A

**发布**

**国家市场监督管理总局**

**国家标准化管理委员会**

202×-××-××实施

202×-××-××发布

铜精矿化学分析方法

第16部分：二氧化硅含量的测定

氟硅酸钾滴定法和重量法

**Methods for chemical analysis of copper concentrates —**

**Part 16 : Determination of silicon dioxide content**

**K2SiF6 titrimetric method and gravimetric method**

 **（草案）**

**GB/T 3884.16-202X**

代替**GB/T 3884.16-2014**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.60

CCS H13

GB/T3884.16-202X

1. 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。

本文件为GB/T 3884的第16部分。GB/T 3384《铜精矿化学分析方法》已经发布了以下部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧-滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟含量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑、铋含量的测定；

——第11部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法和固体进样直接法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离-氟盐置换Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰含量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件代替GB/T3884.16-2014《铜精矿化学分析方法 第16部分 二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》，与GB/T3884.16-2014比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及所代替标准的历次版本发布情况为：

—GB/T3884.16-2014；

—本次为第一次修订。

GB/T3884.16-202X

引 言

铜精矿是铜的冶炼原料，铜是成为国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资。目前中国已发展称为全球最大的铜消费国、铜加工制造业基地、铜基础产品输出国，实现了中国铜工业的持续快速发展，并在世界铜行业内充当了重要角色。随着铜量需求不断地增加，铜精矿产量也在不断增加，铜产业的发展前景十分开阔。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，以着力提升标准质量效益，并统筹标准的制定与实施，在广泛开展企业需求调研的基础上，对GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》（共21部分）进行了整合修订。

GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》整合为15个部分组成，本文件为第\*部分。

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧-滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟含量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑、铋含量的测定；

——第11部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法和固体进样直接法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离-氟盐置换Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰含量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件的修订将适用范围扩展至铜渣精矿。本次修订是基于国内外铜精矿贸易的需求，能够更好的适应国内外不同产地的铜精矿中二氧化硅含量的测定，对铜精矿中二氧化硅含量的测定提供了准确的科学的依据，便于贸易交易中采用统一的分析方法，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

铜精矿化学分析方法

第16部分：二氧化硅含量的测定

氟硅酸钾滴定法和重量法

1 范围

本文件描述了氟硅酸钾滴定法（方法一）和重量法（方法二）测定铜精矿以及铜渣精矿中二氧化硅含量的方法。

本文件适用于铜精矿以及铜渣精矿中二氧化硅含量的测定。方法一的测定范围（质量分数）：0.50 %~32.00 %；方法二的测定范围（质量分数）：0.50 %~40.00 %。

本文件方法二为仲裁方法。

2 规范性引用文件

下列文件中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 6682 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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 氟硅酸钾滴定法

4.1 原理

试料经氢氧化钾熔融、水浸取、酸化。在强酸性溶液中，加入氯化钾和氢氟酸使硅酸以氟硅酸钾形式沉淀，经过滤、洗涤，除去游离酸，用沸腾的中性水溶解沉淀，沉淀水解生成氢氟酸，以溴百里香酚蓝-酚红为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，根据消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积计算二氧化硅的质量分数。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T  6682规定的二级水。

4.2.1 氢氧化钾。

4.2.2 氯化钾。

4.2.3 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

4.2.4 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.5 氢氟酸（*ρ*=1.14 g/mL）。

4.2.6 盐酸（1+9）。

4.2.7 饱和氯化钾-乙醇洗液：无水乙醇和无二氧化碳的水按（1：1）混合，加入氯化钾（4.2.2）至饱和。

4.2.8 中性水：在2 000 mL无二氧化碳的沸水中，加6滴溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂溶液（4.2.9），用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定至亮蓝紫色。

4.2.9溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂溶液：称取溴百里香酚蓝[C27H28O5Br2S]和酚红[C19H14O5S]指示剂各0.1 g，溶解于20 mL无水乙醇中，加30 mL水，混匀。

4.2.10 酚酞指示剂乙醇溶液：（10 g/L）。

4.2.11 氢氧化钠贮存溶液（*c*NaOH≈1.0 mol/L）：称取40 g氢氧化钠溶解于无二氧化碳的水中，稀释至1 L，混匀，贮存于聚乙烯容器中，使用时过滤。

4.2.12 氢氧化钠标准滴定溶液（*c*NaOH≈0.1 mol/L）按以下步骤进行配置和标定：

a）配制：移取100 mL氢氧化钠贮存溶液（4.2.11），用无二氧化碳的水稀释至1 000 mL，混匀，贮存于聚乙烯容器中。

b）标定：称取0.60 g（精确至0.0001 g）在105 ℃~110 ℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾[KHC8 H4O4] 基准试剂于250 mL烧杯中，加入100 mL无二氧化碳热水溶解完全。冷却，滴加4滴酚酞指示剂（4.2.10），用氢氧化钠标准滴定溶液（4.2.12）滴定至粉红色并保持30 s。同时做空白试验。

按公式（1）计算氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度：

 …………………………………. （1）

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）；

*m*0— 邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

*V*0— 标定时，滴定邻苯二甲酸氢钾消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*1— 标定时，滴定空白试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

204.229 — 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

结果保留四位有效数字。取四次标定结果的平均值。四次标定结果的极差值应不大于4×10-4 mol/L。否则，重新标定。

4.3 样品

4.3.1 样品粒度应不大于100 μm。

4.3.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.4 试验步骤

4.4.1 试料

按表1称取试料，精确至0.0001 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 二氧化硅的质量分数% | 试料g |
| < 8.00 | 0.50 |
| ≥ 8.00 | 0.20 |

4.4.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

4.4.3 空白试验

随同试料（4.4.1）做空白试验。

4.4.4 测定

4.4.4.1 将试料（4.4.1）置于30 mL镍坩埚中，轻轻晃动使试料（4.4.1）平铺于坩埚底部，置于700℃高温炉口不关闭炉门焙烧5 min，取出，冷却。加入4 g氢氧化钾（4.2.1），混匀，于电炉板上或高温炉中（约400℃）加热至流动，其间轻轻摇动，使样品均匀散开。移入700 ℃高温炉中熔融10 min~15 min，中间取出摇动若干次。取出，冷却至室温。

4.4.4.2 用盐酸（4.2.6）洗净镍坩埚外壁，将镍坩埚置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，盖上表面皿，加入20 mL热水浸取熔融物，待反应完成后分次加入20 mL盐酸（4.2.3），10mL硝酸（4.2.4），搅拌溶解可溶解盐类。用盐酸（4.2.6）洗净表皿，洗出坩埚，控制溶液体积不超过60mL，冷却至室温。

4.4.4.3 在充分搅拌下向试液中加入氯化钾（4.4.2）至饱和，在搅拌下缓慢加入5 mL 氢氟酸（4.2.5），并继续搅拌1 min后静置15 min~20 min（此时，试液中需有少量氯化钾（4.4.2）固体存在）。

4.4.4.4 在塑料漏斗颈口部垫放脱脂棉，在脱脂棉上放置滤纸浆，用饱和氯化钾-乙醇洗液（4.2.7）洗涤滤纸浆2次后过滤，用饱和氯化钾-乙醇洗液（4.2.7）吹洗聚乙烯烧杯，将沉淀完全转移到漏斗中，洗至沉淀无酸反应。

注：无酸反应指取洗涤沉淀的滤液3mL~4mL，加1滴溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂溶液溶液（4.2.9），滴加氢氧化钠标准滴定溶液（4.2.12）1滴，滤液呈亮蓝紫色，表示已洗净。

4.4.5 将沉淀连同滤纸浆、脱脂棉一并移入原聚乙烯烧杯中，烧杯置于原漏斗下，通过漏斗加入150 mL沸腾的中性水（4.2.8），立刻搅匀，滴加6滴溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂溶液（4.2.9），用氢氧化钠标准滴定溶液（4.2.12）滴定至稳定的亮蓝紫色为终点。

注：滴定时温度保持在70 ℃以上，低于70 ℃时需加热后滴定。

4.5 试验数据处理

二氧化硅含量以二氧化硅的质量分数*wSiO2*计，数值以%表示，按公式（2）计算：

 …………………………………. （2）

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）；

*V3* — 滴定试液消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；

*V4* — 滴定空白试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

15.021 — 1/4二氧化硅的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m1* — 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位。数值修约按GB/T 8170的规定进行。

4.6 精密度

4.6.1 重复性

1. 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限*r*，超过重复性限*r*的情况不超过5%，重复性限*r*按表2数据采用线性内插法或外延法求得：
2. 表2 重复性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/ % |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |

1. 4.6.2 再现性
2. 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过再现性限*R*，超过再现性限*R*的情况不超过5%，再现性限*R*按表3数据采用线性内插法或外延法求得：
3. 表3 再现性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/ % |  |  |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |  |  |

5 重量法

5.1 方法概述

试料经氢氧化钠和过氧化钠高温熔融分解，盐酸酸化，加入高氯酸脱水，使硅成为不溶性原硅酸。经过滤洗涤后，将沉淀于950 ℃灼烧至恒重，用氢氟酸使二氧化硅生成四氟化硅挥发除去，再灼烧至恒重。由氢氟酸处理前后的质量差计算试样中二氧化硅含量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.2.1 氢氧化钠。

5.2.2 过氧化钠。

5.2.3 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

5.2.4 高氯酸（*ρ*=1.67 g/mL）。

5.2.5 甲醇（ *ρ*=0.79 g/mL）。

5.2.6 硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

5.2.7 氢氟酸（*ρ*=1.14 g/mL）。

5.2.8 盐酸（1+3）。

5.2.9 饱和硼酸溶液。

5.2.10 盐酸（5+95）。

5.2.11 硫氰酸钾溶液（50 g/L）。

5.2.12 硝酸银溶液（10 g/L）

5.2.13 硫酸（1+1）。

5.3 样品

5.3.1 样品粒度应不大于100 μm。

5.3.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.4 试验步骤

5.4.1 试料

按表4称取试料，精确至0.0001 g。

表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 二氧化硅的质量分数% | 试料g |
| 0.50~10.00 | 1.00 |
| ＞10.00~20.00 | 0.50 |
| ＞20.00~40.00 | 0.25 |

5.4.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.4 测定

5.4.4.1 将试料（5.4.1）置于30 mL镍坩埚中，轻轻晃动使试料（4.4.1）平铺于坩埚底部，置于700℃高温炉口不关闭炉门焙烧5 min，取出，冷却。加入2 g氢氧化钠（5.2.1），混匀，于电炉板上或高温炉中（约400℃）加热至流动，其间轻轻摇动，使样品均匀散开，取下，稍冷后加入3 g过氧化钠（5.2.2），于电炉板上或高温炉中（约400℃）加热至过氧化钠显棕色，再将其置于700 ℃高温炉中熔融10 min~15 min，中间取出摇动若干次。取出，冷却至室温。

5.4.4.2 将坩埚置于预先盛有200 mL盐酸（5.2.8）和1mL饱和硼酸溶液（5.2.9）的500 mL烧杯中，盖上表皿，待熔融物浸取完全后用少量水洗净表皿，洗出坩埚。

5.4.4.3 加入40 mL高氯酸（5.2.4），加热蒸发至冒白烟，继续低温加热蒸发至析出物呈不流动的湿盐状，取下，冷却。

5.4.4.4 加入150 mL热水浸取盐类，低温加热至可溶性盐类溶解完全，取下，冷却至室温。中速定量滤纸过滤试液，用擦棒和小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒，用热盐酸（5.2.10）洗净烧杯，继续洗涤沉淀至用硫氰酸钾溶液（5.2.11）检验无铁离子，再用热水洗5次~6次。

5.4.4.5 将滤液移入原烧杯中，加入10 mL高氯酸（5.2.4），继续加热蒸发至冒白烟，以下按（5.4.4.3）进行。再按（5.4.4.4）用慢速定量滤纸进行过滤和洗涤沉淀。

5.4.4.6 将两次所得沉淀连同滤纸移入铂坩埚（或铂皿）中，在电炉板上或高温炉中（约400℃）灰化完全，取出，冷却。加入数滴盐酸（5.2.3）浸润灰化后的沉淀完全，滴加2 mL甲醇（5.2.5），低温蒸干，并重复操作一次。放入950 ℃高温炉中，灼烧30 min，取出稍冷，移入干燥器中冷却至室温，称量，反复灼烧至恒重。

5.4.4.7 用数滴水润湿不纯的二氧化硅，向铂坩埚（或铂皿）中滴加5滴硫酸（5.2.13）和3mL~5mL氢氟酸（5.2.7），低温加热蒸发至硫酸白烟冒尽。放入950 ℃高温炉中灼烧15 min，取出稍冷，移入干燥器中冷却至室温，称量，反复灼烧至恒重。

5.5 试验数据处理

二氧化硅含量以二氧化硅的质量分数wSiO2计，数值以%表示，按公式（3）计算：

 …………………………………. （3）

式中：

*m2* — 氢氟酸处理前铂坩埚（或铂皿）和沉淀质量，单位为克（g）；

*m3* — 氢氟酸处理后铂坩埚（或铂皿）和沉淀质量，单位为克（g）；

*m4* — 空白试验中氢氟酸处理前铂坩埚（或铂皿）和沉淀质量，单位为克（g）；

*m5* — 空白试验中氢氟酸处理后铂坩埚（或铂皿）和沉淀质量，单位为克（g）；

*m6* — 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位。数值修约按GB/T 8170的规定进行。

5.6 精密度

5.6.1 重复性

1. 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限*r*，超过重复性限*r*的情况不超过5%，重复性限*r*按表5数据采用线性内插法或外延法求得：
2. 表5 重复性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/ % |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |

1. 5.6.2 再现性
2. 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过再现性限*R*，超过再现性限*R*的情况不超过5%，再现性限*R*按表6数据采用线性内插法或外延法求得：
3. 表6 再现性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/ % |  |  |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |  |  |

6 试验报告

试验报告应至少给出以下内容：：

──试验对象；

──本文件的编号；

──所使用的方法；

──分析结果及其表示；

──与基本分析步骤的差异；

──观察到的异常现象；

──试验日期。