УДК 622.343-15:546.23.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Метод определения селена

ГОСТ 15934.16—80*

Copper concentrates.
Method for the determination of selenium

Взамен
ГОСТ 15934.16—70

ОКСТУ 1733

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 апреля 1980 г. № 1981 срок введения установлен

с 01.07.81

Проверен в 1985 г. Постановлением Госстандарта № 1074 от 15.04.85 срок действия продлен

до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает спектрофотометрический метод определения массовой доли селена от 0,001 до 0,1 %.

Метод основан на образовании комплексного соединения селена с о-фенилендиамином при pH1.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по СТ СЭВ 314—76.

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0—81 и ГОСТ 26100—84.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848—73.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

** Переиздание (апрель 1985 г.) с Изменением № 1 утвержденным в апреле 1985 г. Пост. № 1068 от 15.04.85 (ИУС 7—85)*

290

gost.e-ecolog.ru

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота хлорная, разбавленная 2:98.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,1 М раствор.

Толуол по ГОСТ 5789—78, перегнанный.

О-фенилендиамин, 0,1 %-ный раствор.

Селен по ГОСТ 5455—74.

Стандартные растворы селена:

раствор А: 0,0500 г селена помещают в колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, 5—7 капель азотной кислоты и нагревают на водяной бане до полного растворения селена. К раствору прибавляют 20 см³ воды, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 15 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают;

раствор Б: отбирают пипеткой 5 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,001 мг селена.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Масса навески медного концентрата, вместимость мерной колбы и аликвотная часть раствора в зависимости от массовой доли селена в концентрате указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля селена, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см³	Аликвотная часть, см³
От 0,001 до 0,01	1	50	10—5
Св. 0,01 » 0,05	0,5	100	5
» 0,05 » 0,1	0,25	200	5

3.2. Навеску концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, смачивают небольшим количеством воды, прибавляют 20 см³ азотной кислоты и оставляют (при наличии сульфидов) на 15—20 мин. Затем раствор выпаривают до 4—5 см³, охлаждают, прибавляют 10—20 см³ хлорной кислоты и нагревают в течение 7—10 мин до выделения паров хлорной кислоты. После этого раствор охлаждают, обмывают стенки колбы 5—7 см³ воды и снова нагревают раствор до выделения паров хлорной кислоты.

К остатку прибавляют 15—20 см³ воды и кипятят. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 3—4 раза разбавленной хлорной кислотой, а затем

2—3 раза водой. Фильтрат собирают в мерную колбу, вместимость которой указана в табл. 1, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора, указанную в табл. 1, переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до 30—35 см³, прибавляют 1 см³ муравьиной кислоты, 5 см³ ортофосфорной кислоты, 0,5 мл раствора трилона Б, по каплям аммиак до pH1, 3 см³ о-фенилендиамина и оставляют на 20 мин. Затем раствор переливают в делительную воронку, приливают 5 см³ толуола и экстрагируют в течение 2 мин.

Экстракт сливают в сухую пробирку и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 335 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 10 мм.

Содержание селена в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

3.3. Для построения градуировочного графика в восемь конических колб вместимостью по 100 см³ бюреткой отмеривают 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 и 15 см³ стандартного раствора Б. Девятая колба служит для проведения контрольного опыта.

Растворы разбавляют водой до 35 см³, приливают 1 см³ муравьиной кислоты и далее анализ продолжают, как указано в п. 3.2.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям селена строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю селена (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса селена, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем мерной колбы, см³;

m — масса навески концентрата, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³.

4.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля селена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	Массовая доля селена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,001 до 0,002	0,0002	Св. 0,016 до 0,03	0,002
Св. 0,002 » 0,004	0,0004	» 0,03 » 0,06	0,004
» 0,004 » 0,008	0,0008	» 0,06 » 0,1	0,006
» 0,008 » 0,016	0,001		

4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—81 не реже одного раза в полгода.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

УДК 622.343-15:546.24.06:006.354

Группа А39

Изменение № 2 ГОСТ 15934.16—80 Концентраты медные. Метод определения селена

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 22.03.90 № 485

Дата введения 01.10.90

Наименование стандарта изложить в новой редакции: **«Концентраты медные. Методы определения селена (теллура)**

Copper concentrates. Method for tre determination of selenium (tellurium)».

Заменить код ОКСТУ: 1733 на 1709.

Вводную часть изложить в новой редакции. «Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический и фотометрический методы определения селена (и теллура) при массовой доле от 0,001 до 0,1 % в медных концентратах всех марок.

Спектрофотометрический метод основан на измерении оптической плотности комплексного соединения селена с орто-фенилендиамином при длине волны 335 нм.

Фотометрический метод основан на измерении оптической плотности золя элементного селена (теллура) в присутствии защитного коллоида при длине волны 400 нм. Предварительно из анализируемого раствора сначала выделяют селен серножислым гидразином, а затем теллур двухлористым оловом».

Пункт 1.1. Заменить ссылку: СТ СЭВ 314—76 на ГОСТ 27329—87.

Раздел 2. Девятый абзац после слова «О-фенилендиамин» дополнить словом: «солянокислый»;

(Продолжение см. с. 38)

десятый абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 5455—74».

Пункт 4.2 и таблицу 2 изложить в новой редакции: «4.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности P—0,95 не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_n) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля селена (или теллура), %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений d_n	анализов D
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0020 » 0,0080 »	0,0008	0,0010
» 0,008 » 0,016 »	0,001	0,002
» 0,016 » 0,030 »	0,002	0,003
» 0,030 » 0,060 »	0,004	0,006
» 0,060 » 0,100 »	0,006	0,008

Пункт 4.3. Исключить слова: «методом добавок»;
заменить ссылку: ГОСТ 25086—81 на ГОСТ 27329—87.

(Продолжение см. с. 39)

Стандарт дополнить разделом — 5: **«5. Фотометрический метод определения селена (теллура)**

5.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:9.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, раствор 200 г/дм³.

Олово двухлористое 2-водное, раствор 100 г/дм³ в соляной кислоте (1:9).

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор по меди 20 г/дм³.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, свежеприготовленный раствор 10 г/дм³.

Селен по нормативно-технической документации.

Стандартные растворы селена по разд. 2.

Теллур по нормативно-технической документации.

Стандартный раствор теллура, содержащий 0,1 мг теллура в 1 см³ раствора, готовят по ГОСТ 4212—76.

Бумага индикаторная универсальная.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску медного концентрата массой 1,00 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20—25 см³ азотной кислоты небольшими порциями во избежание бурной реакции выделения оксида азота. После прекращения реакции добавляют 20—25 см³ серной кислоты (1:1) и нагревают до выделения паров серной кислоты. Если замечены корольки серы, то обработку азотной кислотой повторяют. Затем раствор охлаждают, добавляют 30—50 см³ воды и кипятят в течение 5—7 мин. После охлаждения фильтруют нерастворимый остаток на фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

К фильтрату приливают аммиак до получения значения pH 8—9, контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Через 5—10 мин фильтруют раствор через неплотный фильтр и промывают его 4—5 раз горячей водой. Промытый осадок смывают струей воды в стакан (или колбу), в котором проводили осаждение, и растворяют в 5—10 см³ азотной кислоты (1:1). После этого приливают 50—70 см³ воды, нагревают раствор и вновь осаждают гидроксид железа аммиаком. Через 5—10 мин фильтруют осадок на тот же фильтр и промывают 4—5 раз горячей водой.

Осадок на фильтре растворяют в 15—20 см³ азотной кислоты (1:1), собирая фильтрат в стакан (или колбу), где проводили осаждение, и промывают фильтр 2—3 раза горячей водой. Объем фильтрата вместе с промывными водами не должен превышать 120—130 см³.

5.2.2. Полученный по п. 5.2.1 раствор охлаждают, добавляют в него немного фильтробумажной массы и приливают 20 см³ раствора сернокислого гидразина, перемешивают и оставляют на ночь. Затем осадок селена фильтруют на фильтр средней плотности, в конус которого вложена фильтробумажная масса, и промывают 5—6 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют для определения теллура.

Осадок на фильтре растворяют в 5—7 см³ горячей смеси кислот азотной и соляной (в соотношении 1:10), приливая ее небольшими порциями. Фильтр промывают 2—3 раза горячей водой. Объем раствора не должен превышать 20 см³. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Если содержание селена (или теллура) более 0,01 %, то фильтрат помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и для дальнейшего анализа отбирают аликвотную часть 5—10 см³, помещая ее в мерную колбу вместимостью 25 см³ и добавляя в колбу 5—6 см³ соляной кислоты.

В мерную колбу приливают 2—3 капли раствора сернокислой меди, 2 см³ раствора желатина и постепенно по каплям 2 см³ раствора двухлористого олова при перемешивании, доводят до метки водой. Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

(Продолжение см. с. 40)

Массу селена устанавливают по градуировочному графику.

5.2.3. В фильтрат, полученный по п. 5.2.2, добавляют немного фильтробумажной массы и приливают 5 см³ соляной кислоты. Нагревают раствор до кипения и добавляют постепенно при постоянном перемешивании раствор двухлористого олова до полного восстановления железа и затем еще 5 см³ для осаждения теллура. Раствор кипятят 2—3 мин и оставляют на 1—2 ч для коагуляции осадка. Осадок фильтруют на тампон из фильтробумажной массы и промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой (1:9), затем 2—3 раза горячей водой. Далее растворение осадка и определение теллура проводят, как описано в п. 5.2.2

5.2.4. Для построения градуировочных графиков в шесть из семи мерных колб вместимостью по 25 см³ помещают 1, 2, 3, 4, 5 и 10 см³ стандартного раствора, содержавшего в 1 см³ 0,01 мг селена (или теллура). В колбы приливают по 10 см³ соляной кислоты (1:1), 2—3 капли раствора сернокислой меди, 2 см³ раствора желатина и постепенно при постоянном перемешивании 2 см³ раствора двухлористого олова, доводят до метки водой. Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность и по полученным данным строят график в прямоугольных координатах.

5.3 Обработка результатов

5.3.1. Массовую долю селена (или теллура) (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса селена (или теллура), найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески медного концентрата, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³.

5.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений и результатами анализов приведены в табл. 2.

5.3.3. При разногласиях в оценке массовой доли селена применяют спектрофотометрический метод с орто-фенилендиамином».

(ИУС № 6 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru