



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.16—2010  
代替 GB/T 14352.16—1993

## 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 16 部分：硒量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—  
Part 16: Determination of selenium content

[www.tungsten.com.cn](http://www.tungsten.com.cn)

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布



## 前 言

GB/T 14352《钨矿石、钼矿石化学分析方法》共有 18 个部分:

- 第 1 部分:钨量测定;
- 第 2 部分:钼量测定;
- 第 3 部分:铜量测定;
- 第 4 部分:铅量测定;
- 第 5 部分:锌量测定;
- 第 6 部分:镉量测定;
- 第 7 部分:钴量测定;
- 第 8 部分:镍量测定;
- 第 9 部分:硫量测定;
- 第 10 部分:砷量测定;
- 第 11 部分:铋量测定;
- 第 12 部分:银量测定;
- 第 13 部分:锡量测定;
- 第 14 部分:镓量测定;
- 第 15 部分:锗量测定;
- 第 16 部分:硒量测定;
- 第 17 部分:碲量测定;
- 第 18 部分:铼量测定。

本部分为 GB/T 14352 的第 16 部分。

本部分代替 GB/T 14352.16—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法 3,3'-二氨基联苯胺光度法测定硒量》。

本部分与 GB/T 14352.16—1993 相比,主要变化如下:

- 增加了警示、警告内容;
- 修改了试样干燥温度。

本部分的附录 A 为资料性附录。

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归口。

本部分负责起草单位:国家地质实验测试中心。

本部分起草单位:江苏省地质调查研究院(国土资源部南京矿产资源监督检测中心)。

本部分主要起草人:张培新、蔡玉曼。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 14352.16—1993。



## 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第16部分: 硒量测定

警告: 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 14352的本部分规定了钨矿石、钼矿石中硒量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中硒量的测定。

测定范围: 2  $\mu\text{g/g}$ ~500  $\mu\text{g/g}$  的硒。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14352 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分, 然而, 鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本部分。

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

试料用硝酸-氢氟酸-硫酸分解, 在盐酸介质中, 经次亚磷酸钠还原, 单体硒与砷共沉淀分离。溶液在 pH2~pH3 时, 四价硒与 3,3'-二氨基联苯胺生成深黄色络合物, 在 pH6~pH9 时, 可被苯、甲苯等有机溶剂定量萃取, 在分光光度计上, 于波长 420 nm 处, 测量吸光度, 计算硒量。

### 4 试剂

本部分除非另有说明, 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 次亚磷酸钠。

4.2 无水硫酸钠。

4.3 甲苯( $\rho$  0.863 g/mL)。

4.4 氢氟酸( $\rho$  1.13 g/mL), 警告: 氢氟酸有毒并有腐蚀性, 操作时应戴手套, 防止皮肤接触。

4.5 硝酸( $\rho$  1.40 g/mL)。

4.6 盐酸( $\rho$  1.19 g/mL)。

4.7 盐酸(1+1)。

4.8 盐酸(1+3, 含少量次亚磷酸钠)。

4.9 硫酸(1+1), 警告: 不当的稀释易发生危险。

4.10 硫酸铜溶液(156 g/L);

称取 15.6 g 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 加入 4 mL 去硒硫酸(1+1), 用水稀释至 100 mL, 搅拌溶解。此溶液 1 mL 含硫酸铜 100 mg。

注 1: 去硒硫酸(1+1)制备: 取 100 mL 硫酸(4.9), 加入 5 mL 氢溴酸( $\rho$  1.50 g/mL), 放在电炉上加热至冒三氧化硫浓烟后取下, 冷却, 与等体积水混合。

注 2: 也可用氯化铜。



GB/T 14352.16—2010

4.11 砷酸氢二钠溶液(21 g/L):

称取 2.1 g 砷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 溶解于水中, 用水稀释至 100 mL, 摇匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 砷。

4.12 溴-氢溴酸:

量取 60 mL 氢溴酸( $\rho$ 1.50 g/mL)置于 250 mL 容量瓶中, 加入 140 mL 水, 1 mL 溴, 摇动溶解。

4.13 氢溴酸(1+9)。

4.14 磷基水杨酸溶液(500 g/L)。

4.15 氨水(1+1)。

4.16 乙二胺四乙酸二钠溶液(EDTA)(100 g/L):

称取 10 g EDTA 二钠, 加入水, 加热搅拌溶解。冷却后, 用水稀释至 100 mL, 摇匀。

4.17 稀甲酸(1+9)。

4.18 3,3'-二氨基联苯胺溶液(5 g/L):

称取 0.5 g 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐, 加水搅拌溶解并稀释至 100 mL, 现用现配。

4.19 硒标准溶液:

a) 硒标准储备溶液[ $\rho(\text{Se})=100.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ ]: 称取 50.0 mg 硒粉(99.99%)置于 100 mL 烧杯中, 水润湿, 加 20 mL 硝酸(4.5), 盖上表面皿, 放在低温电热板上加热分解至完全, 取下, 加入 20 mL 去硒硫酸(1+1)。加热赶尽硝酸, 蒸至三氧化硫冒烟, 取下, 冷却, 用适量水洗去表面皿, 并冲洗杯壁, 低温赶去水分, 再冒烟一次, 取下, 冷却, 移入 500 mL 容量瓶中, 补加 30 mL 去硒硫酸(1+1), 冷至室温, 用水稀释至刻度, 摇匀;

b) 硒标准溶液[ $\rho(\text{Se})=10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ ]: 移取 25.00 mL 硒标准溶液[4.19a)]置于 250 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。

4.20 溴代麝香草酚蓝溶液(1 g/L):

称取 0.1 g 溴代麝香草酚蓝, 加入 10 mL 氢氧化钠溶液(4 g/L), 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

5 仪器

5.1 分析天平: 三级, 感量 0.1 mg。

5.2 分光光度计。

6 试样

6.1 按 GB/T 14505 的相关要求, 称取试样称量(0.1~0.2 g)。

6.2 试样应在 105 °C 预干燥 2 h, 含硫矿物的试样在 60 °C~80 °C 的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h~4 h, 然后置于干燥器中, 冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试料

根据试样中硒量按表 1 称取试料, 精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

硒量/( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	试料量/g
2~50	1
>50~100	0.5
>100~200	0.2
>200~500	0.1

## 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、含量相近的标准物质。

## 7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,水润湿,加入10 mL氢氟酸(4.4)、10 mL~20 mL硝酸(4.5)、10 mL硫酸(4.9),置于控温板上加热分解(180℃~200℃),升高温度至300℃,待冒三氧化硫白烟后,取下冷却,用适量水吹洗杯壁,再加热冒烟一次,取下,冷却。

7.4.2 沿壁加入25 mL水,再加25 mL盐酸(4.6),用玻棒搅动后盖上表面皿,在控温板上低温加热使盐类溶解。取下,放置2 h或过夜,用定性滤纸过滤。用盐酸(4.7)洗烧杯、漏斗数次,滤液体积不超过150 mL,补加15 mL盐酸(4.6)。加入1 mL硫酸铜溶液(4.10)、1 mL砷溶液(4.11)、4 g~7 g次亚磷酸钠(4.1),搅溶后,盖上表面皿,放在控温电热板上加热至出现棕色混浊,移到低温控温板上保温4 h,至溶液清亮,放置过夜。

注:加热溶解盐类时不能沸,否则硒会损失。

7.4.3 用约0.3 g脱脂棉放入漏斗中,蒸馏水润湿后用玻棒压紧过滤,滤液弃去。用盐酸(4.8)洗烧杯、漏斗10次,然后用蒸馏水洗10次左右。去掉漏斗颈部水,分次滴加入7 mL溴-氢溴酸混合溶液(4.12)溶解沉淀,用100 mL烧杯承接,同时用玻棒擦动棉球,直至黑色沉淀完全溶解,看不到黑色斑点为止。用15 mL氢溴酸(4.13)分数次淋洗。滤液加3滴~4滴碘基水杨酸溶液(4.14),摇动,待黄色退去。

注:蒸馏水洗液后如杯壁上附有黑色沉淀,用适量脱脂棉擦洗。

7.4.4 向溶液中加入1滴溴代麝香草酚蓝溶液(4.20),用氨水(4.15)中和至刚变蓝(pH6~pH7),加入2 mL EDTA溶液(4.16)、2 mL甲酸溶液(4.17)、2 mL 3,3'-二氨基联苯胺溶液(4.18),每加一种溶液均需摇匀。放在电炉上加热,保持近沸状态5 min~6 min,取下,流水冷却。补加1滴溴代麝香草酚蓝溶液(4.20),用氨水(4.15)中和至溶液刚变蓝(pH6~pH7)。将溶液移入125 mL分液漏斗中,用适量水洗烧杯3次,保持总体积40 mL左右,加入10 mL甲苯(4.3)用力萃取1 min,弃去水相,有机相从漏斗上端倒入25 mL预先加有约0.5 g无水硫酸钠(4.2)干燥比色管中,放置10 min。

注1:中和试料时变色后有时并非蓝色,此时注意观察变色点,并用pH试纸检查。

注2:有关说明见附录A。

## 7.5 校准溶液系列配制

移取0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL硒标准溶液[4.19b)],分别置于一组100 mL烧杯中,加入20 mL氢溴酸(4.13),加入1滴碘基水杨酸溶液(4.14),以下按分析步骤(7.4.4)进行。

## 7.6 测定

在分光光度计上,于波长420 nm处,用1 cm~2 cm比色皿,水作参比,测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的吸光度。

## 7.7 校准曲线绘制

以硒量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的硒量。

## 8 结果计算

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:

$$w(\text{Se}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \dots\dots\dots(1)$$



GB/T 14352.16—2010

式中:

$m_1$ ——从校准曲线查得分取试料溶液的砷量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m_2$ ——从校准曲线上查得空白溶液的砷量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为 $\times\times\times.\times\times.\times.\times.\times\times$ 。

## 9 精密度

方法精密度见表2。

表2 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 $R$
砷	1.65~19.0	$r=0.290\ 4+0.097\ 1\ m$	$R=0.314\ 4+0.266\ 1\ m$

注:本精密度数据是由5个实验室对6个水平的试样进行试验确定。



附录 A  
(资料性附录)  
有关说明

- A.1 在显色过程中,硝酸根有严重干扰,不应引入。
  - A.2 用溴-氯溴酸溶解沉淀后即时加入磺基水杨酸,除去游离溴。
  - A.3 显色时亦可放置暗处发色。10℃~20℃放置4h显色完全;25℃左右放置2h显色完全。
  - A.4 在共沉淀时,由于钨钼也同时还原,消耗部分次亚磷酸钠,故应当多加次亚磷酸钠。
- 

[www.tungsten.com.cn](http://www.tungsten.com.cn)