室温放置 10 min。

4.4.1.4.3 测定

向上述锥形瓶中，各加入 3 g 无砷金属锌，并立即塞上预先装有乙酸铅棉花及溴化汞试纸的测砷管，于 25 °C 放置 1 h，取出砷斑进行比较，得到试样中砷的质量，如果试样的砷斑颜色在标样砷斑颜色之外，可增加或减少称样量，使样品砷斑颜色在可比较标样砷斑颜色之内。

4.4.1.5 计算

试样中砷的质量分数 w_2 (mg/kg)，按式(2)计算：

$$w_2 = \frac{\rho \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——砷标准溶液 B 的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

m ——试样的质量，单位为克 (g)；

V ——试样砷斑相当于砷标准溶液 B 的体积，单位为毫升 (mL)。

4.4.2 铅质量分数的测定

4.4.2.1 方法提要

试样用盐酸-硝酸分解后，试样溶液中的镉在空气-乙炔火焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从铅空心阴极灯射出的特征波长 217.0 nm 的光，吸光值与镉基态原子浓度成正比。

4.4.2.2 试剂和溶液

盐酸；

硝酸；

水：二次蒸馏水；

铅标准储备液： $\rho(\text{Pb}) = 1 \text{ mg/mL}$ ；

溶解乙炔。

4.4.2.3 仪器

原子吸收分光光度计，附有空气-乙炔燃烧器及铅空心阴极灯。

电热板：温度在 250 °C 内可调。

4.4.2.4 测定步骤

4.4.2.4.1 试样溶液的制备

称取试样 (2~4) g (精确到 0.000 2 g)，置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 30 mL 盐酸和

10 mL 硝酸, 盖上表面皿, 在(150~200)℃电热板上煮沸 30 min 后, 移开表面皿继续加热, 蒸至近干, 取下。冷却后加 4 mL 盐酸和 50 mL 水, 混匀过滤。收集滤液于 100 mL 容量瓶中, 滤干后用少量水冲洗残渣 3 次, 合并于滤液中, 加水至刻度, 备用。

4.4.2.4.2 标准曲线的绘制

分别吸取铅标准储备液 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL 于 3 个 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸, 用水定容, 混匀。此铅标准溶液的质量浓度分别为 1 mg/kg、2 mg/kg、3 mg/kg。同时配制空白溶液。在选定最佳工作条件下, 使用空气-乙炔火焰, 于波长 217.0 nm 处, 以空白溶液为参比, 测定各标准溶液的吸光值。以铅标准溶液的质量分数(mg/kg)为横坐标, 相应的吸光值为纵坐标, 绘制工作曲线。

4.4.2.4.3 测定

试样溶液(或适当稀释后)在与标准溶液相同的测定条件下, 测得试样溶液的吸光值, 在工作曲线上查出相应的铅的质量浓度(mg/kg)。

4.4.2.5 计算

试样中铅的质量分数 w_3 (mg/kg), 按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{\rho \times 100}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ ——测得试样的吸光值在工作曲线上对应的铅的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

m ——试样的质量, 单位为克(g);

100——试样溶液总体积, 单位为毫升(mL)。

4.4.2.6 允许差

本方法两次测定平行结果之差应不大于 10 mg/kg。

4.4.3 镉质量分数的测定

4.4.3.1 方法提要

试样用盐酸-硝酸分解后, 试样中的镉在空气-乙炔火焰中原子化, 所产生的原子蒸气吸收从镉空心阴极灯射出的特征波长 228.8nm 的光, 吸光值与镉基态原子浓度成正比。

4.4.3.2 试剂和溶液

盐酸;

硝酸;

水: 二次蒸馏水;

镉标准储备液: $\rho(\text{Cd}) = 1 \text{ mg/mL}$;

溶解乙炔。

4.4.3.3 仪器

原子吸收分光光度计, 附有空气-乙炔燃烧器及镉空心阴极灯;

电热板: 温度在 250℃内可调。

4.4.3.4 测定步骤

4.4.3.4.1 试样溶液的制备

称取试样(2~4)g(精确到 0.000 2 g), 置于 100 mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加入 30 mL 盐酸和 10 mL 硝酸, 盖上表面皿, 在(150~200)℃电热板上煮沸 30 min 后, 移开表面皿继续加热, 蒸至近干, 取下。冷却后加 4 mL 盐酸和 50 mL 水, 混匀过滤。收集滤液于 100 mL 容量瓶中, 用少量水冲洗残渣 3 次并合并于滤液中, 加水至刻度, 备用。

4.4.3.4.2 标准曲线的绘制

吸取镉标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀。分别从上述溶液中吸取 1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL 于 3 个 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸, 用水定容, 混匀。同时配制空白

溶液,此镉标准溶液的质量浓度分别为 0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.4 mg/kg。在选定的工作条件下,使用空气-乙炔火焰,于波长 228.8 nm 处以空白溶液为参比测定各标准溶液的吸光值。以镉标准溶液的质量浓度(mg/kg)为横坐标,相应的吸光值为纵坐标,绘制工作曲线。

4.4.3.4.3 测定

试样溶液(或适当稀释后)在与标准溶液相同的测定条件下,测定试样溶液的吸光度,在工作曲线上查出相应的镉的质量分数(mg/kg)。

4.4.3.5 计算

试样中镉的质量分数 w_4 (mg/kg),按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{\rho \times 100}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

ρ ——测得试样的吸光值在工作曲线上对应的镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——试样的质量,单位为克(g);

100——试样溶液总体积,单位为毫升(mL)。

4.4.3.6 允许差

本方法两次测定平行结果之差应不大于 1 mg/kg。

4.5 水不溶物的测定

4.5.1 方法提要

适量样品用水加热溶解,不溶物趁热过滤并干燥,水不溶物含量以固体不溶物占样品的质量分数计算。

4.5.2 试剂

水。

4.5.3 仪器

标准具塞磨口锥形瓶:250 mL;

玻璃砂心坩埚漏斗:G4 型;

锥形抽滤瓶:500 mL;

烘箱;

玻璃干燥器;

水浴锅。

4.5.4 测定步骤

将玻璃砂心坩埚漏斗烘干(110 °C 约 1 h)至恒重(精确至 0.000 2 g),放入干燥器中冷却待用。称取 10 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于锥形瓶中,加入 100 mL 水和 2 滴浓硫酸,加热使其溶解,趁热用已恒重的 G4 过滤坩埚过滤,用热水每次 20 mL 洗涤滤渣(共洗 5 次)。将盛有滤渣的 G4 过滤坩埚,放入 105 °C~110 °C 烘箱中烘至恒重。

4.5.5 计算

水不溶物的质量分数 w_5 (%)按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m_1 ——恒重后坩埚和不溶物的质量,单位为克(g);

m_2 ——坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.6 酸度的测定

4.6.1 试剂和溶液

水:新煮沸过的,pH值6~8;

酒石酸氢钾:饱和溶液,pH=3.56(25℃);pH=3.55(30℃);

冰乙酸;

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02\text{ mol/L}$,按GB/T 601配制和标定。

4.6.2 仪器

pH计(附有电磁搅拌器);

玻璃电极;

饱和甘汞电极;

滴定管:10 mL,具有0.05 mL分度。

4.6.3 测定步骤

4.6.3.1 pH计的校正

仪器稳定后,把电极放入标准缓冲溶液中[饱和酒石酸氢钾的pH值,pH=3.56(25℃),pH=3.55(30℃)],将仪器读数调到该温度下标准缓冲溶液的pH值读数位置,当标准缓冲溶液的读数不变时,此仪器即可使用。

4.6.3.2 测定

称取试样约2 g(精确至0.002 g),置于100 mL烧杯中,加入50 mL水,在电磁搅拌下使试样溶解,然后用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至pH计读数到4.00,即为终点。

4.6.4 计算

试样中酸度的质量分数 $w_6(\%)$ 按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{c \cdot V \cdot M}{1\ 000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定试样溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

M ——硫酸($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=49$)。

4.7 产品的检验与验收

应符合GB/T 1604的规定。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运、安全

5.1 硫酸铜的标志、标签、包装,应符合GB 3796的规定。

5.2 硫酸铜的包装材料可采用铁桶、不燃烧的塑料桶、内衬双层塑料袋的纸桶,严格密封,防止吸潮,也可以根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合GB 3796的规定。

5.3 硫酸铜包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 贮运时,严防潮湿和日晒,不得与食物、种子、饲料混放,避免与皮肤、眼睛接触,防止由口鼻吸入。

5.5 安全:硫酸铜为低毒杀菌剂,吞噬或吸入均可中毒。使用时,应戴好防护手套、口罩、穿干净防护服。使用后应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象,应及时检查治疗。

5.6 保证期:在规定的贮运条件下,硫酸铜的保证期,从生产日期算起为2年。