

ICS 71.060.50
CCS G 12

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF 00XX—XXXX

钴镍冶炼副产硫酸锌

Zinc sulfate by-produced cobalt-nickel smelting

(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

中国石油和化学工业联合会 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：格林美股份有限公司等。

本文件主要起草人：

征求意见稿

钴镍冶炼副产硫酸锌

1 范围

本文件规定了钴镍冶炼副产硫酸锌要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、贮存。

本文件适用于钴镍湿法冶炼过程中通过浸出、萃取、反萃等工艺所产生的副产硫酸锌。

注：该产品主要用于化工、化纤、冶金、电镀等。

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/T 191—2025 包装储运图示标志

GB/T 4472—2011 化工产品密度、相对密度的测定

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/T 23769—2009 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法

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 分子式和相对分子量

分子式：ZnSO₄

相对分子质量：161.44（按2022年国际相对原子质量）。

5 要求

5.1 外观：溶液为无色清亮液体。

5.2 钴镍冶炼副产品硫酸锌按本标准规定的试验方法检测，应符合表1的技术要求。

表 1 技术要求

项目	指标
主含量(以Zn计) w/%	11~14
镍(Ni) w/%	≤ 0.0005
钴(Co) w/%	≤ 0.0005
铁(Fe) w/%	≤ 0.0015
锰(Mn) w/%	≤ 0.0002
镉(Cd) w/%	≤ 0.0001
铬(Cr) w/%	≤ 0.0001
铜(Cu) w/%	≤ 0.0001
钠(Na) w/%	≤ 0.0005
镁(Mg) w/%	≤ 0.0001
铝(Al) w/%	≤ 0.0001
硅(Si) w/%	≤ 0.0005
钙(Ca) w/%	≤ 0.0002
铅(Pb) w/%	≤ 0.0003
密度ρ / (g/cm ³)	≥ 1.25
pH	≥ 0.50

6 试验方法

警告：本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作时须小心谨慎！必要时，需在通风橱中进行。如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。

6.1 一般规定

本文件所用的试剂和水，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。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品，在没有注明其他规定时，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，产品置于比色管中，于白瓷板上用目视法判定外观。

6.3 主含量的测定(以Zn计)

6.3.1 原理

在硝酸溶液中，加入氟化铵和碘化钾消除铜、铁等杂质的干扰，在 pH 5.5 条件下，以二甲酚橙为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 标准滴定溶液滴定。

6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 碘化钾。

6.3.2.2 氟化铵溶液： 200 g/L。

6.3.2.3 硝酸溶液： 1+1。

6.3.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液： pH≈5.5。称取 200g 乙酸钠，溶于水，加入 10 mL 冰乙酸，稀释至 1000 mL。

6.3.2.5 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液： c(EDTA)≈0.05 mol/L。

6.3.2.6 二甲酚橙指示液： 2 g/L。

6.3.3 试验步骤

称取约15 g试样，精确至0.01 g，置于250mL烧杯中，滴加10滴硫酸溶液，加水溶解，全部转移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。移取5.00 mL上述溶液，置于250 mL锥形瓶中，加入50mL水、10 mL氟化铵溶液、0.5 g碘化钾，混匀后加入15 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液、3滴二甲酚橙指示液，用乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点。

同时进行空白试验。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)与测定试验溶液相同。

6.3.4 试验数据处理

主含量以锌(Zn)的质量分数计，按公式(1)计算：

$$w_1 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM}{m \times (5/100)} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

V ——滴定试验溶液消耗乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试样的质量的数值，单位为克(g)；

M ——锌(Zn)的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)(M=65.38)。

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0.15 %。

6.4 镍、钴、铁、锰、镉、铬、铜、钠、镁、铝、硅、钙含量的测定

6.4.1 原理

在硝酸介质中，采用标准曲线法，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素的含量。

6.4.2 试剂或材料

6.4.2.1 硝酸溶液： 1+1， 使用优级纯硝酸配置。

6.4.2.2 混合标准溶液：1 mL 溶液含镍（Ni）、铜（Cu）、镉（Cd）、锰（Mn）、钙（Ca）、镁（Mg）、铁（Fe）、铬（Cr）、铝（Al）、硅（Si）、钠（Na）各 0.01 mg。用移液管分别移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镍、钴、铁、锰、镉、铬、铜、钠、镁、铝、硅、钙标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

6.4.2.3 水：按 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的二级水。

6.4.3 仪器、设备

6.4.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.4.4 试验步骤

6.4.4.1 标准曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 混合标准溶液，置于 7 个 100 mL 容量瓶中，再分别加 2 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，以标准空白溶液调零，于表 2 中给出的各待测元素测定波长处，测定其标准溶液的光谱强度。以每个标准溶液中待测元素的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，分别绘制各待测元素标准曲线。

表 2

元素	镍	钴	铁	锰	镉	铬
测定波长/nm	231.604	238.892	259.939	259.372	214.440	267.716
元素	铜	钠	镁	铝	硅	钙
测定波长/nm	324.754	589.592	279.553	396.153	251.612	393.372

6.4.4.2 试验

称取约 15 g 试样，精确至 0.01 g，置于 100 mL 烧杯中，加适量水，煮沸使之溶解，冷却后，加 2 mL 硝酸溶液，全部转移至 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

同时做空白试验。空白试验溶液除不加样品外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

测定试验溶液和空白试验溶液中钠元素的光谱强度，并根据测得的光谱强度，从标准曲线上查出相应的钠的质量浓度。

6.4.5 试验数据处理

试验溶液中各待测元素含量以待测元素的质量分数 (w_i) 计，按公式 (2) 计算：

$$w_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 0.1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ρ_1 ——从标准曲线上查出的试验溶液中待测元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从标准曲线上查出的空白试验溶液中待测元素质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——样品的质量，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 20 %。

6.5 铅含量的测定

6.5.1 原理

在稀硝酸介质中，于原子吸收分光光度计波长 283.3 nm 处，使用空气—乙炔火焰，采用标准加入法测定。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 硝酸溶液：1+1。

6.5.2.2 铅标准溶液：1mL 溶液含铅（Pb）0.010mg。移取 10.00mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铅标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用二级水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.3 二级水：应符合 GB/T 6682- 2008 的规定。

6.5.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计：配有铅空心阴极灯。

6.5.4 试验步骤

称取约15 g试样，精确至0.01 g。溶于50 mL二级水中，加入5 mL硝酸溶液。全部转移至250mL容量瓶中，用二级水稀释至刻度，摇匀。

取5个100 mL容量瓶，分别移取25.00 mL上述试验溶液，再分别移取0.00 mL、0.50 mL、1.00mL、2.00 mL、3.00 mL铅标准溶液，用二级水稀释至刻度，摇匀。

于原子吸收分光光度计波长283.3nm处，使用空气-乙炔火焰，以二级水调零，测量其吸光度。以铅的质量浓度为横坐标、所对应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线，将曲线反向延长线与横坐标相交，相交点为测定试验溶液中铅的质量浓度。

6.5.5 试验数据处理

铅含量以铅(Pb) 的质量分数 w_3 计，按公式(3)计算：

$$w_3 = \frac{(\rho \times 100)/1000}{m \times (25/250)} \times 100\% \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中：

ρ ——从曲线外延所得的试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

m—试样的质量的数值，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2次平行测定结果的绝对差值不大于0.001%。

6.6 密度

按GB/T 4472—2011中4.3的规定进行测定。

6.7 pH 的测定

6.7.1 仪器、设备

酸度计：精度为0.02 pH单位。

6.7.2 试验步骤

移取 100 mL 试样，直接按 GB/T 23769 的规定进行测定。

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 0.2

7 检验规则

7.1 本文件采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定：

a) 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目，正常情况下每一个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时，必须进行型式检验：

- 更新关键仪器设备和生产工艺；
- 主要原料有变化；
- 停产又恢复生产；
- 与上次型式检验有较大的差异；
- 合同规定。

b) 要求中规定的所有项目为出厂检验项目，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钴镍冶炼副产硫酸锌为一批。每批产品不超过 100 t。

7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时，采用清洁、干燥瓶密闭取样，每批产品取样量不少于 500 mL。取样后立即密封。分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中，密封。瓶上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、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 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时，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标准的要求时，则整批产品为不合格。

7.5 按 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

8 标志、标签

8.1 钴镍冶炼副产硫酸锌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、净含量、批号或生产日期、本标准编号及 GB/T 191—2025 中规定的“避免日晒”、“避免雨淋”标志。

8.2 每批出厂的钴镍冶炼副产硫酸锌都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 产品用贮罐（槽）或槽车包装时，应衬胶并加密封盖。

9.2 在运输过程中应确保容器无泄漏，有遮盖物，防止雨淋、受潮。运输工具应清洁、干燥。

9.3 产品应贮存于阴凉、干燥、通风的库房内，防止雨淋、受潮。不应与碱性物品及有色物质混贮。

制定《钴镍冶炼副产硫酸锌》团体标准编制说明

(征求意见稿)

一、任务来源及简要编制过程

1. 任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2023 年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》(中石化联质发[2023] 141 号)的要求,于 2025 年完成《钴镍冶炼副产硫酸锌》团体标准的制定工作。标准申报的主要单位有:格林美股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等。

2. 简要编制过程

1) 标准调研阶段

本标准主要起草单位接到上级部门下达的制定《钴镍冶炼副产硫酸锌》团体标准的计划后,成立了标准起草小组,查阅国内外标准及有关技术资料,并向相关单位发函,广泛征求对制定标准工作的意见。

2) 标准工作方案会阶段

2025 年 3 月 18 日由中海油天津化工研究设计院有限公司组织在天津召开了制修订标准的工作方案会,与会代表对标准项目的设置、项目的指标及标准涉及到的内容进行了认真仔细的讨论,拟定了标准制定的工作内容、试验方案以及工作进度,通过了文献小结。标准起草小组协商确定了标准要求和相应试验方法。会后生产企业分别进行试验工作。在完成试验工作的基础上,由中海油天津化工研究设计院有限公司编制标准征求意见稿及编制说明。

3) 标准上网征求意见阶段

2025 年 1 月由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿(草案)、编制说明(草案)发送给中国石油和化学工业联合会和生产厂家征求意见,并在石化联合会网站上公示。

4) 标准预审会阶段

5) 标准审查会阶段

二、制标目的意义

钴镍冶炼过程中浸出工序产出的副产硫酸锌是资源综合利用的重要体现,一方面减少了冶炼渣对环境的负面影响,另一方面为锌冶炼提供了原料、节约了锌矿资源的消耗。随着国家对三废治理力度的加大,硫酸锌作为基础锌盐,用量呈现逐年上升的趋势,节能减排和发展循环经济是中国乃至国际发展的大趋势,其节能减排工作在降低生产成本以及减少环境污染方面仍有很大现实意义。

硫酸锌作为副产品,在开发利用过程中应以循环利用理念为指导,降低产品资源、能源消耗强度和环境负荷,最大程度地采用从原料、生产、使用等各个环节减少对人类健康和环境产生危害的绿色循环先进技术和管理手段,减少或消除对人类和环境危害大的原料、产品、副产品、溶剂、试剂和添加剂的生产和使用,实现硫酸锌产品和工艺的高效、低毒、无污染或少污染。

三、产品概况

1. 产品名称：钴镍冶炼副产硫酸锌

分子式：ZnSO₄,

相对分子质量：161.44（按 2022 年国际相对原子质量）

2. 性质

硫酸锌固体为无色斜方晶体，相对密度为 3.54。硫酸锌又称皓矾、锌矾，常温下为无色或白色斜方晶体或粉末，有收敛性，易溶于水，水溶液呈酸性，微溶于乙醇和甘油。纯硫酸锌在空气中久贮不变黄，置于干燥空气中失去水而成白色粉末。加热至 770°C 分解成氧化锌。水合物有一水硫酸锌 ZnSO₄·H₂O，加热至 280°C 失水成为无水物；六水硫酸锌 ZnSO₄·6H₂O，无色单斜或四方晶体，相对密度为 2.07，加热至 70°C 失去 5 个结晶水成为一水硫酸锌。

3. 用途

硫酸锌主要用作制取颜料立德粉、锌钡白和其他锌化合物的原料，也用作动物缺锌时的营养料、畜牧业饲料添加剂、农作物的锌肥(微量元素肥料)、人造纤维的重要材料、电解生产金属锌时的电解液、纺织工业中的媒染剂、医药催吐剂、收敛剂、杀真菌剂、木材和皮革防腐剂等。由锌或氧化锌与硫酸作用或由闪锌矿在反射炉烘熔后经萃取精制而得。

4. 生产方法

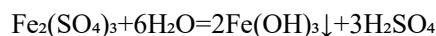
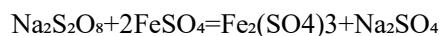
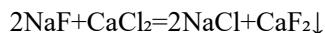
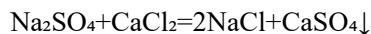
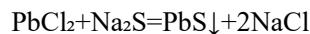
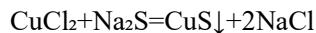
4.1 来源

钴镍湿法冶金过程中，铬、铝、铁、铜、锌、锰、钙、镁、铅等杂质一并浸出，在钴镍化学除杂过程中，除去铬、铝、铁等杂质，剩余铜、锌、锰、钙、镁和少部分铁(化学除杂精度有限)等杂质和钴镍混合在一起，然后通过萃取剂进行萃杂，萃取铁、铜、锌、锰、钙后反萃生成含铁铜锌锰钙等杂质的氯化盐或者硫酸盐混合液，即废铜锰液。

4.2 原理

在一定条件下，各金属的硫化物、氟化物、硫酸盐离子浓度积不同，通过向废铜锰液中加入硫化物、氟化物、硫酸盐等反应生成沉淀，达到除去铜、铅、钙的目的；利用过硫酸钠的强氧化性，将废铜锰液中亚铁氧化成三价铁，水解除达到除掉铁的目的。得到含锰的硫酸锌溶液，最后再通过 P2O4 线萃取锌，硫酸反萃得到硫酸锌成品溶液。

主要反应方程式如下：



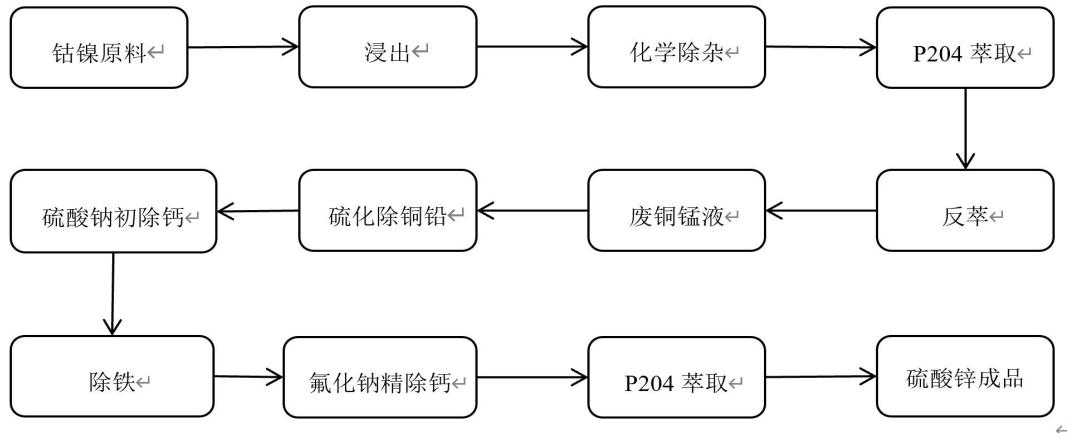


图1 硫酸锌回收工艺流程图

四、制标原则

1. 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
2. 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
3. 符合用户的需要，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
4. 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

五、国内外标准资料

目前查阅到国内外标准有：俄罗斯标准ГОСТ8723—82《硫酸锌技术条件》、日本工业规格标准JISK8953—2008《七水硫酸锌（试剂）》、GB/T 666—2011《化学试剂 七水合硫酸锌（硫酸锌）》、GB/T 25865—2010《饲料添加剂 硫酸锌》、GB 25579—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 硫酸锌》以及原化工行业标准 HG/T 2326—2015《工业硫酸锌》。

六、制标依据

1. 用户的要求；
2. 相关企业标准；
3. 国内生产厂质量月报；
4. 编制过程中的试验数据。

七、标准内容的确定

a) 范围

本文件规定了钴镍冶炼副产硫酸锌要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、贮存。本文件适用于钴镍湿法冶金过程中通过浸出、除杂、萃杂、萃取、反萃等工艺所产生的副产硫酸锌溶液。该产品主要用于化工、化纤、冶金、电镀等。

b) 指标项目的确立

标准指标是根据生产企业的实际情况及国内外用户的要求进行设定的。主含量以锌计，杂质项选择的理由是：原料和仪器设备带入，在生产过程中去除。钴镍原料伴生锌随钴镍浸出一起被浸出，随钴镍原

料化学除渣后进入钴镍原料浸出除杂后液，钴镍原料浸出除杂后萃取铁铜锌锰钙等元素，铁铜锌锰钙负载到萃取剂上，生成铁铜锌锰钙的硫酸盐，除铜、铅后过滤输送到粗除钙反应釜，粗除钙后过滤输送到精除钙反应釜，密度反映了浓度和纯度，密度随硫酸锌浓度升高而增大，便于快速监控生产情况，具体指标要求确定如下

c) 指标参数的确定

标准指标是根据生产企业的实际情况及国内用户的要求进行设定的。

表 1 技术要求

项目	指标
主含量（以 Zn 计）w/%	11~14
镍 (Ni) w/%	≤ 0.0005
钴 (Co) w/%	≤ 0.0005
铁 (Fe) w/%	≤ 0.0015
锰 (Mn) w/%	≤ 0.0002
镉 (Cd) w/%	≤ 0.0001
铬 (Cr) w/%	≤ 0.0001
铜 (Cu) w/%	≤ 0.0001
钠 (Na) w/%	≤ 0.0005
镁 (Mg) w/%	≤ 0.0001
铝 (Al) w/%	≤ 0.0001
硅 (Si) w/%	≤ 0.0005
钙 (Ca) w/%	≤ 0.0002
铅 (Pb) w/%	≤ 0.0003
密度ρ / (g/cm ³)	≥ 1.25
pH	≥ 0.50

d) 分析方法的确定

1) 外观

在自然光下，样品置于比色管中，于白瓷板上用目视法判定外观。

2) 钴镍冶炼副产硫酸锌含量

查阅到的俄罗斯标准ГОСТ8723—82《硫酸锌技术条件》、日本工业规格标准 JISK8953—2008《七水硫酸锌(试剂)》、GB/T 666—2011《化学试剂 七水合硫酸锌(硫酸锌)》、GB/T 25865—2010《饲料添加剂 硫酸锌》、GB 25579—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 硫酸锌》以及原化工行业标准 HG/T 2326—2015《工业硫酸锌》标准均采用 EDTA 络合滴定法。在硫酸锌溶液中，加入氟化铵和碘化

钾消除铜、铁等杂质的干扰，在 pH5.5 条件下，以二甲酚橙为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴。本方法准确多被行业内生产企业、检测机构采用。

3) 镍、钴、铁、锰、镉、铬、铜、钠、镁、铝、硅、钙含量的测定

此次制定，采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES），对镍、钴、铁、锰、镉、铬、铜、钠、镁、铝、硅、钙含量进行测定，目前大部分生产厂家均用电感耦合等离子体发射光谱仪测定以上待测元素的含量。电感耦合等离子体发射光谱仪均采用混合标准，标准曲线法测定痕量元素，具有快速、准确、简便的特点，多被行业内生产企业、检测机构采用。

验证数据见表 2~表 4。

表 2 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP）标准曲线法的线性

元素	1	2	3	4	5	6	7	线性方程	线性相关系数 (R ²)
钾 (K)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=9e-06x+1.022	0.9994
钙 (Ca)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=3e-06x-0.0346	0.9996
镁 (Mg)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=1e-07x-0.0147	0.9997
锌 (Zn)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=1e-04x-0.0003	0.9997
铜 (Cu)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=1e-04x-0.01	0.9998
铝 (Al)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=5e-05x-0.0146	0.9998
铁 (Fe)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=7e-06x-0.0165	0.9997
镍 (Ni)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=6e-05x-0.0239	0.9997
铅 (Pb)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=0.006x-0.0498	0.9993
铬 (Cr)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=6e-06x-0.0059	0.9998
硅 (Si)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=5e-05x-0.00958	0.9998
钴 (Co)	0.000	0.025	0.125	0.250	0.500	0.875	1.250	y=6.364e-006C+0.0021855	0.9999

表 3 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP）测定杂质离子含量实测数据和方法精密度试验数据

项目		八平行测定结果 (mg/kg)								平均值 (mg/kg)	算术平均差 d	标准差 S
		1	2	3	4	5	6	7	8			
钾 (K)	ICP 标准曲线法	3.49	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	0.0013	0.0033
钙 (Ca)	ICP 标准曲线法	0.300	0.300	0.300	0.300	0.301	0.300	0.300	0.300	0.300	0.00013	0.00033
镁 (Mg)	ICP 标准曲线法	0.300	0.300	0.500	0.500	0.600	0.600	0.600	0.300	0.463	0.12	0.13
锌 (Zn)	ICP 标准曲线法	0.300	0.300	0.300	0.300	0.299	0.300	0.300	0.300	0.300	0.00013	0.00033
铜 (Cu)	ICP 标准曲线法	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	0.0013	0.0033

铝 (Al)	ICP 标准曲线法	0.100	0.10 1	0.10 0	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.00013	0.0003 3
铁 (Fe)	ICP 标准曲线法	0.100	0.10 0	0.10 0	0.200	0.200	0.100	0.100	0.100	0.125	0.040	0.043
镍 (Ni)	ICP 标准曲线法	0.100	0.10 0	0.10 0	0.101	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.00013	0.0003 3
铅 (Pb)	ICP 标准曲线法	12.00	12.0 0	11.0 0	11.00	9.80	9.80	11.00	11.00	10.95	0.58	0.78
铬 (Cr)	ICP 标准曲线法	2.50	2.50	2.20	2.20	2.20	2.20	2.30	2.30	2.30	0.10	0.12
硅 (Si)	ICP 标准曲线法	8.5	6.8	6.3	7.0	7.4	6.4	7.0	5.2	6.8	0.1	0.13
钴 (Co)	ICP 标准曲线法	0.000 0	0.00 00	0.00 00	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	6.4435 3E-06	6.63305 E-07	1.0720 6E-06

表 4 ICP 测定杂质离子含量的加入回收试验

项目		加入量 (微克)			回收率		
		0	15	30	15 的回收率	30 的回收率	
钾 (K)	ICP 标准曲线法	0.0006	0.0020	0.0035	94.27		97.38
钙 (Ca)	ICP 标准曲线法	0.0014	0.0029	0.0032	99.41		61.92
镁 (Mg)	ICP 标准曲线法	0.00041	0.00190	0.00338	98.11		98.39
锌 (Zn)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0017	0.0028	111.34		93.02
铜 (Cu)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0014	0.0029	91.24		95.87
铝 (Al)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0015	0.0031	95.92		100.96
铁 (Fe)	ICP 标准曲线法	0.0008	0.0021	0.0035	91.68		92.60
镍 (Ni)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0014	0.0028	90.12		92.32
铅 (Pb)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0013	0.0032	89.69		105.92
铬 (Cr)	ICP 标准曲线法	0.0000	0.0014	0.0029	94.20		95.59
硅 (Si)	ICP 标准曲线法	0.0010	0.0025	0.0041	101.40		102.31
钴 (Co)	ICP 标准曲线法	0.0010	0.0025	0.0041	96.67		101.67

4) 铅含量的测定

查阅到的日本工业规格标准 JISK8953—2008《七水硫酸锌(试剂)》、GB/T 666—2011《化学试剂 七水合硫酸锌(硫酸锌)》、GB/T 25865—2010《饲料添加剂 硫酸锌》、GB 25579—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 硫酸锌》以及原化工行业标准 HG/T 2326—2015《工业硫酸锌》都采用原子吸收分光光度法。即在稀硝酸介质中,于原子吸收分光光度计波长 283.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰,采用标准加入法测定。本次制定也采用此方法进行测定。

表 5

样品编号	八平行测定结果(%)								平均值(%)	RSD%
1#	0.00008	0.00008	0.0001	0.00008	0.00008	0.00008	0.00008	0.0001	0.00009	10.89
2#	0.00009	0.00008	0.0001	0.00008	0.00009	0.00008	0.00008	0.0001	0.00009	10.13

5) 密度的测定

制定此项目目的是因为密度反映了浓度和纯度，密度随硫酸锌浓度升高而增大，便于快速监控生产情况。按 GB/T 4472—2011《化工产品密度、相对密度》中 4.3 的规定进行测定。验证数据如下表。

表 6

样品批号	八平行测定结果(%)								平均值(%)	RSD%
20250927	1.43681	1.42534	1.42043	1.42716	1.41013	1.41383	1.41396	1.42746	1.42189	0.7

6) pH 的测定

直接移取适量样品，按照 GB/T 23769—2009《无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法》进行测定。具有快速、准确、简便的特点，多被行业内生产企业、检测机构采用。

表 7

项目	样品批号	平行测定结果(%)		平均值(%)
pH	1#	0.85	0.94	0.90
	2#	0.71	0.82	0.77

八、检验规则

- 本文件第 5 章规定的所有项目为出厂检验项目。
- 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钴镍冶炼副产硫酸锌产品为一批。每批产品不超过 100 t。
- 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时，采样时，使用取样泵从罐车中采取样品，不少于 500 mL，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：产品名称、批号、采样日期和采样者姓名等信息。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。
- 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法对检验结果进行判定，所有检验结果符合本文件要求时，则该批产品合格。
- 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检，复检结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则该批产品为不合格。

九、标志和随行文件

- 钴镍冶炼副产硫酸锌产品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、净重、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191—2008 表 1 中规定的“避免日晒”、“避免雨淋”标志。
- 每批出厂的钴镍冶炼副产硫酸锌都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净重、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。

十、包装运输贮存

1. 钴镍冶炼副产硫酸锌产品采用贮罐（槽）或槽车包装时，应衬胶并加密封盖或根据用户要求进行包装。
2. 钴镍冶炼副产硫酸锌在运输过程中应轻装轻卸，防止雨淋、受潮。
3. 钴镍冶炼副产硫酸锌应贮存在干燥、通风的库房。远离火种和热源，保持容器密封，防止雨淋、受潮。

十一、标准属性

本标准为团体标准。

十二、标准水平分析

现查到国内外标准有：俄罗斯标准ГОСТ8723—82《硫酸锌技术条件》、日本工业规格标准 JISK8953—2008《七水硫酸锌（试剂）》、GB/T 666—2011《化学试剂 七水合硫酸锌（硫酸锌）》、GB/T 25865—2010《饲料添加剂 硫酸锌》、GB 25579—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 硫酸锌》以及原化工行业标准 HG/T 2326—2015《工业硫酸锌》，本次制定标准根据国内实际生产和使用情况，指标设置合理，分析方法均采用经典、常用的分析方法，可操作性强，从而使测定结果更加稳定、精确，可靠。

综上所述，本标准综合水平达到国内先进水平。

十三、与有关的现行法律、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。

十四、重大分歧意见的处理经过和依据

征求意见稿在网上公开征求意见，意见处理情况将总结在《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

十五、其他应予说明的事项

无。

附件 1：技术要求及分析方法对比表

技术要求对比表

项目	指标		
	俄罗斯标准ГОСТ8723—82		日本标准七水硫酸锌 JIS K8953—2008
	优级	一级	
外观	白色结晶，片状颗粒或粉末	白色结晶，片状，颗粒或粉末。 允许稍带不同颜色	——
锌(Zn) w/% ≥	39	37	七水硫酸锌，99.5
氯(Cl) w/% ≤	0.3	0.4	0.0005
氟(F) w/% ≤	0.3	0.4	——
5%溶液的 pH ≥	4	4	4.4~6.0
盐酸不溶物 w/% ≤	0.03	0.05	——
铅(Pb) w/% ≤	0.002	0.007	0.001
镉(Cd) w/% ≤	0.002	0.007	0.0005
铜(Cu) w/% ≤	0.001	0.003	0.001
镍(Ni) w/% ≤	0.005	0.009	——
铁(Fe) w/% ≤	0.02	0.03	0.0005
锰(Mn) w/% ≤	0.02	0.04	0.0003
水溶状	——	——	试验通过
氮(N) w/% ≤	——	——	0.001
钠(Na) w/% ≤	——	——	0.005
钙(Ca) w/% ≤	——	——	0.001
砷(As) w/% ≤	——	——	0.00005

项 目	指 标			
	GB/T 25865—2010 《饲料添加剂 硫酸锌》		GB/T 666—2011 《化学试剂七水硫酸锌》	
	ZnSO ₄ ·H ₂ O	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	化学纯
硫酸锌含量/% ≥	94.7	97.3	99.5	99.0
锌含量/% ≥	34.5	22.0	——	——
砷(As) 含量/% ≤	5ppm	5ppm	0.00005	0.0002
铅(Pb) 含量/% ≤	10ppm	10ppm	0.001	0.01
镉(Cd) 含量/% ≤	10ppm	10ppm	0.0005	0.002
粉碎粒度	W=250μm 试验筛通过率% ≥	95	——	——
	W=800μm 试验筛通过率% ≥	——	95	——
pH (50g/L 溶液)	——	——	4.4~6.0	4.4~6.0
澄清度试验/号 ≤	——	——	3	5
水不溶物含量/% ≤	——	——	0.01	0.02
氯化物(Cl) 含量/% ≤	——	——	0.0005	0.002
总氮量(N) 含量/% ≤	——	——	0.001	0.002
钠(Na) 含量/% ≤	——	——	0.05	0.1
镁(Mg) 含量/% ≤	——	——	0.005	0.01
钾(K) 含量/% ≤	——	——	0.01	0.02
钙(Ca) 含量/% ≤	——	——	0.005	0.01
锰(Mn) 含量/% ≤	——	——	0.0003	0.001
铁(Fe) 含量/% ≤	——	——	0.0005	0.002
铜(Cu) 含量/% ≤	——	——	0.001	0.005

分析方法对比表

项目	俄罗斯标准 FOCT 8723—82	日本标准 JISK8953—2008 《七水硫酸锌（试剂）》	GB/T 25865—2010 《饲料添加剂 硫酸锌》	GB/T 666—2011 《化学试剂七水硫酸锌》	HG/T 2326—2015 《工业硫酸锌》
锌含量	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法
氯化物含量	电位滴定法	标准比浊法	—	标准比浊法	电位滴定法
氟含量	离子选择电极法	—	—	—	—
pH	酸度计法	酸度计法	—	酸度计法	酸度计法
盐酸不溶物含量	重量法	—	—	—	—
铅含量	极谱法	原子吸收法	原子吸收法	阳极溶出伏安法 (仲裁法)与原 子吸收法并列	原子吸收法
镉含量	极谱法	原子吸收法	原子吸收法		原子吸收法
铜含量	光谱法	原子吸收法	—	—	—
镍含量	光谱法	—	—		—
铁含量	光谱法	原子吸收法	—	标准比色法	原子吸收法
锰含量	光谱法	原子吸收法	—	标准比色法	原子吸收法
水不溶物含量	—	—	—	重量法	重量法
铬含量	—	—	—	—	原子吸收法
水溶状	—	限量法	—	—	—
氮含量	—	标准比色法	—	标准比色法	—
钠含量	—	分光光度	—	原子吸收法	—
钙含量	光谱法	原子吸收法	—		—
镁含量	—	—	—		—
钾含量	—	—	—		—
砷含量	—	DDTC 银法	DDTC 银法(仲裁法)硼氢化物还原光度法、氢化物原子荧光光度法(快速法)	DDTC 银比色法	—
粉碎粒度	—	—	筛分法	—	—
澄清度试验	—	—	—	标准比浊法	—

附件 2：质量月报

项目	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
主含量(以 Zn 计) w/% ≥	12.43	12.60	11.56	12.57	13.12	13.05	12.95	13.13	12.29	12.41	12.31	12.66
镍(Ni) w/% ≤	0.00005	0.00002	0.00002	0.00002	0.00001	0.00008	0.00010	0.00046	0.00010	0.00010	0.00015	0.00006
钴(Co) w/% ≤	0.00011	0.00022	0.00012	0.00012	0.00016	0.00011	0.00012	0.00008	0.00009	0.00007	0.00003	0.00006
铁(Fe) w/% ≤	0.00083	0.00065	0.00133	0.00079	0.00054	0.00043	0.00048	0.00049	0.00076	0.00082	0.00067	0.00068
锰(Mn) w/% ≤	0.00023	0.00002	0.00003	0.00005	0.00006	0.00004	0.00005	0.00007	0.00005	0.00002	0.00013	0.00003
镉(Cd) w/% ≤	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
铬(Cr) w/% ≤	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
铜(Cu) w/% ≤	0.00001	0.00002	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
钠(Na) w/% ≤	0.00020	0.00005	0.00008	0.00018	0.00023	0.00018	0.00012	0.00020	0.00011	0.00013	0.00007	0.00007
镁(Mg) w/% ≤	0.00003	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00002	0.00002	0.00007	0.00001	0.00002	0.00002	0.00002
铝(Al) w/% ≤	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00003	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
硅(Si) w/% ≤	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00005	0.00027	0.00041
钙(Ca) w/% ≤	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00008	0.00005	0.00007	0.00007	0.00007	0.00007	0.00007	0.00005
铅(Pb) w/% ≤	0.00013	0.00012	0.00014	0.00011	0.00013	0.00019	0.00017	0.00016	0.00015	0.00015	0.00014	0.00012
密度ρ / (g/cm ³) ≥	1.40314	1.42454	1.40231	1.41488	1.43681	1.42534	1.42043	1.42716	1.41013	1.41383	1.41396	1.42746
pH ≥	0.72182	0.94769	0.95000	0.81067	0.81333	0.73364	0.78429	0.58600	0.75333	0.64647	0.77818	0.75800

附件 3：试验累积数据

试验累积数据

Zn	Ni	Co	Pb	Fe	Mn	Cd	Cr	Cu	Na	Mg	Al	Si	Ca	ρ / (g/cm ³)	pH
12.12	0.000010	0.000036	0.000136	0.000571	0.000257	0.000007	0.000007	0.000007	0.000078	0.000021	0.000007	0.000007	0.000121	1.4017	0.85
12.05	0.000007	0.000007	0.000129	0.000373	0.000115	0.000007	0.000007	0.000007	0.000172	0.000007	0.000007	0.000007	0.000007	1.3951	0.71
10.04	0.000060	0.000268	0.000141	0.001094	0.000313	0.000007	0.000015	0.000007	0.000030	0.000045	0.000030	0.000007	0.000171	1.3436	0.82
10.77	0.000051	0.000206	0.000096	0.000867	0.000397	0.000007	0.000022	0.000015	0.000096	0.000037	0.000022	0.000007	0.000140	1.3605	0.60
10.53	0.000007	0.000030	0.000150	0.000970	0.000503	0.000015	0.000022	0.000007	0.000118	0.000022	0.000022	0.000007	0.000148	1.3512	0.68
11.24	0.000007	0.000044	0.000140	0.000979	0.000168	0.000007	0.000015	0.000007	0.000095	0.000037	0.000007	0.000007	0.000146	1.3689	1.00
13.15	0.000035	0.000084	0.000188	0.000390	0.000111	0.000007	0.000014	0.000007	0.000111	0.000014	0.000007	0.000007	0.000097	1.4371	0.73
12.09	0.000007	0.000172	0.000156	0.000529	0.000029	0.000007	0.000007	0.000007	0.000072	0.000007	0.000007	0.000007	0.000079	1.3977	0.63
12.76	0.000007	0.000014	0.000136	0.000200	0.000064	0.000007	0.000007	0.000007	0.000100	0.000029	0.000007	0.000007	0.000100	1.4011	0.82
11.64	0.000007	0.000007	0.000146	0.000624	0.000029	0.000007	0.000015	0.000007	0.000196	0.000007	0.000007	0.000007	0.000029	1.3788	0.89
12.54	0.000034	0.000103	0.000075	0.001533	0.000007	0.000007	0.000014	0.000007	0.000103	0.000007	0.000007	0.000007	0.000068	1.4613	0.79
12.67	0.000021	0.000084	0.000140	0.000358	0.000190	0.000014	0.000007	0.000007	0.000098	0.000007	0.000007	0.000007	0.000056	1.4247	0.84

附件 4：验证数据

批号	杂质元素	波长(nm)	测定结果(%)	1g 样品本底杂质含量(μg)	加标量(μg)	加标后测得量(μg)	回收量(μg)	回收率(%)
20250827	K	766.491	ND	0	5	5.3	5.3	106
	Ca	396.847	0.00057	5.7	5	10.8	5.1	102
	Mg	279.553	0.00012	1.2	5	5.2	4.0	80
	Zn	206.200	ND	0	5	3.9	3.9	78
	Cu	324.754	ND	0	5	4.2	4.2	84
	Al	396.152	ND	0	5	4.6	4.6	92
	Fe	259.940	ND	0	5	4.1	4.1	82
	Si	251.611	ND	0	5	4.3	4.3	86
	Ni	231.604	0.00001	0.1	5	4.2	4.1	82
	Pb	220.353	ND	0	5	3.8	3.8	76
	Cr	267.716	ND	0	5	4.3	4.3	86
	Co	238.892	ND	0	5	5.0	5.0	100