

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0424. X—XXXX

石墨矿化学分析方法
第7部分：硒含量的测定 微波消解-氢化物
发生-原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of graphite ores-Part 7: Determination of selenium content Microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

(完成时间：2025年8月26日)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	1
6 仪器设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	2
9 试验数据处理	3
10 精密度	3
11 正确度	4
12 质量保证和质量控制	4
附录 A（资料性） 仪器参考工作条件	5
附录 B（资料性） 实验室间试验结果的统计数据	6

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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T 0424《石墨矿化学分析方法》的第7部分。DZ/T 0424 已经发布了以下7部分：

——第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法；

——第4部分：镧、铈等15个稀土元素和钪含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法；

——第5部分：砷和铋含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法；

——第6部分：锗含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法；

——第7部分：硒含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。

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。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本文件起草单位：河北省地质实验测试中心、国家地质实验测试中心、江苏省地质调查研究院。

本文件主要起草人：孙孟华、刘爱琴、安子怡、胡艳巧、孟建卫、邓晓燕、王磊、王来梁、王立平、金倩、张沐、王鹏、赵良成。

引 言

硒是地壳中含量极微的稀有元素，具有广泛的应用价值。因此，测定石墨矿中的硒含量对于评估矿石资源的价值和开发潜力具有重要的必要性。当前石墨矿中微量元素的测定主要采用高温灼烧后检测灰分，未涉硒元素的测试。为了准确测定石墨矿中的硒元素，本文件采用硝酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸在微波消解仪中对石墨矿进行消解，蒸至小体积，王水浸提，氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量。本方法测试速度快、灵敏度高、线性范围宽、干扰少，满足相关领域石墨矿中微量元素测定的要求，在石墨矿元素分析测定方面将得到广泛应用。DZ/T 0424拟由多个部分构成，前9部分构成如下：

- 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法（DZ/T 0424.1-2022）。目的在于测定石墨矿中硅、铝等8个元素的含量，确定用碳酸钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等8个元素含量的相关规则。
- 第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法（DZ/T 0424.2-2022）。目的在于测定石墨矿中硅、铝等10个元素的含量，确定用偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等10个元素含量的相关规则。
- 第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法（DZ/T 0424.3-2022）。目的在于测定石墨矿中铜、铅等6个元素的含量，确定用高温微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定铜、铅等6个元素含量的相关规则。
- 第4部分：镧、铈等15个稀土元素和钪含量测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法。目的在于测定石墨矿中镧、铈等15个稀土元素和钪的含量，确定用高温微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定镧、铈等15个稀土元素和钪含量的相关规则。
- 第5部分：砷和铋含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中砷和铋的含量，确定用高温微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定砷和铋含量的相关规则。
- 第6部分：锗含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中锗的含量，确定用高温微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定锗含量的相关规则。
- 第7部分：硒含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硒的含量，确定用高温微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定硒含量的相关规则。
- 第8部分：硅、铝、钙、镁、铁等主、次元素含量的测定 熔融制样—X射线荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁等多种元素的含量，确定用X射线荧光光谱法测定硅、铝、钙、镁、铁等多种元素含量相关规则。
- 第9部分：汞含量的测定 固体进样直接测汞法。目的在于测定石墨矿中汞的含量，确定用固体进样测汞仪测定汞含量相关规则。

石墨矿化学分析方法

第7部分：硒含量的测定 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法

警示——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

本文件描述了微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定石墨矿中硒含量的方法。
本文件适用于石墨矿中硒含量的微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定。
本文件方法检出限及测定范围见表1。

表1 方法检出限及测定范围

单位为微克每克

元素	方法检出限	测定范围
硒 (Se)	0.010	0.030 ~ 20.0

注：方法检出限为全流程空白溶液12次测定结果的3倍标准偏差；测定下限为全流程空白溶液12次测定结果的10倍标准偏差，测定上限根据校准溶液系列最高点乘以稀释倍数并参照石墨矿样品中硒含量确定。

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 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

DZ/T 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析

DZ/T 0451 地质实验测试标准方法研制技术导则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经四酸微波消解后，溶液中的高价硒被还原至低价硒，与硼氢化钾溶液反应生成二价状态易挥发的氢化物气体（ H_2Se ）。以氩气作载气，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，在一定浓度范围内其荧光强度与样品中硒的质量浓度成正比，通过测量荧光强度来计算样品溶液中硒的质量浓度。

5 试剂或材料

警示——本文件中所使用的氢氟酸、高氯酸、硫酸等均具有强烈的化学腐蚀性和刺激性，应避免直接接触，相关操作应由具备正规实验室工作经验的人员在通风橱中进行。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1 氢氟酸（ $\rho=1.13\text{ g/mL}$ ）。

5.2 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ）。

- 5.3 硝酸 ($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。
- 5.4 高氯酸 ($\rho=1.67 \text{ g/mL}$)。
- 5.5 硫酸 ($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。
- 5.6 王水溶液：采用3份盐酸(5.2)与1份硝酸(5.3)混合，现用现配。
- 5.7 王水溶液(1+1)：用1份王水(5.6)与1份水混合。
- 5.8 盐酸溶液(1+2)：采用1份盐酸(5.2)与2份水混合，现用现配。
- 5.9 盐酸溶液(1+9)：采用1份盐酸(5.2)与9份水混合，现用现配。
- 5.10 硫酸溶液(1+1)：采用1份硫酸(5.5)与1份水混合，现用现配。
- 5.11 氢氧化钾溶液 ($\rho=5 \text{ g/L}$)：称取5 g氢氧化钾溶于1000 mL水中，摇匀，现用现配。
- 5.12 硼氢化钾溶液 ($\rho=20 \text{ g/L}$)：称取20 g硼氢化钾溶于1000 mL 5 g/L氢氧化钾溶液(5.11)中，摇匀，现用现配。
- 5.13 硒标准储备溶液 ($\rho_{(\text{Se})}=100 \mu\text{g/mL}$)：直接购买有证标准溶液。
- 5.13.1 硒标准工作液 ($\rho_{(\text{Se})}=1.00 \mu\text{g/mL}$)：移取1 mL硒的标准储备溶液(5.13)置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液(5.9)定容至刻度，摇匀。
- 5.13.2 硒标准工作液 ($\rho_{(\text{Se})}=0.10 \mu\text{g/mL}$)：移取10 mL硒的标准工作溶液(5.13.1)置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液(5.9)定容至刻度，摇匀。
- 5.14 氩气： $\varphi(\text{Ar})\geq 99.995\%$ 。

6 仪器设备

- 6.1 原子荧光光谱仪：附硒元素高强度空心阴极灯。
- 6.2 微波消解仪：微波消解仪测温范围常温~280 °C，测压范围大气压~10 MPa。
- 6.3 耐高温高压消解管：改性的聚四氟乙烯材质(TFM)，规格100 mL，最高使用温度不大于260 °C，最大耐压不大于10 MPa。
- 6.4 控温电热板：最高温度不小于300 °C，控温精度 ± 5 °C。
- 6.5 分析天平：感量0.1 mg。
- 6.6 鼓风干燥箱：最高温度不低于150 °C，控温精度 ± 5 °C。

7 样品

- 7.1 按照GB/T 14505的相关规定，样品粒径应小于74 μm 。
- 7.2 样品应在105 °C ± 5 °C鼓风干燥箱(6.6)中烘干2 h~3 h，置于干燥器中，冷却至室温。
- 7.3 称取0.1 g样品，精确至0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行不少于2份空白试验，所用试剂应取自同一批次，加入同等的量，制备全流程空白溶液。

8.2 验证试验

每次分析不少于2个同类型、与样品含量相近的标准物质或采用加标回收方式进行，与样品同时分析。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

将样品(7.3)置于耐高温高压消解管(6.3)中，加入3 mL硝酸(5.3)，1.5 mL氢氟酸(5.1)，1.5 mL高氯酸(5.4)，3 mL硫酸(5.5)，旋紧管盖，置入微波消解仪中，按微波消解仪工作条件(见表2)

进行消解。冷却后取出，缓慢打开管盖排气，将溶液转移至聚四氟乙烯烧杯中，用少量水冲洗消解管内壁和内盖，将聚四氟乙烯烧杯置于240 °C控温电热板（6.4）上，蒸发至硫酸冒白烟，体积约为2 mL时取下，加入5 mL王水溶液（5.7）于120 °C加热溶解盐类至溶液清亮，取下冷却，转移至25 mL聚乙烯容量瓶中，用盐酸溶液（5.8）稀释至刻度摇匀，放置澄清备用，此为样品溶液。

表2 微波消解程序参考工作条件

升温时间 min	温度 °C	保温时间 min	功率 W
25	240	40	1700

8.5 校准溶液配制

分取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 硒标准工作液（5.13.2）于预先加入10 mL 王水溶液（5.7），6 mL 硫酸溶液（5.10）的50 mL 聚乙烯容量瓶中，用水冲洗内壁后，用盐酸溶液（5.8）稀释至刻度，摇匀，此校准溶液系列的质量浓度分别为0.00 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、8.00 μg/L、12.0 μg/L、16.0 μg/L。

8.6 测定

8.6.1 仪器调试

按仪器操作说明书要求启动仪器，调节仪器各项参数使仪器达到最佳测量状态。以硼氢化钾溶液（5.12）作还原剂，以盐酸溶液（5.9）作载流，测定待测溶液，记录硒元素的荧光强度。仪器参考条件见附录 A。

8.6.2 校准曲线绘制

分别以硒的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应样品溶液中的硒的质量浓度。

8.6.3 样品测定

按测定条件进行样品溶液（8.4）的测定，同时测定空白试验（8.1）、验证试验（8.2）和平行试验溶液（8.3）。

9 试验数据处理

硒元素含量以质量分数 $\omega(B)$ 计，数值以微克每克（μg/g）表示，按式（1）计算：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0)}{m} \times V \times 10^{-3} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ρ ——样品测定溶液中待测物质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——空白试验溶液中待测物质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

V ——样品测定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试验用样品质量的数值，单位为克（g）；

计算结果按GB/T 14505表示为：XX.X μg/g、X.XX μg/g、0.XX μg/g、0.0XX μg/g。

10 精密度

10.1 按照 GB/T 6379.2 规定的方法，8 家协作实验室对 6 个含量水平样品进行测定，统计结果见表 3。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限(r)（置信率 95%），重复性限(r)按表 3 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)（置信率 95%），再现性限(R)按表 3 所列方程式计算。

10.4 从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 B。

表3 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 (Se)	0.54~9.37	$r=0.0736m$	$R=0.2248m$

11 正确度

按照DZ/T 0451规定的方法，实验室根据6件石墨矿样品硒元素含量进行加标测定，液体加标浓度为样品浓度的0.5倍~2倍。硒元素的加标回收率为97.6 %~110 %。

12 质量保证和质量控制

12.1 对于批量测量，需根据待测样品硒元素的含量，制作校准曲线，测量值应在曲线的线性范围之内，若超出校准曲线测量范围，通过稀释的方法使检测值落入校准曲线中。（稀释后的最低浓度应至少为10倍方法检出限）。

12.2 校准曲线一次拟合相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.3 每测试10个~20个样品溶液后，应校对检查工作曲线是否发生偏倚，以监控仪器的稳定性，提高测量的准确性。

12.4 重复样品抽取比例按DZ/T 0130.3执行。当过程失控，应查找原因，纠正错误后，重新进行校核。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

以某原子荧光光谱仪为例，测定硒含量仪器参考工作条件见表A.1。

表A.1 原子荧光光谱仪测定条件

仪器参数	设定值
灯电流 (mA)	60
负高压 (V)	300
辅助灯电流 (mA)	30
原子化器高度 (mm)	8
载气流速 (mL/min)	300
屏蔽气流速 (mL/min)	800

附 录 B
(资料性)
实验室间试验结果的统计数据

根据GB/T6379.2采用8家协作实验室对6件石墨矿样品的测试结果进行统计分析,确定了测量方法的重复性限与再现性限,统计结果见表B.1。

表B.1 石墨矿样品中硒含量的重复性限和再现性限统计结果

统计参数	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
参加实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	1.81	3.91	0.54	9.37	2.84	2.39
重复性标准差 (s_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.060	0.10	0.012	0.17	0.11	0.041
重复性变异系数/ (%)	3.31	2.56	2.22	1.81	3.87	1.72
重复性限(r)($2.8 \times s_r$)/($\mu\text{g/g}$)	0.17	0.28	0.034	0.48	0.31	0.11
再现性标准差 (s_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.15	0.30	0.056	0.74	0.16	0.19
再现性变异系数/ (%)	8.29	7.67	10.4	7.90	5.63	7.95
再现性限(R)($2.8 \times s_R$)/($\mu\text{g/g}$)	0.42	0.84	0.16	2.07	0.45	0.53

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析[M].第二分册, 第四版.北京: 地质出版社, 2011.2。
-