



中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.1~14352.18—93

钨矿石、钼矿石化学分析方法

Methods for chemical analysis of
tungsten ores and molybdenum 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

钨矿石、钼矿石化学分析方法 3,3'-二氨基联苯胺光度法测定硒量

GB/T 14352.16—93

Methods for chemical analysis of tungsten ores
and molybdenum ores—Determination of selenium
content—3,3'-diaminobenzidine photometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了钨矿石、钼矿石中硒含量的测定方法。

本标准适用于钨矿石、钼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-硫酸分解,在盐酸介质中,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 硫酸(1+1 V+V)。

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,含少量次亚磷酸钠)。

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(也可用氯化铜)。

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-溴氢酸混合液: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。

4.13 氢溴酸(1+9 V+V)。

国家技术监督局 1993-05-12 批准

1994-02-01 实施

- 4.14 碘基水杨酸溶液(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,放在低温电热板上加热分解至完全,取下,加入 20 mL 去硒硫酸(1+1 V+V),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,低温赶去水分,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),冷至室温,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 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 μ g 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, μ g/g	试 料, g
2~50	1.000 0 $\pm$ 0.001
>50~100	0.500 0 $\pm$ 0.000 5
>100~200	0.200 0 $\pm$ 0.000 3
>200~500	0.100 0 $\pm$ 0.000 3

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 校正试验

随同试料进行同类型标准试样的分析。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,水润湿,加入 10 mL 氢氟酸(4.3),10~20 mL 硝酸(4.4),10 mL 硫酸(4.5),置于控温板上加热分解(180~200℃),升高温度至 300℃,待冒三氧化硫白烟后,取下冷却,用少量水吹洗杯壁,再加热冒烟一次,取下,冷却。

6.4.2 沿壁加入 25 mL 水,再加 25 mL 盐酸(4.6),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)。取下,放置 2 h 或过夜,用定性滤纸过滤。用盐酸(4.8)洗烧杯、漏斗数次,滤液体积不超过 150 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), 4~7 g 次亚磷酸钠(4.1), 搅溶后, 盖上表皿, 放在控温电热板上加热至出现棕色混浊, 移到低温控温板上保温 4 h, 至溶液清亮放置过夜。

6.4.3 用脱脂棉过滤(约 0.3 g 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, 分次滴加入 7 mL 溴-溴氢酸混合液(4.12)溶解沉淀, 用 100 mL 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 15 mL 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。

6.4.4 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 2 mL EDTA 溶液(4.16), 2 mL 甲酸溶液(4.17), 2 mL 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 5~6 min, 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)(中和试剂时变色后有时并非蓝色, 此时应注意观察变色点, 并用 pH 试纸检查)。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中, 用少量水洗烧杯 3 次, 保持总体积 40 mL 左右, 加入 10 mL 甲苯(4.7), 用力萃取 1 min, 静止分层, 弃去水相, 有机相从漏斗上端倒入 25 mL 干燥比色管中(管内预先加有约 0.5 g 无水硫酸钠)(4.2), 放置 10 min。

6.4.5 于分光光度计上, 波长 420 nm 处, 用 1~2 cm 比色皿, 水作参比, 测量吸光度。同时进行标准系列的测定, 从工作曲线上查得相应的硒量。

6.5 工作曲线的绘制

分取 0.0、0.25、0.50、1.00……6.00 mL 硒标准液(4.20), 分别置于一组 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 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(6.4.4~6.4.5)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
2.1~17.2	$r=0.2904+0.0971m$	$R=0.3144+0.2661m$

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-氢溴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,与等体积水混合。
- A5 在共沉淀时,由于钨钼也同时还原,消耗部分次亚磷酸钠,故应当多加次亚磷酸钠。
-

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。