



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.1~14353.16—93

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

Methods for chemical analysis of copper ores
lead ores and zinc ores

1993-05-12 发布

1994-02-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

3,3'-二氨基联苯胺光度法测定硒量

GB/T 13453.15—93

Methods for chemical analysis of
copper ores lead ores and zinc ores—
Determination of selenium content—
3,3'-diaminobenzidine photometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了铜矿石、铅矿石、锌矿石中硒含量的测定方法。

本标准适用于铜矿石、铅矿石、锌矿石中硒含量的测定，测定范围：2~500 $\mu\text{g/g}$ 。

2 引用标准

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定。

3 方法提要

试料用硝酸-氢氟酸-高氯酸分解，在盐酸介质中，以铜盐为接触剂，经次亚磷酸钠还原，单体硒与砷共沉淀分离。溶液在 pH2~3 时，四价硒与 3,3'-二氨基联苯胺生成深黄色络合物，在 pH6~9 时可被苯、甲苯等有机溶剂定量萃取，于分光光度计上，波长 420 nm 处，测量吸光度。

4 试剂

4.1 次亚磷酸钠。

4.2 无水硫酸钠。

4.3 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

4.4 硝酸(ρ 1.40 g/mL)。

4.5 高氯酸(ρ 1.75 g/mL)。

4.6 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.7 甲苯(ρ 0.863 g/mL)。

4.8 盐酸(1+1 V+V)。

4.9 盐酸(1+3 V+V)(含 0.5%次亚磷酸钠)。

4.10 硫酸铜溶液(15.6% m/V)：称取 15.6 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，加入 4 mL 去硒硫酸(1+1 V+V)，用水稀释至 100 mL，搅拌溶解。此溶液 1 mL 含硫酸铜 100 mg(同样可用氯化铜)。

4.11 砷酸氢二钠溶液(2.1% m/V)：称取 2.1 g 砷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶解于水中，用水稀释至 100 mL，摇匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 砷。

4.12 溴-溴氧化混合液：量取 60 mL 氢溴酸置入 250 mL 容量瓶中，加入 140 mL 水，1 mL 溴，摇动溶解。

国家技术监督局 1993-05-12 批准

1994-02-01 实施

- 4.13 氢溴酸(1+9 V+V)。
- 4.14 磺基水杨酸溶液(50% m/V)。
- 4.15 氨水(1+1 V+V)。
- 4.16 乙二胺四乙酸二钠溶液(10% m/V):称取 10 g EDTA 二钠,加入水,加热搅拌溶解。冷却后,用水稀释至 100 mL,摇匀。
- 4.17 甲酸(1+9 V+V)。
- 4.18 3,3'-二氨基联苯胺溶液(0.5% m/V):称取 0.5 g 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐,加水搅拌溶解并稀释至 100 mL(临时配制)。
- 4.19 硒标准贮存溶液:称取 50.00 mg 硒粉(99.99%),置于 100 mL 烧杯中,水润湿,加 20 mL 硝酸(4.4),盖上表皿,放在低温电板上加热分解至完全,取下,加入 20 mL 去硒硫酸(1+1 V+V),再加热赶尽硝酸,蒸至三氧化硫冒烟,取下,冷却,用少量水洗去表皿,并冲洗杯壁,低温赶去水份,再冒烟一次,取下,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,补加 30 mL 去硒硫酸(1+1 V+V),用水稀释,摇动,冷却。用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 硒。
- 4.20 硒标准溶液:分取 25.00 mL 硒标准溶液(4.19)置于 250 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 硒。
- 4.21 溴代麝香草酚蓝指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 溴代麝香草酚蓝,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(0.4% m/V),移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5 仪器

分光光度计。

6 分析步骤

- 6.1 试料 试样粒度应小于 0.097 mm,装入小瓶,在 80℃ 烘 2 h,置于干燥器中备用。

按表 1 称取试样:

表 1

硒量, $\mu\text{g/g}$	试料, g
2~50	1.000 0±0.001
>50~100	0.500 0±0.000 5
>100~200	0.200 0±0.000 3
>200~500	0.100 0±0.000 3

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,水润湿,加入 10~20 mL 氢氟酸(4.1),10~20 mL 硝酸(4.3),5~10 mL 高氯酸(4.5),置于控温板上加热分解(180~200℃),待高氯酸冒烟约 10 min 后,取下冷却,用玻棒搅动盐类并擦动杯壁上残渣,少量水洗杯壁、玻棒,再加热冒烟一次,取下,冷却。

6.3.2 加入 50 mL 盐酸(4.8),用玻棒搅动后盖上表皿,在控温板上低温加热使盐类溶解(不能沸,否则硒会损失)。冷却后,用少量水洗去表皿,用脱脂棉过滤(0.2 g 脱脂棉放入漏斗中,水润湿后再用玻棒压紧)。用盐酸(4.8)洗烧杯、漏斗数次,滤液体积不超过 100 mL,补加 15 mL 盐酸(4.6)。加入 1 mL 硫酸铜溶液(4.10),1 mL 砷溶液(4.11),4~6 g 次亚磷酸钠(4.1),搅溶后,盖上表皿,放在电炉上加热至出现棕色混浊,转移到低温控温板上保温(控制近沸状态)2 h,放置过夜。

6.3.3 用脱脂棉过滤(约0.3g脱脂棉放入漏斗中,蒸馏水润湿后用玻棒压紧),滤液弃去。用盐酸溶液(4.9)洗烧杯、漏斗10次,(如杯壁上附有黑色沉淀,用少许脱脂棉擦洗)。然后用蒸馏水洗10次左右。去掉漏斗颈部水,滴加入7mL溴-溴氢酸混合液(4.12)溶解沉淀,用100mL烧杯承接(同时用玻棒擦动棉球,直至黑色沉淀完全溶解,看不到黑色斑点为止)。用15mL氢溴酸(4.13)分数次淋洗。滤液加3~4滴碘基水杨酸溶液(4.14),摇动,待黄色退去。

6.3.4 向溶液中加入1滴溴代麝香草酚蓝指示剂(4.21),用氨水(4.15)中和至刚变蓝(pH6~7),加入2mL EDTA溶液(4.16),2mL甲酸溶液(4.17),2mL 3,3'-二氨基联苯胺溶液(4.18),每加一种溶液均需摇匀。放在电炉上加热,保持近沸状态5~6min,取下,流水冷却。补加1滴指示剂(4.21),用氨水(4.15)中和至溶液刚变蓝(pH6~7)(中和试剂时变色后往往并非蓝色,此时应注意观察变色点,并用pH试纸检查)。将溶液移入125mL分液漏斗中,用少量水洗烧杯3次,保持总体积40mL左右,加入10mL甲苯(4.7),用力萃取1min,静止分层,弃去水相,有机相从漏斗上端倒入25mL干燥比色管中(管内预先加有约0.5g无水硫酸钠)(4.2),放置10min。

6.3.5 于分光光度计上,波长420nm处,用1~2cm比色皿水作参比,测量吸光度。同时进行标准系列的测定。

6.4 工作曲线的绘制

分取0、0.25、0.50、1.00……6.00mL硒标准液(4.20),分别置于一组100mL烧杯中,加入20mL氢溴酸(4.13),加入1滴碘基水杨酸溶液(4.14),以下按分析步骤(6.3.4~6.3.5)进行测定,以硒量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算硒的含量:

$$\text{Se}(\mu\text{g/g}) = \frac{m_1 - m_0}{m}$$

式中: m_1 —— 自工作曲线上查得的硒量, μg ;

m_0 —— 自工作曲线上查得的空白试验(6.2)硒量, μg ;

m —— 试料, g。

8 精密度

表 2

含量范围, $\mu\text{g/g}$	重复性 r	再现性 R
1.59~29.3	$r = 0.3592 m^{0.3142}$	$R = 0.3184 + 0.1495 m$

附录 A
标准的有关说明
(参考件)

- A1 在显色过程中,硝酸根有严重干扰,严禁引入。
- A2 用溴-溴氢酸溶解沉淀后即时加入碘基水杨酸,除去游离溴。
- A3 显色时亦可放置暗处发色。10~20℃放置 4 h 显色完全;25℃左右放置 2 h 显色完全。
- A4 硫酸(1+1 V+V)(去硒):取 100 mL 硫酸(1+1 V+V),加入 5 mL 氢溴酸(ρ 1.50 g/mL),放在电炉上加热至冒三氧化硫浓烟后取下,冷却,与等积水混合。

附加说明:

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部武汉综合岩矿测试中心技术归口。

本标准由地质矿产部武汉综合岩矿测试中心负责起草。

本标准主要起草人柳建一。