



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.15—2014
代替 GB/T 14353.15—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 15 部分：硒量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 15: Determination of selenium content

2014-12-05 发布

2015-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量、铊量、钨量和钼量的测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铈量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量的测定。



本部分为 GB/T 14353 的第 15 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14353.15—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 3,3-二氨基联苯胺光度法测定硒量》。

本部分与 GB/T 14353.15—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了“原子荧光光谱法测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中的硒量”的分析方法；
- 删除了“3,3-二氨基联苯胺光度法测定硒量”的分析方法；
- 增加了有关“警告”的内容：在标准名称后，标出了危险的一般性提示；
- 在“精密度”中，增加了有关精密度的表述（见第 9 章）；
- 增加了第 6 章“试样”和第 10 章“质量保证与控制”；
- 增加了附录 B“实验室间试验结果数据的统计处理”和参考文献。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：田萍、董亚妮、胡建平、牟乃仓。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.15—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 15 部分：硒量测定

警示：使用本部分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

GB/T 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中原子荧光光谱法测定硒量。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中硒量的原子荧光光谱法测定。

测定范围： $0.06\ \mu\text{g/g} \sim 100\ \mu\text{g/g}$ 的硒。

方法检出限：硒 $0.020\ \mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的，凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包含所有的修改单）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 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 原理

试料采用艾斯卡试剂（碳酸钠和氧化锌）半熔法分解，沸水提取，使硒与其他共存干扰离子分离。在 30% 盐酸介质中，硒与硼氢化钾反应生成氢化物气体，以氩气作为载体导入电热石英炉，火焰中的氢基与氢化物碰撞解离成自由原子，以硒的高强度空心阴极灯作光源，采用原子荧光光谱仪测定硒的荧光光谱强度，根据原子荧光强度计算试料中的硒量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

4.1 盐酸($\rho = 1.19\ \text{g/mL}$)。

4.2 盐酸(1+1)。

4.3 盐酸(1+9)。

4.4 乙醇[$\varphi(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 95\%$]。

4.5 硼氢化钾溶液[$\rho(\text{KBH}_4) = 30\ \text{g/L}$]：

称取 30 g 硼氢化钾，用氢氧化钾溶液[$\rho(\text{KOH}) = 5\ \text{g/L}$]搅拌溶解，并稀释至 1 000 mL，摇匀，使用时临时配制。

4.6 三氯化铁溶液[$\rho(\text{Fe}) = 25\ \text{mg/mL}$]：

称取 60.9 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 盐酸(4.3)溶解，用水移入 500 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，备用。

4.7 艾斯卡试剂:将碳酸钠和氧化锌按质量比 3 : 2 混合,研磨、混匀,备用。

4.8 硒标准溶液按下列步骤配制:

a) 硒标准储备溶液 $[\rho(\text{Se})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$

准确称取 0.100 0 g 高纯硒粉于烧杯中,加入少量硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)溶解,再加入 2 mL 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$),置于沸水浴上加热除去硝酸后冷却,加入 10 mL 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$),用水移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 100 μg 硒。

b) 硒标准工作溶液 $[\rho(\text{Se})=0.1\text{ }\mu\text{g/mL}]$

移取硒标准储备溶液[4.8a)],用盐酸(1+9)逐级稀释,使最终溶液 1 mL 含 0.1 μg 硒。

4.9 酚红溶液 $[\rho(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S})=1\text{ g/L}]$:

称取 0.1 g 酚红于 100 mL 烧杯中,加入 1.5 mL 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}]$ 溶解,用水移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀备用。

5 仪器

5.1 原子荧光光谱仪,配硒高强度空心阴极灯。

5.2 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

6 试样

6.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工试样的粒径应小于 97 μm 。

6.2 试样在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.2 g~1 g 试样,精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种的标准物质。

7.4 试料的分解

7.4.1 将试料(7.1)置于预先盛有约 2.0 g 艾斯卡试剂(4.7)的瓷坩埚中,用玻璃棒搅匀,在表面再覆盖约 1.5 g 艾斯卡试剂(4.7),放入马弗炉中逐渐升温至 380 $^{\circ}\text{C}$,保温 0.5 h,继续升温至 750 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 h,取出冷却后用热水浸取,加几滴乙醇(4.4),在电炉上加热至微沸取下,洗出坩埚,冷却至室温,用水移入 50 mL 比色管中,并稀释至刻度,摇匀,放置澄清。

7.4.2 分取 10.0 mL 澄清试液(7.4.1)于 50 mL 比色管中,加入 1 滴酚红溶液(4.9),用盐酸(4.2)调节酸度,使溶液呈黄色,加入 15 mL 盐酸(4.1),摇匀,在沸水浴上加热 0.5 h,取下,冷却,再加入 2 mL 三氯化铁溶液(4.6),用水稀释至刻度,摇匀备用。

7.5 校准溶液系列的配制

移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10. 00 mL、20.00 mL、硒标准溶液[4.8b)],分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入适量水,加入 1 滴酚红溶液(4.9),用盐酸(4.2)调节酸度,使溶液呈黄色,加入 15 mL 盐酸(4.1),摇匀,在沸水浴上加热 0.5 h,取下,冷却,再加入 2 mL 三氯化铁溶液(4.6),用水稀释至刻度,摇匀备用。

7.6 测定

按仪器操作程序,调节仪器各参数使仪器达最佳测量状态(参考附录 A),以硼氢化钾溶液(4.5)作还原剂,以盐酸溶液(4.3)作载流,分别测定校准溶液和试料溶液中硒的荧光强度。同时测定空白试验溶液硒的荧光强度。

7.7 校准曲线的绘制

以硒量为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上得到相应的硒量。

8 结果的计算

硒量以质量分数 $w(\text{Se})$ 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{Se}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3}}{m \times V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——从校准曲线上得到分取试料溶液中硒的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中硒的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——试料溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——试料溶液的测量体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为: $0.\times\times\mu\text{g/g}$ 、 $\times.\times\times\mu\text{g/g}$ 、 $\times\times.\times\mu\text{g/g}$ 。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其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 所列方程式计算。

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 1 所列方程式计算。

从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 B。

表 1 方法精密度 单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
硒	0.23~26	$r=0.076m+0.036\ 4$	$R=0.275\ 3m-0.036\ 8$
注:精密度数据由 7 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。			

10 质量保证和控制

10.1 每次分析测试,应同时采用空白试验、重复分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

10.2 每分析批,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的重复样品分析)和 1 个~2 个同矿种标准物质验证试验。

10.3 重复性分析,两次测定结果的绝对差应小于表 1 给出的重复性限 r ;再现性分析,不同实验室测定结果的绝对差应小于表 1 给出的再现性限 R 。否则应查找原因,纠正错误后,重新进行校核。



附 录 A
(资料性附录)

仪器参考工作条件及共存离子的干扰消除

A.1 仪器参考工作条件

仪器参考工作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 原子荧光光度计的参考工作条件

灯电流 mA	负高压 V	载气流量 L/min	屏蔽气流量 L/min	原子化器的高度 mm
80	300	550	1 100	8

表 A.2 断续流动程序的参考工作条件

步骤	时间 s	转速 r/min	读数
1	3	0	NO
2	10	100	NO
3	3	0	NO
4	16	120	YES
5	0	0	NO

A.2 共存离子的干扰消除

溶液中共存 40 mg/L 的铜、8 mg/L 的铅、400 mg/L 的锌和 2 mg/mL 铋对硒的测定没有干扰,超出以上范围将会有干扰,但采用艾斯卡半熔法处理铜铅锌矿石样品,主量金属元素可以得到很好的分离,进入测量溶液的干扰元素大幅度减少,不干扰硒的测定。

附录 B
(资料性附录)

实验室间试验结果数据的统计处理

B.1 方法重复性限、再现性限

根据 GB/T 6379.2—2004 确定了测量方法的重复性限与再现性限,统计分析结果见表 B.1

表 B.1 方法重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW 07287	GBW 07235	GBW 07237	GBW 07233	GBW 007164
参加实验室数目	7	7	7	7	7
可接受结果的数目	15	21	21	21	21
平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.23	1.81	2.32	5.26	25.96
推荐值/($\mu\text{g/g}$)	0.21	1.7	2.3	5.1	24
重复性标准差(S_r)	0.019 1	0.059 2	0.089 8	0.144 0	0.729 8
重复性变异系数	9.1%	3.5%	3.9%	2.8%	3.0%
重复性限($2.8\times S_r$)	0.053	0.166	0.251	0.403	2.04
再现性标准差(S_R)	0.035 2	0.267 5	0.224 7	0.458 6	2.772 8
再现性变异系数	16.8%	15.7%	9.8%	9.0%	11.6%
再现性限($2.8\times S_R$)	0.098	0.749	0.629	1.28	8.32

B.2 方法正确度评估

根据 GB/T 6379.4—2006 确定标准测量方法正确度的基本方法,对方法正确度进行了统计评估,置信区间($\delta-AS_R\leq\delta\leq\delta+AS_R$)包含 0,测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著,统计结果见表 B.2。

表 B.2 方法正确度统计分析

标准物质	GBW07287	GBW07235	GBW07237	GBW07233	GBW007164
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3
可接受结果的实验室数(p)	5	7	7	7	7
重复性标准差(S_r)	0.019 1	0.059 2	0.089 8	0.144 0	0.729 8
再现性标准差(S_R)	0.035 2	0.267 5	0.224 7	0.458 6	2.772 8
$\gamma=S_R/S_r$	1.842 9	4.517 9	2.503 6	3.185 4	3.799 5
A^a	0.785 3	0.728 6	0.700 3	0.716 1	0.723 5
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.23	1.81	2.32	5.26	25.96
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	0.21	1.7	2.3	5.1	24
测量方法的偏倚(δ)	0.02	0.106	0.015	0.161	1.962
$\delta-AS_R$	-0.007 7	-0.088 9	-0.142 4	-0.167 4	-0.044 1
$\delta+AS_R$	0.047 7	0.300 9	0.172 4	0.489 4	3.968 1
RE%	9.52	6.24	0.65	3.16	8.18
^a $A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$ 。					

参 考 文 献

[1] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确确定(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

[2] GB/T 6379.4—2006 测量方法与结果的准确确定(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法

