

# 团体标准

T/CSTM 00779—2023

钒钛磁铁矿 硒量的测定

氢化物发生—原子荧光光谱法

Vanadium titanium magnetite—Determination of selenium content—  
Hydride generation—Atomic fluorescence spectrometry

2023-12-22 发布

2024-03-22 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

## 前 言

本文件参照 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：试验方法标准》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。

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

全 国 标 准 发 布 使 用 网  
CSTM 标准发布使用

# 钒钛磁铁矿 硒量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法

**重要提示：**使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了氢化物发生—原子荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中的硒（Se）量的方法。  
本文件适用于钒钛磁铁矿中硒量的测定，测定范围（质量分数）为 0.1 $\mu\text{g/g}$ ~1 $\mu\text{g/g}$ 。

## 2 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 测量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—2008 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 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

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

GB/T 42346 钒钛磁铁矿综合利用 术语和定义

## 3 术语和定义

GB/T 42346 界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 方法概述

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，将硒的氢化物带入到原子化器，在氢火焰下将硒原子化，用硒高强度空心阴极灯为激发光源，发射硒元素的特征谱线，以原子荧光光谱仪测量硒的荧光强度，按标准曲线法计算试样中硒的含量。

## 5 试剂和材料

5.1 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，所用纯水符合 GB/T 6682—2008 中 4.1 规定的一级水。

5.2 氢氧化钾（KOH）。

5.3 三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.4 盐酸（HCl）优级纯。

5.5 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 优级纯。

5.6 氢氟酸 (HF) 优级纯。

5.7 高氯酸 (HClO<sub>4</sub>) 优级纯。

注：危险——高氯酸是强氧化性物质！

5.8 无硒硫酸：量取 200 mL 硫酸 ( $\rho \approx 1.84 \text{ g/mL}$ ) 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。

注：危险——在提纯硫酸时操作不当容易引起烧伤！

5.9 无硒硫酸溶液 (1+1)：量取 50 mL 去硒硫酸 (5.8) 缓慢加到 50 mL 水中，混匀。

注：危险——硫酸 (1+1) 稀释时操作不当容易引起烧伤！

5.10 盐酸溶液 (1+1)：量取 50 mL 盐酸 (5.4) 缓慢加到 50 mL 水中，混匀。

5.11 硝酸溶液 (1+1)：量取 50 mL 硝酸 (5.5) 缓慢加到 50 mL 水中，混匀。

5.12 盐酸溶液 (1+9)：量取 10 mL 盐酸 (5.4) 缓慢加到 90 mL 水中，混匀。

5.13 硝酸溶液 (1+9)：量取 10 mL 硝酸 (5.5) 缓慢加到 90 mL 水中，混匀。

5.14 硼氢化钾溶液 ( $\rho = 20 \text{ g/L}$ )：准确称取 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。

5.15 铁盐溶液 ( $\rho_{\text{Fe}} = 10 \text{ g/L}$ )：准确称取 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。

5.16 硒标准储备溶液 ( $\rho_{\text{Se}} = 100 \text{ } \mu\text{g/mL}$ )：准确称取 0.100 0 g 金属硒粉 ( $w_{\text{Se}} = 99.95\%$ ) 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。用水定量转移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.17 硒标准溶液 A： $\rho_{\text{Se}} = 1\ 000 \text{ ng/mL}$ ：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。

5.18 硒标准溶液 B： $\rho_{\text{Se}} = 100 \text{ ng/mL}$ ：移取 10.00 mL 硒标准溶液 (5.17) 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。

5.19 氙气：纯度  $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 单标线容量瓶、分度吸量管及单标线移液管，分析中除另有说明外，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。

6.2 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。

6.3 分析天平：感量 0.1 mg。

6.4 烘箱：最高温度不低于 200 °C。

6.5 控温电热板：最高温度不低于 300 °C。

## 7 试样

7.1 按照 GB/T 10322.1 进行取制样，试样粒度应不大于 0.074 mm。

7.2 按照 GB/T 6730.1 的规定，在 105 °C  $\pm$  2 °C 下干燥试样 2 h，于干燥器中冷却至室温备用。

## 8 试验步骤

### 8.1 试料

根据试样含量称取0.10 g~1.00 g试样（7.2），精确至0.000 1 g。

## 8.2 测定次数

对同一试料，至少独立测定两次，取其平均值。

## 8.3 空白溶液的制备

随同试料进行双份空白试验，所用试剂需取自同一试剂瓶。

## 8.4 验证溶液的制备

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。

## 8.5 试料溶液的制备

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），升高温度继续加热至高氯酸冒白烟5 min，取下，趁热加入10 mL盐酸（5.4），放置5 min，再加入10 mL盐酸溶液（5.10）；将溶液定量转移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。

## 8.6 标准系列溶液的配制

8.6.1 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硒标准溶液A（5.17），加入10 mL铁盐溶液（ $\rho_{Fe}=10$  g/L）（5.15），用水稀释至刻度，摇匀。

8.6.2 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硒标准溶液B（5.18），加入10 mL铁盐溶液（ $\rho_{Fe}=10$  g/L）（5.15），用水稀释至刻度，摇匀。

## 8.7 标准系列溶液选择

根据试样中硒含量范围，选择配制不同质量浓度范围的标准系列溶液，见表1。

表 1 标准系列溶液的选择

| 试样中硒含量 $\omega$ / (μg/g) | 标准系列溶液 |
|--------------------------|--------|
| $\omega \leq 1$          | II     |
| $1 < \omega < 50$        | I      |

## 8.8 测定

按仪器操作说明书启动仪器，参见附录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，分别测量硒标准溶液（8.7）、空白溶液（8.3）、验证溶液（8.4）和试料溶液（8.5）。

## 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，绘制硒的标准曲线。

## 9 实验数据处理

按式（1）计算试料中待测物的质量分数：

$$\omega(Se) = \frac{(c-c_0) \times v \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\omega(Se)$  ——试料中硒的质量分数，单位为纳克每克（μg/g）；

- $c$ ——试料溶液中硒的质量浓度，单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ )；  
 $c_0$ ——空白溶液中硒的质量浓度，单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ )；  
 $v$ ——试料溶液体积，单位为毫升 (mL)；  
 $m$ ——试料的质量，单位为克 (g)。

## 10 精密度

10.1 本文件的精密度是按照GB/T 6379.2的方法，对5家平行实验室的试验结果进行统计分析得到的，方法的精密度见表2，用于测量精密度试验的试样见附录B。

10.2 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。

表 2 精密度

单位： $\mu\text{g/g}$

| 元素 | 水平范围 $\bar{x}$ | 重复性限 $r$                     | 再现性限 $R$                     |
|----|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Se | 0.22~0.74      | $r=0.033\ 9\bar{x}+0.016\ 7$ | $R=0.139\ 5\bar{x}+0.047\ 5$ |

注：表中 $\bar{x}$ 为  $n$  次测定含量平均值。

## 11 试验报告

试验报告应包括但不限于下列内容：

- 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- 引用文件编号；
- 结果及其表示；
- 使用的分析线；
- 测定中发现的异常现象；
- 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)

## 原子荧光光谱仪工作参数

以某原子荧光光谱仪为例的工作参数见表A.1。

表 A.1 原子荧光光谱仪工作参数

|               |       |
|---------------|-------|
| 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) | 1 000 |
| 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

单位:  $\mu\text{g/g}$

| 元素 | 样品编号及采集地       |                |             |             |             |
|----|----------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
|    | A-1<br>四川攀枝花太和 | A-2<br>四川攀枝花红格 | A-3<br>陕西紫阳 | A-4<br>陕西岚皋 | A-5<br>新疆巴楚 |
| Se | 0.54           | 0.22           | 0.53        | 0.59        | 0.74        |

附录 C  
(资料性)

起草单位和主要起草人

本文件主要起草单位：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、攀西钒钛检验检测院（国家钒钛制品质量检验检测中心）、四川西冶检测科技有限公司、四川省冶金地质勘查局六〇五大队。

本文件主要起草人：雷勇、潘钢、罗贵玉、李刚、易建春、赵朝辉、刘淑君、邵坤、余滔、肖颖、卢彦、朱义、刘力维、陈静、龙云翠、裴玲芳、石华、杨劲松、赖波。

国家标准发布使用