|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 77.150.99 |
| CCS  |

|  |
| --- |
|   |

H81 |

团 体 标 准

T/HNNMIA XX—2023

酸泥

硒含量的测定

硫代硫酸钠滴定法

Acid mud-

Determination of selenium content-

Sodium thiosulfate titration

2023 - XX - XX发布

2023 - XX - XX实施

河南省有色金属行业协会  发布

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。

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。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：河南豫光金铅股份有限公司、 河南国之信检测检验技术有限公司、 河南豫光锌业有限公司、 安徽铜冠有色金属（池州）有限责任公司、 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司。

本文件主要起草人：牛军民、 张全胜、 周君玲、 吴梅梅、 王九菊、 刘家钦、 刘艳华、 牛鹏波、 徐淑敏 、姚亚军、 麻瑞苡。

酸泥

硒含量的测定

 硫代硫酸钠滴定法

* 1. 范围

本文件描述了硫代硫酸钠滴定法测定酸泥中硒含量。

本文件适用于酸泥渣中硒含量的测定。测定范围：5.00 %～70.00 %。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的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

GB/T 601 标准滴定溶液的制备

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 方法原理

试料用混合酸分解，在硫酸介质中，用硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定。临近终点时加入碘化钾，反应析出的碘以淀粉为指示剂，继续用硫代硫酸钠标准滴定至蓝色消失为终点。根据消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积计算硒的含量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明外,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的三级水。

硒粉（*ω*Se≥99.999 %）

尿素

无水碳酸钠

盐酸（ρ=1.19 g/mL）

硝酸（ρ=1.42 g/mL）

硫酸（ρ=1.84 g/mL）

硫酸（1+1）

碘化钾溶液（50 g/L）：称5g碘化钾,以水溶解并稀释至100 mL,混匀后贮存于棕色瓶中，现用现配。

淀粉溶液（5 g/L）

氢氧化钠溶液（200 g/L）

酚酞乙醇溶液（10 g/L）

硫代硫酸钠标准滴定溶液[c（Na2S2O3·5H2O）≈ 0.1 mol/L]。

配制

称取260 g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）置于1000 mL烧杯,加2 g无水碳酸钠(5.3) ，溶于500 mL煮沸并冷却至室温的水。溶解完全后，移入10 L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却至室温的水稀释至约10L，摇匀，静置两周。使用时过滤。

标定

称取四份0.10g(精确至0.0001g)的硒粉(5.1),置于500ml锥形烧杯中,加10mL盐酸(5.4)、0.5mL硝酸(5.5),置于100℃水浴锅上加热溶解,待完全溶解后,取下稍冷，加入80mL沸水、2g尿素(5.2)，微沸3min，取下流水中冷却至室温。

加入5滴酚酞乙醇溶液(5.11),用氢氧化钠溶液(5.10)调节溶液至红色出现,加入20 mL硫酸(5.7),冷却,充分摇匀,加入约45mL硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.12)后,加入1mL碘化钾溶液(5.8)、3mL淀粉溶液(5.9)，继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.12)滴定至蓝色消失。直至再加入碘化钾溶液用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.8)滴定不再变蓝色即为终点。随同试样做空白试验。

按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度：

 $c=\frac{m×1000}{\left(V\_{1}-V\_{2}\right)∙M} $ ()

式中：

$c $——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V\_{1}$——滴定硒所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{2}$——滴定空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$M$——1/4硒的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），M=19.74；

$m$——硒粉的质量，单位为克（g）。

平行标定四份，计算结果保留四位有效数字，其极差值不大于3.0×10-4 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

注：硫代硫酸标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

* 1. 仪器和设备

电子天平，0.1mg。

* 1. 样品

样品应通过0.1000 mm筛。

样品预先在100 ℃～105 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

* 1. 分析步骤

试料

按表1称取试样，精确到0.0001 g。

1. 试料质量

| 硒的质量分数/% | 试料质量/% |
| --- | --- |
| 5.00～15.00 | 0.5000 |
| 15.00～20.00 | 0.3000 |
| 20.00～35.00 | 0.2000 |
| 35.00～70.00 | 0.1000 |

测定次数

独立进行两次测定，取其平均值。

空白试验

随同试料做空白试验。

测定

将试料（8.1）置于500 mL锥形烧杯中，加入10 mL硝酸(5.5),盖上表面皿,置于电热板低温处加热溶解,待棕色烟冒尽，加入3 mL硫酸(5.6),低温加热至刚冒白烟,取下冷却。

用少量水吹洗表面皿及杯壁，取下冷却。

继续置于电热板低温加热保持液面平静至刚冒白烟,取下冷却。

加入80 mL沸水、2 g尿素(5.2),在电热板上微沸约3 min,取下，流水冷却至室温。

 加入5滴酚酞乙醇溶液(5.11),用氢氧化钠溶液(5.10)调节溶液至红色出现,加入20 mL硫酸(5.7),冷却至室温。

加入3mL碘化钾溶液(5.8)，2mL淀粉溶液(5.9)。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.12)滴定至蓝色消失。直至再加入碘化钾溶液(5.8)，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定不再变蓝色即为终点。

分析结果的表述

试样中硒含量以*ω*Se计，数值单位以%表示，按式（2）计算：

 $ω\_{Se}=\frac{c∙\left(V\_{3}-V\_{2}\right)∙M}{m×1000}×100 $ ()

式中：

$ c $——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V\_{3}$——测定时试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{2}$——测定时滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）； +

$m$——试样的质量，单位为克（g）；

$M$——1/4硒的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），M=19.74。

计算结果保留小数点后两位。数值修约按照GB/T 8170的规定进行。

* 1. 精密度

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差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表1数据采用线性内插法求得:

表1 重复性限

| ωSe / % | 5.21 | 18.71 | 32.52 | 50.81 | 68.45 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| r / % | 0.05 | 0.20 | 0.30 | 0.35 | 0.42 |

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值不大于再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按以下表2数据采用线性内插法求得：

表2 再现性限

| ωSe / % | 5.21 | 18.71 | 32.52 | 50.81 | 68.45 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| R / % | 0.08 | 0.22 | 0.40 | 0.42 | 0.50 |

* 1. 质量保证和控制

采用国家级标准样品或行业级标准样品（当前两者没有时，也可用控制标样替代），每周或每两周校核一次本文件的有效性。当过程失控时应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

* 1. 试验报告

试样报告应包含以下信息：

a)样品的标识；

b)本文件的编号；

c)以质量分数表示的样品中硒含量；

d)分析日期；

e)在测定中发生的可能影响分析的现象。

