

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布

**中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会**

 **GB/T 3884.12-202X**

代替**GB/T 3884.12-2012**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.60

CCS H 13

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX发布

铜精矿化学分析方法

第12 部分：氟和氯含量的测定

离子色谱法和自动电位滴定法

Methods for chemical anlysis of copper concentrates—

Part 12：Determination of fluoride content and chloride content —Ion chromatography and automatic potentiometric titration

（预审稿）

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。

本文件是GB/T XXXX-202X的第12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：铜量的测定 碘量法;

——第2部分：金和银量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法;

——第3部分：硫量的测定 重量法和燃烧滴定法

——第4部分：氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法;

——第5部分：氟量的测定 离子选择电极法;

——第6部分：铅、锌、镉和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法;

——第7部分：铅量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第8部分：锌量的测定 Na2EDTA滴定法;

——第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代甲酸银分光光度法;

——第10部分：锑量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法;

——第11部分：汞量的测定 冷原子吸收光谱法;

——第12部分：氟和氯量的测定 离子色谱法和电位滴定法;

——第13部分：铜量的测定 电解法;

——第14部分：金和银量的测定 火试金重量法和原子吸收光谱法;

——第15部分：铁量的测定 重铬酸钾滴定法;

——第16部分：二氧化硅量的测定氟硅酸钾滴定法和重量法;

——第17部分：三氧化二铝量的测定铬天青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、氧化镁、氧化钙量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第20部分：汞量的测定 固体进样直接法；

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

本文件与GB/T 3884.12-2010相比增加了方法2，扩大了氯的测定范围。

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。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件负责起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次发布情况为：

——2011年首次发布；

——本次为第一次修订。

铜精矿化学分析方法

第12部分 氟和氯含量的测定

离子色谱法和电位滴定法

方法2：电位滴定法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有有可能的安全问题。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

本文件规定了铜精矿中高含量氯的测定方法。

本文件适用于铜精矿中高含量氯的测定。测定范围：0.050 %～4.00 %。

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 方法1 离子色谱法

5 方法2 自动电位滴定法

5.1方法提要

试料用无水碳酸钠-氧化锌混合熔剂经高温焙烧后，用沸水浸取半熔物，过滤分离大量基体元素，在乙醇-水溶液中用银标准滴定溶液于电位滴定仪上根据电位突跃进行等当点滴定，根据氯与银反应生成氯化银原理计算对应的氯量。

5.2试剂

试剂为分析纯，除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.2.1符合GB/T 6682 规定的一级水及以上的超纯水。

5.2.2 无水乙醇。

5.2.3 无水碳酸钠 （其中含氯Cl ≤0.001%）

5.2.4 氧化锌 （其中含氯Cl ≤0.001%）

5.2.5 无水碳酸钠-氧化锌混合熔剂：由5份无水碳酸钠（5.2.3）加2份氧化锌（5.2.4）研细，混匀，105 ℃烘干干燥器中冷却后装入原试剂瓶中密封备用。

5.2.6 硝酸( ρ=1.42 g/mL)，优级纯。

5.2.7 硝酸(1+1)。

5.2.8 氯标准溶液（0.01 mol/L）：准确称取0.5844 g预先在550 ℃灼烧2 h并冷至室温的基准氯化钠，于150 mL烧杯中，加入少量水，搅拌，使之溶解，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

5.2.9 银标准滴定溶液（约0.01 mol/L）

配制：称取1.07 g金属银（Ag ≥≥99.9%），于200 mL烧杯中，加入15 mL HNO3（5.2.7），盖上表面皿，微热溶解，冷却后，移入1000 mL棕色容量瓶中，再加入6 mL HNO3（5.2.7），用水稀释到刻度，混匀。

银标准滴定溶液的标定：准确移取5.00 mL（5.2.8） 氯标准溶液置于100 mL的塑料滴定杯中，加入1滴溴酚蓝指示剂，滴加硝酸（5.2.7）中和至试液显黄色，加入乙醇30 mL，加离子水至60 mL，将复合银电极插入溶液，电磁搅拌，电位稳定后用银标准滴定溶液进行等当点滴定。记录消耗的银标准溶液体积V，按式（1）计算银标准溶液的浓度。随同做空白试验。

 …………………………（1）

式中：

*c* — 银标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）;

*c1*— 氯标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）;

*V* — 滴定终点时消耗银标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）;

*V1* — 移取氯标准溶液的体积，单位为毫升（mL）;

*V0*— 空白滴定终点时消耗银标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）;

5.2.10 溴酚蓝指示剂（1%）：准确称取1.0 g溴酚蓝溶于100 mL无水乙醇中，混匀，转入棕色滴瓶中，贴标签备用。

5.3　仪器设备

5.3.1　自动电位滴定仪。

5.3.2　电极：银环复合电极。

5.3.3 电子天平（精度：0.0001 g ）

5.4　样品

5.4.1 试样粒度应不大于100 μm。

5.4.2 试料应在100 ℃～105 ℃的烘箱中烘1 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.5　试验步骤

5.5.1 试料

称取1.00 g试样（5.4），精确至0.0001 g。

5.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于预先铺有6 g混合熔剂（5.2.5）的50 mL瓷坩埚中，搅拌混匀，上面再覆盖2 g混合熔剂（5.2.5），将瓷坩埚置入高温炉内，从低温起熔融，温度达到750 ℃后焙烧30 min，取出冷却。

5.5.4.2瓷坩埚内加入约30 mL左右的热水用玻璃棒研磨搅拌浸取5 min左右，以倾泻法用慢速定性滤纸过滤于250 mL烧杯中，热水洗涤坩埚内半熔物及坩埚使半熔物全部转移至漏斗中，用热水少量多次洗涤沉淀至无氯离子[用银标准溶液0.01 mol/L检验]，使滤液体积大约150 mL，盖上表面皿，置于电热板上低温蒸发浓缩至大约50 mL，用少量水冲洗表面皿及杯壁，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.3按表1分取待测溶液（5.5.4.2）于塑料滴定杯中，加入1滴溴酚蓝指示剂，用硝酸（5.2.7）中和至试液显黄色，此时溶液为弱酸性（pH=3.0～5.0），加入30 mL无水乙醇，用水稀至测定体积刻度。用自动电位滴定仪进行等当点滴定，在磁力搅拌器均匀搅拌下用银标准滴定溶液滴定，电位突跃为终点，记录消耗的银标准滴定溶液的体积。

表1 试液分取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氯含量 / % | 分取体积 V/mL | 测定试液体积 V/mL |
| ≤0.10 | 50 | 100 |
| > 0.10 ~ 4.00 | 20 | 60 |

5.6试验数据处理

氯的含量以氯的质量分数Cl计，按式（2）计算：

 …………………………（2）

式中：

*c* — 银标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V* — 滴定中消耗银标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V0*— 空白试验中消耗银标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*M* — 氯的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol),[M(Cl）=35.453]；

*V*1— 试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*V2*— 试液分取体积，单位为毫升（mL）；

*m0* — 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后2位。含量小于0.10%的表示到小数点后3位。

6.精密度试验

6.1 重复性

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*）按各实验室所有数据采用线性内插法或外延法求得。

表2重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Cl* / % |   |   |  |   |  |  |  |
| *r* / % |   |  |  |  |  |  |  |

6.2 再现性

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差不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按各实验室所有数据采用线性内插法或外延法求得。

表3再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Cl* /% |   |  |   |  |  |  |  |
| *R* / % |  | . |  |  |  |  |  |

7试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

──试验对象；

──使用的文件（GB/T 3884.12-202X）；

──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。