**ICS77.100**

**CCS H 11**

团 体 标 准

**T/CSTM XXXXX-201X**

钒钛磁铁矿 硒含量的测定

氢化物发生—原子荧光光谱法

**Vanadium Titanium Magnetite ore—Determination of selenium contents—Hydride generation—atomic fluorescence spectrometry**

（征求意见稿）

202X-XX-XX 发布 202X-XX-XX 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

前  言

本标准参照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部份：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部份：实验方法标准》给出的规则起草。

请注意本文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。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）归口。

本文件为首次发布。

钒钛磁铁矿 硒含量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。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

本文件描述了氢化物发生—原子荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中的硒（Se）含量的方法。

本文件适用于天然钒钛磁铁矿中硒含量的测定，测定范围（质量分数）为0.03 μg /g~50 μg /g 。

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 6379.2测定定方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线的容量瓶

GB/T 12807 [实验室玻璃仪器 分度吸量管](https://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=C3386C490C518B79E05397BE0A0AC288)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 原理

试样经硝酸、氢氟酸、高氯酸消解，在盐酸溶液中六价硒被还原为四价硒。四价硒与硼氢化钾反应生成气态氢化物，以氩气作载体，用硒高强度空心阴极灯为激发光源，发射硒元素的特征光谱，在原子荧光光谱仪上测量硒的荧光强度，按标准曲线法计算试样中硒的含量。

1. 试剂和材料
	1. 除非另有规定，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，所用纯水为符合GB/T 6682规定的**三**级水。
	2. 氢氧化钾（KOH）。
	3. 三氯化铁（FeCl3·6H2O）。
	4. 盐酸：ρHCl≈1.19 g/mL。
	5. 硝酸：ρHNO3≈1.42 g/mL。
	6. 氢氟酸：ρHF≈1.13 g/mL。
	7. 高氯酸：ρHClO4≈1.67 g/mL。**危险——高氯酸是强氧化性物质！**
	8. 无硒硫酸：量取200 mL硫酸（*ρ*H2SO4≈1.84 g/mL）于500 mL烧杯中，加入1 g溴化钠，于高温电热板上加热冒烟直到硫酸变为无色，取下冷却，移入磨口玻璃瓶中备用。**危险——在提纯硫酸时操作不当容易引起烧伤！**
	9. 无硒硫酸溶液（1+1）：取50 mL去硒硫酸（5.8）缓慢加到50 mL水中，混匀。**危险——硫酸（1+1）稀释时操作不当容易引起烧伤！**
	10. 盐酸溶液（1+1）：取50 mL盐酸（5.4）缓慢加到50 mL水中，混匀。
	11. 硝酸溶液（1+1）：取50 mL硝酸（5.5）缓慢加到50 mL水中，混匀。
	12. 盐酸溶液（1+9）。
	13. 硝酸溶液（1+9）。
	14. 硼氢化钾溶液（ρ=20 g/L）：称取5 g氢氧化钾（5.2），置于1 000 mL烧杯中，加入20 g硼氢化钾，加水搅拌溶解后，用水稀释至1 000 mL，摇匀。用时配置。
	15. 铁盐溶液（ρFe=10 g/L）：称取48.72 g三氯化铁（5.3）于400 mL烧杯中，加入80 mL盐酸溶液（5.10），搅拌溶解后，用水稀释至1 000 mL，混匀，备用。
	16. 硒标准储备溶液(ρse=100 μg/mL)：称取0.100 0 g金属硒粉（wse=99.95 %）置于100 mL烧杯中，盖上表面皿，沿杯壁加入20 mL硝酸溶液（5.11），于低温控温电热板上加热溶解后，取下，加入20 mL无硒硫酸溶液（5.9），继续加热至三氧化硫刚冒烟，取下冷却，用少量水吹洗表面皿和杯壁，再加热至刚冒烟，取下冷却。移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
	17. 硒标准工作溶液：

5.17.1 ρse=1.00 μg/mL：移取5.00 mL硒标准储备溶液（5.16）于500 mL容量瓶中，加入10 mL无硒硫酸溶液（5.9），用水稀释至刻度，摇匀。

5.17.2 ρse=100 ng/mL：移取10.00 mL硒标准溶液（5.17.1）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸溶液(5.10)，用水稀释至刻度，摇匀。用时配置。

* 1. 氩气,纯度≥99.99 %。
1. 仪器和设备
	1. 分析中除另有说明，使用常用实验室仪器。单标线容量瓶、分度吸量管及单标线移液管应分别符合GB/T 12806、GB/T 12807和GB/T 12808的规定，所用玻璃仪器均用硝酸溶液（5.13）浸泡12 h以上，用去离子水冲洗、晾干，备用。
	2. 氢化物发生—原子荧光光谱仪应符合GB/T 21191的规定，应附硒高强度空心阴极灯。
	3. 分析天平：感量0.1 mg。
2. 样品
	1. 实验室试样

按照GB/T 10322.1进行取制样，试样粒度应不大于100 μm。

* 1. 预干燥试样制备

将实验室试样（7.1）充分混匀，采用份样缩分法取样。按照GB/T 6730.1的规定，在105 ℃±2 ℃下干燥试样，于干燥器中冷却至室温备用。

1. 实验步骤
	1. 试料

根据样品含量称取0.10 g~1.00 g预干燥试样（7.2），精确至0.000 1 g。

* 1. 测定次数

对同一预干燥试样，至少独立测定两次，取其平均值。

* 1. 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂需取自同一试剂瓶。

* 1. 验证试验

随同试料加标回收验证或随同试料同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

* 1. 试料分解

将试料（8.1）置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，用少量水润湿，摇匀，加入15 mL硝酸（5.5），2 mL高氯酸（5.7），置于电热板上低温加热消解15 min ~20 min，补加10 mL氢氟酸（5.6），升高温度继续加热冒高氯酸白烟5 min，取下，趁热加入10 mL盐酸（5.4），放置片刻，再加入10 mL盐酸溶液（5.10）；将溶液移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。

* 1. 测定

按仪器操作说明书启动仪器，参照附录A优化原子荧光光谱仪工作条件后。以硼氢化钾溶液（5.14）作还原剂，以盐酸溶液（5.12）作载流，进行空白试验溶液（8.3）、验证试验溶液（8.4）和试料溶液（8.5）的测定。

8.7 标准系列溶液的配制

8.7.1 配制质量浓度为0.00 µg/L、0.50 µg/L、1.00 µg/L、2.00 µg/L、4.00 µg/L、8.00 µg/L、10.00 µg/L硒标准系列溶液Ⅰ。

在一组100 mL容量瓶中，各加入40 mL盐酸溶液（5.10），分别准确移取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL硒标准工作溶液（5.17.2），加入10 mL铁盐溶液（ρFe=10 g/L）（5.15），用水稀释至刻度，摇匀。

8.7.2 配制质量浓度为0.00 µg/L、5.00 µg/L、10.00 µg/L、20.00 µg/L、40.00 µg/L、80.00 µg/L、100.00 µg/L硒标准系列溶液Ⅱ。

在一组100 mL容量瓶中，各加入40 mL盐酸溶液（5.10），分别准确移取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL硒标准工作溶液（5.17.1），加入10 mL铁盐溶液（ρFe=10 g/L）（5.15），用水稀释至刻度，摇匀。

8.8 校准系列溶液选择

表1 标准序列溶液的选择

|  |  |
| --- | --- |
| 样品中硒含量/（μg/g） | 校准序列溶液 |
| m≤1 | Ⅰ |
| 1<m<50 | Ⅱ |

8.9 标准曲线绘制

根据表1选择合适的标准系列溶液，以硒的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制硒的校准曲线。

1. 实验数据处理

计算结果以质量分数*ω*se计，数值以μg/g表示，按式（1）计算硒的含量：

*ω*se …………………………………………………（1）

式中：

*ωse*——试样中硒的质量分数，单位为微克每克（μg/g）；

*ρ*——试液中硒的浓度，单位为微克每毫升（μg/L）；

*ρ0*——空白试液中硒的浓度，单位为微克每毫升（μg/L）；

——试液体积，单位为毫升（mL）；

——试样的质量，单位为克（g）。

10 精密度

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不大于5 %，重复性限（r）按表2所列方程式计算。用于试验的试样见附录B。

注：表2数据仅限同一实验室内部使用。

 表 2 重复限性 单位为微克每克

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 水平范围m | 重复性限r | 再现性限R |
| Se | 0.22~0.74 | r=0.0339m+0.0167 | R=0.1395m+0.0475 |
| 注：表中m为n次测定含量平均值。 |

11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

1. 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
2. 引用文件编号；
3. 结果及其表示；
4. 使用的分析线；
5. 测定中发现的异常现象；
6. 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任选操作。

附录A
（资料性）

仪器参考工作条件

使用原子荧光光谱仪的参考工作条件如表A.1。

表A.1 仪器参考工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 硒 |
| 灯电流/mA | 70 |
| 辅助阴极电流/mA | 35 |
| 负高压/V | 280 |
| 载气流量/（mL/min) | 400 |
| 屏蔽器流量（mL/min) | 1000 |
| 读数方式 | 峰面积 |
| 检测方式 | 标准曲线法 |

附录B

（资料性）

精密度试验用试样

精密度试验用试样见表B.1。

表B.1 精密度试验用试样

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样编号 | 试样采集地 | 硒含量/（μg/g） |
| A1 | 四川攀枝花太和 | 0.54 |
| A2 | 四川攀枝花海堡凼 | 0.22 |
| A3 | 陕西紫阳 | 0.53 |
| A4 | 陕西岚皋 | 0.59 |
| A5 | 新疆巴楚 | 0.74 |

附录C
（资料性）

起草单位和主要起草人

本标准主要起草单位：中国地质科学院矿产综合利用研究所、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心、青海省地质矿产测试应用中心、四川西冶检测科技有限公司、四川省冶金地质勘查局六0五大队。

本标准主要起草人：雷勇、刘淑君、绍坤、张裕书、李刚、易建春、赵朝辉、潘钢、肖颖、余滔、刘力维、裴玲芳、石华、杨劲松、钟郑飞、罗贵玉。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_