

马万平, 温汉捷, 叶琴, 等. 巯基棉富集分离 – 原子荧光光谱法测定高碳高硫地质样品中痕量硒[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 550 – 560.

MA Wan – ping, WEN Han – jie, YE Qin, et al. Determination of Trace Selenium in High – Carbon and High – Sulfur Geological Samples by Thiol Cotton Fiber Separation – Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 550 – 560.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.202101220013】

# 巯基棉富集分离 – 原子荧光光谱法测定高碳高硫地质样品中痕量硒

马万平<sup>1</sup>, 温汉捷<sup>2,3\*</sup>, 叶琴<sup>3</sup>, 赵越<sup>3</sup>, 杨季华<sup>3</sup>

(1. 东华理工大学地球科学学院, 江西 南昌 330013;  
2. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;  
3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

**摘要:** 氢化物发生 – 原子荧光光谱法 (HG – AFS) 应用于测定地质样品中的痕量硒具有较高的灵敏度, 但复杂的基质仍会增加分析难度, 尤其是富含有机质样品与硫化物样品中的有机碳、复杂配合物和共存离子等带来的干扰, 故样品前处理十分重要。采用常规的巯基棉 (thiol cotton fibre, TCF) 富集分离方法处理富含有机质样品与硫化物样品时, 常会出现回收率不稳定、TCF 过早饱和的现象。因此, 本文针对富含有机质样品, 使用双 TCF 柱法, 通过两次吸附可以有效减少有机质的干扰; 针对硫化物样品, 可通过增加 TCF 的用量或者减少称样量来提高硒的回收率。标准物质和实际样品的测定结果表明优化的方法可满足分析要求, 对富有机质样品, 硒的回收率大于 95.1% ± 0.37%; 对硫化物样品, 硒的回收率大于 95.5% ± 1.92%。同时, 研究也表明, 采用微波消解处理样品, 能够有效地避免硒在消解过程中的损失。改进后的方法提升了富集分离效果, 适用于有机质和硫化物地质样品中的痕量硒 (ng/g ~ μg/g 级) 分析要求。

**关键词:** 高碳高硫地质样品; 硒; 微波消解; 巯基棉; 氢化物发生 – 原子荧光光谱法

**要点:**

- (1) 使用微波消解, 减少硒 (易挥发元素) 的损失与实验时间。
- (2) 使用巯基棉 (TCF) 分离纯化硒, 减少复杂基质对分析测试的干扰。
- (3) 改进后的方法适用于含有机质、硫化物的地质样品。

中图分类号: O657.31      文献标识码: B

硒作为稀散元素之一, 具有十分重要的工业价值, 据美国地质调查局 (USGS) 报道 2020 年全球硒主要用于冶金、制造业、农业、化工、太阳能电池等领域<sup>[1]</sup>; 同样, 硒在中国现代化建设中同样具有重要地位<sup>[2-3]</sup>。硒在地壳中的丰度很低, 一般为  $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.09 \times 10^{-6}$ , 主要伴生于富有机质岩石和硫化物矿物中<sup>[2-5]</sup>。硒不仅是重要的成矿元素, 更可作为重要的地球化学示踪元素, 指示成矿物质来源

及生物地球化学过程等, 在地球科学和环境科学研究中具有重要的意义<sup>[5-9]</sup>。

氢化物发生 – 原子荧光光谱法 (HG – AFS) 应用于测定砷、锑、铋、汞、碲、硒、锡、镉和铅等痕量元素方面具显著的优势, 因而被广泛应用于环境检测、地质矿产、医学药物、材料化学等领域中痕量重金属元素的测定<sup>[10]</sup>。目前 HG – AFS 法已成为测定地质

收稿日期: 2021 – 01 – 22; 修回日期: 2021 – 04 – 21; 接受日期: 2021 – 05 – 17

基金项目: 国家重点研发计划项目“稀散矿产资源基地深部探测技术示范”(2017YFC0602500)

第一作者: 马万平, 硕士研究生, 地质学专业。E – mail: 1299704594@qq.com。

通信作者: 温汉捷, 博士, 研究员, 主要从事“三稀”矿产成矿作用及元素、同位素研究。E – mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn。

样品中硒的首选分析方法,该方法的优势在于操作简易、检测下限低、干扰因素少、灵敏度高、线性范围宽、准确率高<sup>[10-12]</sup>;但地质样品复杂的基质同样增加了分析难度,如与待测元素共存的阴阳离子、共存的过渡金属、有机质配合物等产生新的化学气体带来的测试干扰<sup>[10]</sup>,特别是对富含有机质样品和硫化物样品,前处理是十分重要的。

巯基棉(thiol cotton fibre,TCF)富集分离硒是目前常规的前处理方法,但在处理富含有机质样品与硫化物样品时常会出现回收率不稳定、TCF 过早饱和的现象,从而影响了富集分离效果和测试数据的准确性。因此,本文旨在建立一套适用于富含有机质与硫化物的地质样品中痕量硒的测定方法,以满足各种地质样品中痕量硒的检测需求。通过系统的实验比较,在前人的方法上进行了改进<sup>[13-14]</sup>,建立了微波消解样品、巯基棉分离富集和 HG - AFS 法测定高碳高硫地质样品中痕量硒的方法。对于富含有机质样品使用双 TCF 柱法,两次吸附以减少有机质的干扰;针对硫化物样品,可通过增加 TCF 的用量或者减少称样量来提高硒的回收率;经过标准物质和实际样品的分析结果验证了该方法的可靠性。运用改进后的方法处理后的溶液,硒的回收率满足 HG - AFS 测试要求。该方法可为地质样品中的痕量硒测定和硒同位素前处理提供技术参考。

1 实验部分

1.1 标准物质和实验样品

实验中使用的标准物质包括:USGS - 玄武岩参考物质标准(BHVO - 2);USGS - 油页岩参考标准物质(SGR - 1b);水系沉积物成分分析标准物质(GBW07303);土壤成分分析标准物质(GBW07407);硫化物单矿物标准物质(GBW07270);锌矿石标准物质(GBW07237)。

实际样品:硫化物全岩样品(MA - 1)采自陕西金堆城斑岩矿床,硫化物主要为黄铁矿,呈浸染状分布;硫化物全岩样品(MA - 2)采自陕西金堆城斑岩矿床,硫化物主要为黄铁矿,呈网脉状分布;辉钼矿单矿物样品(MA - 3)采自安徽沙坪沟斑岩钼矿床,辉钼矿呈脉状、浸染状分布;黑色页岩样品(MA - 4)采自新疆塔里木盆地北缘阿克苏地区;黑色页岩样品(MA - 5)采自贵州黔北地区泥页岩。

空白样品:将 BHVO - 2 玄武岩标准样品,放置于马弗炉中 1000℃ 恒温加热 24h,以确保样品中的硒完全挥发。

1.2 标准溶液、材料和主要试剂

硒标准溶液:将国家钢铁研究总院研制的硒标准溶液[编号 GSB G62029 - 90(3401)],逐级稀释至 100μg/L。

实验所用材料:医用级脱脂棉、玻璃与聚四氟乙烯器皿等。实验所用玻璃与聚四氟乙烯器皿均使用 30% 硝酸浸泡 48h 以上,超纯水洗净后使用。

使用的主要试剂均为优级纯(GR),包括:硝酸、氢氟酸、盐酸、硫酸(无硒)、巯基乙酸、乙酸酐(无水乙酸)、冰乙酸、氢氧化钠、硼氢化钾。其中实验使用的盐酸、氢氟酸、硝酸均为二次亚沸蒸馏。

实验用水为电阻率 18.3MΩ · cm 的超纯水。

1.3 实验步骤

1.3.1 巯基棉(TCF)的制备

在 500mL 棕色磨口瓶中依次加入 53mL 巯基乙酸、35mL 乙酸酐(无水乙酸)、16.5mL 冰乙酸、0.15mL 浓硫酸、5mL 超纯水和 10g 医用级脱脂棉。密闭瓶口并充分振荡后,将其放置于烘箱中,在 40℃ 下干燥 5 天。5 天后取出,将巯基棉置于分液漏斗中使用超纯水洗至中性,转移至干净棕色磨口瓶于 40℃ 烘干<sup>[13-15]</sup>。由于 TCF 对紫外光十分敏感,需将 TCF 避光保存。

1.3.2 样品消解和硒的分离纯化

(1)使用分析天平称量样品,置于微波消解罐中,加入 6mL 亚沸硝酸和 2mL 亚沸氢氟酸( $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{氢氟酸}} = 3:1$ ),拧紧后放入微波消解仪中,设定温度为 200℃,90min 后消解完成,温度降至室温后取出;将样品溶液转移至 15mL 聚四氟乙烯消解罐中 50 ~ 60℃ 蒸干,赶酸后使用 5mol/L 盐酸定容至 15mL,静置过夜。

(2)将 5mol/L 盐酸介质的样品溶液以沸水浴 30min,冷却降至室温后,加入 15mL 超纯水,使得样品介质变为 2.5mol/L 的盐酸溶液,体积共 30mL,离心后准备进行硒的富集分离。具体步骤如下:称取 0.15 ~ 0.2g 的 TCF,放入长 35mm、直径 4mm 的微柱中,并用 5mL 超纯水润洗 TCF 柱后,再用 5mL 2.5mol/L 盐酸调节 TCF 柱。将样品溶液以  $\leq 0.05\text{mL/s}$  的流速通过 TCF 柱,待所有溶液流尽后,使用 5mL 2.5mol/L 盐酸润洗所有容器以及 TCF 柱。待溶液滴完后,使用吹耳球将 TCF 柱中残留的溶液吹尽,并将 TCF 从微柱中取出,放入比色管中,加入 2mL 12mol/L 浓盐酸与 2 滴浓硝酸,沸水浴 3min,冷却后转移至离心管,随后用 3mL 超纯水润洗 3 次残留于比色管壁的 TCF,将清洗液转移离心管用振荡器振荡 1min,随后再加入 5mL 超纯水重复

以上操作。将上层清液全部转移,稀释后上机测试。

1.4 样品硒含量分析

分析仪器为 AFS-8220 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),包括蠕动泵和氢化物发生系统(HG),测定样品处理前后溶液中硒的含量。仪器工作条件:载气、屏蔽气为高纯氩气;载流为 5% 盐酸;还原剂为 2% 硼氢化钾溶液;载气流速 300 mL/min;屏蔽气流速 800mL/min;使用双阴极硒空心阴极灯,灯电流 80mA,光电倍增管负高压 270V。主要分析步骤:采用标准曲线法,配制合适的浓度梯度曲线进行测试。实验标准曲线相关系数均 >0.9997,标准溶液、载流、样品溶液的盐酸浓度保持一致。相对标准偏差(RSD) <0.8%。

2 结果与讨论

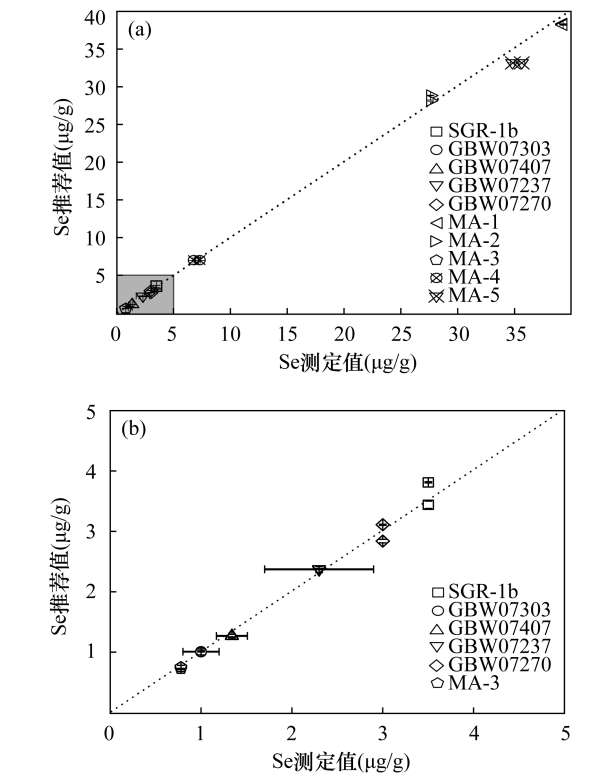
2.1 实验条件优化

分析测试前,样品的前处理是十分关键的。同样,巯基棉的吸附效率受多种因素影响,包括样品的消解、巯基棉的形态、硒的价态、溶液的流速、体积等<sup>[16-20]</sup>。实验优化了以下步骤:消解方法,Se(VI)还原为 Se(IV)的相关处理,TCF 吸附装置的适用性,Se(IV)的解吸步骤。

由于硒具有强烈的挥发性,因此不同的消解体系和条件对测试结果有不同程度的影响<sup>[21]</sup>。目前,测定地质样品中的硒时,常用的消解方法有:常压强消解<sup>[13-14,21]</sup>、高压闷罐消解<sup>[21]</sup>和微波消解等<sup>[22]</sup>。常压强消解法为了减少硒的损失,消解温度较低(一般为 60℃),导致样品消解不完全,消解时间长。高压闷罐消解法虽能减少硒的挥发,但消解用时较长,过程繁琐。本研究采用效率更高的微波消解法,从测定结果(图 1)可知:标准物质与实际样品中硒的测试值与推荐值一致,证明采用微波消解是可行的,相比其他消解方法,其具有消解彻底、高效、消耗试剂少、减少挥发元素损失的优势<sup>[22-25]</sup>。

使用 TCF 的目的是最大限度地吸附硒,并与干扰元素分离。根据以往的研究,影响 TCF 吸附效率的主要因素有:巯基棉形态与质量、硒的价态、溶液上柱前酸的浓度、体积以及流速等<sup>[17-20,26-27]</sup>。关于溶液的盐酸的浓度、体积以及流速等已有较多的研究<sup>[16-20]</sup>。因此,本研究选择的过柱溶液为 2.5 mol/L 的盐酸介质,溶液体积为 30mL,溶液通过 TCF 的流速≤0.05mL/s。

样品中硒的价态是影响 TCF 的吸附率和 HG-AFS测定硒含量准确度的重要因素。通常 TCF



a—本研究实验样品中硒分析结果与推荐值对比图;  
b—图 a 左下角放大图。  
图 1 使用微波消解 - TCF 分离富集后地质样品中硒的测定值与推荐值对比  
Fig. 1 Comparison of the measured values and the recommended values of selenium in the geological samples after using microwave digestion - TCF separation and enrichment

只能吸附价态较低的离子,因此必须将消解溶液中的 Se(VI)还原到 Se(IV)以提高 TCF 的吸附率<sup>[13-20,28-29]</sup>。不同的还原剂,如氢溴酸、氢溴酸-盐酸、盐酸有不同的还原效果<sup>[16,30]</sup>,已有学者的研究表明<sup>[15]</sup>,虽然氢溴酸-盐酸的还原效果最好,但是尚不清楚 Br 对仪器的干扰,故首选盐酸作为还原剂。本文选择浓度为 5mol/L 的盐酸,在 Se(VI)含量为  $400 \times 10^{-9}$  的前提下与文献中的数据<sup>[16]</sup>进行对比,使用 5mol/L 盐酸沸水浴 30min 后,溶液中的 Se(VI)全部还原为 Se(IV),与 6mol/L 的盐酸还原效果一致(图 2),并节约了实验成本。

将 TCF 吸附的硒解吸下来的方法,目前首选高效且简易的热脱法<sup>[16-20]</sup>。具体步骤是:将 TCF 取下放入比色管中,加入 2mL 12mol/L 浓盐酸和 2 滴浓硝酸,沸水浴加热 3min 后冷却至室温,转移至离心管中离心,将解吸后的 TCF 与溶液分离,此方法解吸后的 TCF 不能再次使用。为了保证较高的回

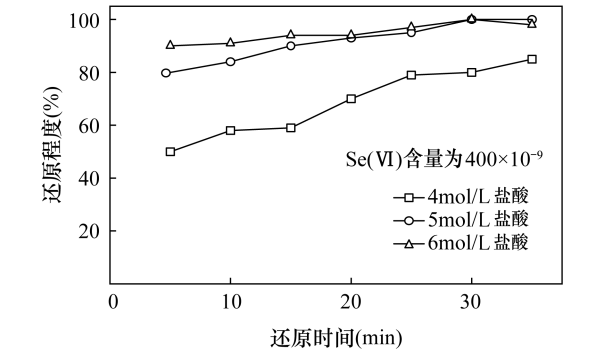


图 2 盐酸浓度和时间对硒还原效果的影响

Fig. 2 Influence of hydrochloric acid concentration and time on reduction effect of selenium

收率,对 TCF 进行了多次洗涤<sup>[31]</sup>,分别在分离溶液后的 TCF 中加入 3mL 和 5mL 超纯水,先后两次充分振荡后再次离心转移上层清液,尽可能将残留在 TCF 中的硒全部回收。

表 1 为优化后的整个实验流程,包括:消解,硒的还原、分离纯化、解吸和分析测试几个步骤。本研究优化的前处理流程,在前人研究的基础上作了改进,以适用于含有机质与硫化物样品的痕量硒分析。

2.2 高有机质样品中硒的准确测定

已有研究表明,TCF 在富集分离过程中其吸附能力会受到样品中有机质的强烈干扰<sup>[16,18-19,31]</sup>,一般常用的解决方法是在消解过程中去除有机质。如采用高温焙烧去除样品中的有机质<sup>[32-33]</sup>;当有机质含量较少时还可通过加入高氯酸进行去除<sup>[34-36]</sup>。由于硒在高温过程中易挥发的特性,而且赶酸时高氯酸易发生爆炸的危险性,故选择消解时添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 减

少有机质的干扰,并进行了对照实验。实验选择了三种常见且有机质含量有差异的标准物质( $C_{org}$  代表有机碳含量):页岩标准物质 SGR-1b ( $C_{org} = 24.8\%$ ),土壤标准物质 GBW07407 ( $C_{org} = 0.81\%$ ),水系沉积物标准物质 GBW07303 ( $C_{org} = 0.73\%$ );以及两个高有机碳的实际地质样品:黑色页岩 MA-4 ( $C_{org} = 4.6\%$ ),黑色页岩 MA-5 ( $C_{org} = 7.1\%$ )。实验通过三种不同处理方法对比样品硒的回收率, $m_{TCF} = 0.15g$  ( $m$  代表质量),分别为:单柱法(即消解溶液一次过柱分离纯化),其中 T-1 体系为消解时不加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,T-2 体系为消解时加入 2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;双柱法(消解溶液过柱,所得的滤液再次过柱),T-3 体系使用双柱法消解时不加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

表 2 列出了三种含有机质的标准物质使用不同的处理方法所测定的数据。以 GBW07303 为例,对 T-1 体系,单柱法不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消除有机质时,硒的测定值与推荐值相差较大,硒的回收率低于  $85.5\% \pm 1.50\%$ ,其主要原因可能是样品中的有机碳干扰了 TCF 的吸附能力,造成回收率过低,这与前人实验结果一致<sup>[16]</sup>。T-2 体系中,在消解步骤中加入了 2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理有机质,再通过单柱法进行硒的富集分离,硒的回收率大于  $91.5\% \pm 1.50\%$ 。但一个关键的问题是,此过程虽然降低了样品中有机质的干扰,但需要将消解溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预先彻底去除,否则残留的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将破坏 TCF 结构,影响 TCF 的吸附能力<sup>[16]</sup>。

为了避免 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可能产生的干扰,本实验通过双柱法(T-3 体系)两次富集样品中的硒,其平均回收率接近 100%,很好地满足了 TCF 富集分离样品中硒的回收率要求。三种不同体系相比较(表 2),从 T-1 (单柱法不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 到 T-2 (单柱法加

表 1 优化后的实验条件和流程

Table 1 Optimized experimental conditions and processes in this study

| 样品处理和分析步骤 | 具体操作流程和实验条件                                                                                                                                                                                            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 样品消解      | 浓硝酸(6mL),氢氟酸(2mL),200℃微波消解 90min                                                                                                                                                                       |
| 硒的还原      | ①样品蒸干后赶酸,加入 15mL 5mol/L 盐酸定容,静置过夜<br>②沸水浴 30min,冷却至室温                                                                                                                                                  |
| TCF 富集分离硒 | ①5mol/L 的盐酸介质,15mL 样品 + 15mL 超纯水,调节至 2.5mol/L 的盐酸介质<br>②TCF 柱准备:0.15 ~ 0.2g,放入微柱中压实<br>③洗涤:2.5mL + 2.5mL 超纯水洗涤 TCF 柱<br>④平衡:2.5mL + 2.5mL 2.5mol/L 盐酸平衡 TCF 柱<br>⑤吸附 Se(IV):30mL 样品以 0.05mL/s 通过 TCF 柱 |
| 硒的解吸      | ①取下 TCF 后转移比色管中,加入 2mL 12mol/L 浓盐酸、2 滴浓硝酸<br>②沸水浴,3min,冷却至室温<br>③离心:将絮状溶液离心后,转移上层清液<br>④多次回收 TCF 上的硒:3mL + 5mL 超纯水,清洗比色管,充分振荡<br>⑤多次离心,将上层清液混合,稀释至上机浓度准备测试                                             |
| HG-AFS 测试 | 载流:5% 盐酸溶液还原剂:2% 硼氢化钾溶液                                                                                                                                                                                |

表 2 不同处理体系测定富有机质地质样品中的硒含量结果

Table 2 Analytical results of selenium content in organic – rich geological samples pretreated by different processing systems

| 处理体系<br>分组 | 样品编号     | 岩性    | 硒推荐值<br>(μg/g) | 硒测定值( <i>n</i> = 2)<br>(μg/g) | 硒回收率<br>(%) | 硒平均回收率<br>(%) |
|------------|----------|-------|----------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| T – 1      | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 2.87 ± 0.01                   | 82.0        | 77.6 ± 4.43   |
|            | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 2.56 ± 0.04                   | 73.1        |               |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 0.87 ± 0.05                   | 87.0        | 85.5 ± 1.50   |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 0.84 ± 0.06                   | 84.0        |               |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.07 ± 0.07                   | 79.9        | 80.6 ± 0.75   |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.09 ± 0.01                   | 81.3        |               |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 5.56 ± 0.08                   | 78.3        | 76.5 ± 1.83   |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 5.30 ± 0.11                   | 74.6        |               |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 27.14 ± 0.16                  | 81.7        | 83.1 ± 1.37   |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 28.05 ± 0.14                  | 84.5        |               |
| T – 2      | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 3.47 ± 0.14                   | 99.1        | 101.1 ± 2.00  |
|            | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 3.61 ± 0.05                   | 103.1       |               |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 0.90 ± 0.03                   | 90.0        | 91.5 ± 1.50   |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 0.93 ± 0.02                   | 93.0        |               |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.37 ± 0.09                   | 102.2       | 100.0 ± 2.24  |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.31 ± 0.04                   | 97.8        |               |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 6.73 ± 0.19                   | 94.8        | 96.4 ± 1.62   |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 6.96 ± 0.07                   | 98.0        |               |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 34.1 ± 0.15                   | 102.7       | 99.4 ± 3.31   |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 31.9 ± 0.11                   | 96.1        |               |
| T – 3      | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 3.44 ± 0.06                   | 98.3        | 103.6 ± 5.29  |
|            | SGR – 1b | 油气页岩  | 3.5            | 3.81 ± 0.01                   | 108.9       |               |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 1.02 ± 0.01                   | 102.0       | 101.5 ± 0.50  |
|            | GBW07303 | 水系沉积物 | 1 ± 0.2        | 1.01 ± 0.05                   | 101.0       |               |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.28 ± 0.02                   | 95.5        | 95.1 ± 0.37   |
|            | GBW07407 | 土壤    | 1.34 ± 0.17    | 1.27 ± 0.03                   | 94.8        |               |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 6.82 ± 0.12                   | 96.1        | 99.2 ± 3.10   |
|            | MA – 4   | 黑色页岩  | 7.1            | 7.26 ± 0.09                   | 102.3       |               |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 35.67 ± 0.24                  | 107.4       | 106.2 ± 1.23  |
|            | MA – 5   | 黑色页岩  | 33.2           | 34.85 ± 0.17                  | 105.0       |               |

注：*n* 为测定次数，“硒测定值(*n* = 2)”为两次测定平均值。T – 1 组为单柱法不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系；T – 2 为单柱法加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系；T – 3 为双柱法不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)再到 T – 3(双柱法不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，硒的回收率为上升趋势，其中 T – 3(双柱法，不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的回收率最高且稳定，故本文选择不添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解样品后，使用双柱法富集分离为处理含有机质样品的优选前处理方法。

2.3 硫化物样品中硒的准确测定

TCF 定量吸附一定的元素后就会饱和。Yu 等<sup>[18–19]</sup>讨论了 TCF 的吸附与饱和条件，在盐酸溶液中，TCF 在吸附硒的同时同样还会吸附其他的重金属元素，吸附顺序为：Bi(Ⅲ) ≈ Sn(Ⅱ) > Ag(Ⅰ) > Cu(Ⅱ) > In(Ⅲ) > Pb(Ⅱ) > Cd(Ⅱ) > Zn(Ⅱ) > Co(Ⅱ) ≈ Ni(Ⅱ) > Tl(Ⅰ)<sup>[19]</sup>。硒的化学性质与硫比较相似，因此硒主要以类质同象的方式存在于硫化物中<sup>[2–5]</sup>，而硫化物样品往往富集上

述亲硫元素。对硫化物样品进行硒的富集分离时，硫化物样品中钴、镍、铜、铅和锌的综合作用将会造成 TCF 提前饱和<sup>[18–19,37]</sup>，TCF 会显现红色。为了解决 TCF 过早饱和的问题，本文将硫化物标准及其硫化物样品分为两个体系进行对比实验：S – 1 组，*m*<sub>TCF</sub> = 0.15g；S – 2 组，*m*<sub>TCF</sub> = 0.2g(*m*<sub>TCF</sub> < 0.15g 时可能无法完全吸附溶液中的硒，*m*<sub>TCF</sub> > 0.2g 时会造成吸附后的硒无法完全解吸<sup>[20]</sup>)。

比较两种 TCF 用量的测试结果(表 3)，当 *m*<sub>TCF</sub> = 0.15g 时(S – 1 组)，硫化物标准物质及样品的回收率均小于 89.6% ± 0.43%；其标准物质及实际样品硒含量的推荐值与测定值有一定差异。从现象观察，TCF 呈红色(图 3a)，造成该体系回收率低的原因是硫化物中的多种亲硫元素占据了大部分巯基的

表 3 不同处理体系测定硫化物样品中硒含量结果

Table 3 Analytical results of selenium content in sulfide samples pretreated by different processing systems

| 处理体系<br>分组 | 样品编号     | 样品性质  | TCF 用量<br>(g) | 硒推荐值<br>(μg/g) | 硒测定值( <i>n</i> = 2)<br>(μg/g) | 硒回收率<br>(%) | 硒平均回收率<br>(%) |
|------------|----------|-------|---------------|----------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| S - 1      | GBW07237 | 锌矿石   | 0.15          | 2.3 ± 0.6      | 2.05 ± 0.04                   | 89.1        | 89.6 ± 0.43   |
|            | GBW07237 | 锌矿石   |               | 2.3 ± 0.6      | 2.07 ± 0.04                   | 90.0        |               |
|            | GBW07270 | 闪锌矿   | 0.15          | 3              | 2.73 ± 0.03                   | 91.0        | 89.2 ± 1.83   |
|            | GBW07270 | 闪锌矿   |               | 3              | 2.62 ± 0.03                   | 87.3        |               |
|            | MA - 1   | 全岩硫化物 | 0.15          | 39.3           | 29.23 ± 0.05                  | 74.4        | 73.9 ± 0.47   |
|            | MA - 1   | 全岩硫化物 |               | 39.3           | 28.86 ± 0.04                  | 73.4        |               |
|            | MA - 2   | 全岩硫化物 | 0.15          | 27.6           | 23.94 ± 0.07                  | 86.7        | 86.2 ± 0.58   |
|            | MA - 2   | 全岩硫化物 |               | 27.6           | 23.62 ± 0.07                  | 85.6        |               |
|            | MA - 3   | 辉钼矿   | 0.15          | 0.78           | 0.65 ± 0.01                   | 83.3        | 80.8 ± 2.56   |
|            | MA - 3   | 辉钼矿   |               | 0.78           | 0.61 ± 0.02                   | 78.2        |               |
| S - 2      | GBW07237 | 锌矿石   | 0.20          | 2.3 ± 0.6      | 2.37 ± 0.05                   | 103.0       | 103.3 ± 0.22  |
|            | GBW07237 | 锌矿石   |               | 2.3 ± 0.6      | 2.38 ± 0.01                   | 103.5       |               |
|            | GBW07270 | 闪锌矿   | 0.20          | 3              | 3.11 ± 0.01                   | 103.7       | 99.2 ± 4.50   |
|            | GBW07270 | 闪锌矿   |               | 3              | 2.84 ± 0.03                   | 94.7        |               |
|            | MA - 1   | 全岩硫化物 | 0.20          | 39.3           | 38.35 ± 0.02                  | 97.6        | 97.4 ± 0.18   |
|            | MA - 1   | 全岩硫化物 |               | 39.3           | 38.21 ± 0.04                  | 97.2        |               |
|            | MA - 2   | 全岩硫化物 | 0.20          | 27.6           | 28.89 ± 0.09                  | 104.7       | 103.4 ± 1.23  |
|            | MA - 2   | 全岩硫化物 |               | 27.6           | 28.21 ± 0.08                  | 102.2       |               |
|            | MA - 3   | 辉钼矿   | 0.20          | 0.78           | 0.73 ± 0.01                   | 93.6        | 95.5 ± 1.92   |
|            | MA - 3   | 辉钼矿   |               | 0.78           | 0.76 ± 0.03                   | 97.4        |               |

注: *n* 为测定次数,“硒测定值(*n* = 2)”为两次测定平均值。



a—巯基棉质量为 0.15g(S - 1 组)发生饱和,显现红色;  
b—巯基棉质量为 0.2g(S - 2 组)未发生饱和,无显色。

图 3 不同体系中巯基棉的显色现象

Fig. 3 Color phenomenon of TCF in different systems

位置,导致 TCF 过早饱和而无法再吸附 Se(IV)<sup>[18-19,31]</sup>。相反, $m_{TCF}=0.2\text{g}$  时(S - 2 组),TCF 未变色(图 3b),硫化物样品回收率大于  $95.5\% \pm 1.92\%$ ,高回收率也代表纯化后溶液中的铜、铅、砷、银、金等元素对 HG - AFS 测定产生的干扰较小。

测试结果显示硒的回收率(表 3),S - 2 组( $m_{TCF}=0.2\text{g}$ ) > S - 1 组( $m_{TCF}=0.15\text{g}$ ),且 S - 2 组的标准物质和实际样品的硒测定值与推荐值一致(图 1、表 3),表明通过增加 TCF 的量来达到预期回收率是可行的,故选择 S - 2 组的处理方法,0.20g 的 TCF 富集分离硫化物样品中硒的效果最佳。同时也说明通过减少称样量,以防止 TCF 的提前饱和和提高硒的回收率是可行的。实验中可通过 TCF 变色(红色)来判断其是否饱和。

2.4 硒标准溶液中硒的准确测定

同样,当使用硒标准溶液检验 TCF 的吸附效果时,硒的回收率并不能达到 100%,故对硒标准溶液进行了 TCF 富集实验,使用单柱法( $m_{TCF}=0.15\text{g}$ )。为了比较不同步骤处理后的结果,实验中使用控制变量法将样品因不同处理步骤分为五组,样品共 10 个(表 4),分别为:B - 1 组( $\beta - 1$ 、 $\beta - 2$ )无硒玄武岩,按正常样品处理,经过消解、硒还原、解吸等整个实验流程;B - 2 组( $\beta - 3$ 、 $\beta - 4$ )纯硒溶液,经过消

解、解吸流程,不作硒还原处理;B-3 组( $\beta-5$ 、 $\beta-6$ )纯硒溶液,经过消解、硒还原、解吸等整个实验流程;B-4 组( $\beta-7$ 、 $\beta-8$ )纯硒溶液,在消解前加入 250mg 无硒玄武岩,经过消解、硒还原、解吸等整个实验流程;B-5 组( $\beta-9$ 、 $\beta-10$ )纯硒溶液,先将 250mg 无硒玄武岩消解后再添加至硒溶液中,再经过硒还原、解吸等整个实验流程。

表 4 列出了五个不同处理流程中硒标准溶液的回收率。作为样品空白的无硒玄武岩(B-1),其硒含量为 0,且经过 10 次重复测定,反映了本文制作的无硒玄武岩的可靠性。当纯硒溶液经过 TCF 富集分离时,不经过还原处理(B-2),回收率仅为  $72.3\% \pm 0.92\%$ ,经过还原处理的纯硒溶液(B-3)其回收率也仅为  $78.3\% \pm 3.08\%$ 。然而,在消解前添加 250mg 无硒玄武岩作为基质改进剂(B-4),经过所有的实验流程,其回收率可达  $100.5\% \pm 0.80\%$ 。同样地,将消解的无硒玄武岩后添加至纯硒溶液中后(B-5),经过实验的所有流程,其回收率可达  $101.9\% \pm 0.44\%$ 。这些结果表明如果在硒标准溶液中不添加任何矿物基质时,硒可能在还原分离步骤中损失,硒的这种损失可能是在溶液中的总硒被还原为  $\text{Se(IV)}$  的过程中,当硝酸盐/阳离子不存在时,形成单质硒( $\text{Se}^0$ )的原因而造成的<sup>[13-14]</sup>。因此,当使用硒标准溶液来检验硒的富集分离效果时,通过添加无硒玄武岩改进基质来提高硒的回收率是必要的。

不同性质的矿物、岩石标准物质使用本研究的前处理方法对硒富集分离后,采用 HG-AFS 测定样品中痕量硒的含量,分析结果与其他研究中文献报道值、推荐值进行比较,结果见表 5。可见本研究的硒测定值与文献报道值<sup>[38-39]</sup>、推荐值相符,数值

差异在误差范围之内。同样,采用改进后的方法对实际样品的处理结果(表 3、表 4)验证了本文前处理方法的可靠性,表明改进后的前处理方法同样适用于实际的地质样品。

表 5 改进后的方法与不同研究中硒的测定值比较  
Table 5 Comparison of the measured values of selenium with improved method (this work) and other studies

| 标准物质<br>编号 | 样品性质  | 硒推荐值<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 硒测定值<br>( $\mu\text{g/g}$ )        | 数据来源          |
|------------|-------|-----------------------------|------------------------------------|---------------|
| SGR-1b     | 页岩    | 3.5                         | $3.63 \pm 0.22$<br>$3.67 \pm 0.13$ | 本研究<br>文献[13] |
| GBW07303   | 水系沉积物 | $1.0 \pm 0.2$               | $1.02 \pm 0.04$<br>$1.19 \pm 0.11$ | 本研究<br>文献[13] |
| GBW07406   | 土壤    | $1.37 \pm 0.17$             | $1.28 \pm 0.03$<br>$1.62 \pm 0.11$ | 本研究<br>文献[13] |
| GBW07237   | 锌矿石   | $2.3 \pm 0.6$               | $2.38 \pm 0.04$<br>$2.32 \pm 0.02$ | 本研究<br>文献[36] |
| GBW07270   | 闪锌矿   | 3.0                         | $2.98 \pm 0.16$<br>2.73            | 本研究<br>文献[37] |

### 3 结论

本研究建立了微波消解、TCF 富集分离、HG-AFS 法测定高碳高硫地质样品中硒含量的方法。在传统的 TCF 富集分离地质样品中硒的方法基础上,针对高碳地质样品,可通过使用双柱法,两次通过 TCF 柱来减少有机质的干扰,达到高回收率的效果,回收率大于  $95.1\% \pm 0.37\%$ 。针对高硫地质样品,可通过增加 TCF 用量,或者减少称样量来提高 TCF 的吸附率,回收率大于  $95.5\% \pm 1.92\%$ 。当使用硒标准溶液作为 TCF 富集分离硒的效果参考时,添加无硒玄武岩改进基质来提高硒的回收率是必要的。

本研究使用微波消解处理高碳高硫的地质样品

表 4 不同处理步骤硒标准溶液的回收率

Table 4 Recovery of selenium standard solution treated by different processing steps

| 分组  | 编号         | 硒含量<br>(ng) | 消解前添加<br>无硒玄武岩 | 消解后添加<br>无硒玄武岩 | 还原处理 | TCF 纯化后<br>硒含量(ng) | 硒回收率<br>(%) | 硒平均回收率<br>(%)    |
|-----|------------|-------------|----------------|----------------|------|--------------------|-------------|------------------|
| B-1 | $\beta-1$  | 0           | ✓              | ×              | ✓    | 0                  | -           | -                |
|     | $\beta-2$  | 0           | ✓              | ×              | ✓    | 0                  | -           |                  |
| B-2 | $\beta-3$  | 150         | ×              | ×              | ×    | 107.01             | 71.3        | $72.3 \pm 0.92$  |
|     | $\beta-4$  | 150         | ×              | ×              | ×    | 109.77             | 73.2        |                  |
| B-3 | $\beta-5$  | 150         | ×              | ×              | ✓    | 112.89             | 75.3        | $78.3 \pm 3.08$  |
|     | $\beta-6$  | 150         | ×              | ×              | ✓    | 122.12             | 81.4        |                  |
| B-4 | $\beta-7$  | 150         | ✓              | ×              | ✓    | 151.97             | 101.3       | $100.5 \pm 0.80$ |
|     | $\beta-8$  | 150         | ✓              | ×              | ✓    | 149.57             | 99.7        |                  |
| B-5 | $\beta-9$  | 150         | ×              | ✓              | ✓    | 153.56             | 102.4       | $101.9 \pm 0.44$ |
|     | $\beta-10$ | 150         | ×              | ✓              | ✓    | 152.24             | 101.5       |                  |

后进行硒的富集分离,其回收率符合 HG - AFS 的分析要求,并且使用 TCF 分离纯化装置(TCF 柱)能实现  $\text{ng/g} \sim \mu\text{g/g}$  级硒的测定。同样,该方法适用于绝大部分地质样品中硒的富集分离。随着痕量硒与硒同位素在地球科学和环境科学领域中的不断发展,本研究建立的硒的富集分离步骤,对开发不同地质样品的硒同位素前处理方法有所帮助,这需要今后不断地进行深入验证。

## 4 参考文献

- [1] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2020[R]. U. S. Geological Survey, 2020, <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
- [2] 陈炳翰,丁建华,叶会寿,等. 中国硒矿成矿规律概要[J]. 矿床地质, 2020, 39(6): 1063 - 1077.  
Chen B H, Ding J H, Ye H S, et al. Metallogenic regularity of selenium ore in China [J]. Mineral Deposits, 2020, 39(6): 1063 - 1077.
- [3] 李静贤,刘家军. 硒矿资源研究现状[J]. 资源与产业, 2014, 16(2): 90 - 97.  
Li J X, Liu J J. Advances in selenium resource study [J]. Resources and Industries, 2014, 16(2): 90 - 97.
- [4] Wen H J, Carignan J. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale - hosted Se - rich deposits in China [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(6): 1411 - 1427.
- [5] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社, 2004: 1 - 153.  
Tu G C, Gao Z M, Hu R Z, et al. The geochemistry and ore - forming mechanism of the dispersed elements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1 - 153.
- [6] König S, Luguet A, Lorand J P, et al. Selenium and tellurium systematics of the Earth's mantle from high precision analyses of ultra - depleted orogenic peridotites [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 86: 354 - 366.
- [7] Yierpan A, Knig S, Labidi J, et al. Recycled selenium in hot spot - influenced lavas records ocean - atmosphere oxygenation [J]. *Science Advances*, 2020, 6(39): EABB6179.
- [8] Tian H, Ma Z Z, Chen X L, et al. Geochemical characteristics of selenium and its correlation to other elements and minerals in selenium - enriched rocks in Ziyang County, Shaanxi Province, China [J]. *Journal of Earth Science*, 2016, 27(5): 763 - 776.
- [9] Quang T D, Cui Z W, Huang J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: A review [J]. *Environment International*, 2018, 112(3): 294 - 309.
- [10] 李刚,胡斯宪,陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 358 - 376.  
Li G, Hu S X, Chen L L. Innovation and development for atomic fluorescence spectrometry analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 358 - 376.
- [11] 陈海杰,马娜,白金峰,等. 基于外供氢气-氢化物-原子荧光光谱法测定地球化学样品中硒的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2896 - 2900.  
Chen H J, Ma N, Bai J F, et al. Study on determination of Se in geochemical samples by external supply  $\text{H}_2$  - hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(9): 2896 - 2900.
- [12] 张欣,许俊玉,范凡,等. 断续流动氢化物发生-原子吸收光谱法测定地质样品中的硒[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1): 191 - 194.  
Zhang X, Xu J Y, Fan F, et al. Determination of selenium in geological samples by intermittent - flow hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, 36(1): 191 - 194.
- [13] Marin L, Lhomme J, Carignan J. GFAAS determination of selenium after separation with thiol cotton in lichens and plants: The importance of adding a mineral matrix before decomposition [J]. *Talanta*, 2003, 61(2): 119 - 125.
- [14] Marin L, Lhomme J, Carignan J. Determination of selenium concentration in sixty five reference materials for geochemical analysis by GFAAS after separation with thiol cotton [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25: 317 - 324.
- [15] Rouxel O, Ludden J, Carignan J, et al. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector coupled mass spectrometer [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(18): 3191 - 3199.
- [16] Fan H F, Wen H J, Hu R Z, et al. Determination of total selenium in geological samples by HG - AFS after concentration with thiol cotton fiber [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2008(1): 90 - 96.
- [17] Yu M Q, Liu G Q, Jin Q. Determination of trace arsenic, antimony, selenium and tellurium in various oxidation states in water by hydride generation and atomic - absorption spectrophotometry after enrichment and separation with thiol cotton [J]. *Talanta*, 1983, 30(4): 265 - 270.

- [18] Yu M, Sun D, Tian W, et al. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 456(1): 147–155.
- [19] Yu M, Tian W, Sun D, et al. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 428(2): 209–218.
- [20] Shan X Q, Hu K J. Matrix modification for determination of selenium in geological samples by graphite – furnace atomic – absorption spectrometry after pre separation with thiol cotton fibre [J]. *Talanta*, 1985, 32(1): 23–26.
- [21] 樊海峰, 温汉捷, 凌宏文, 等. 氢化物 – 原子荧光光谱法测定地质样中的痕量硒——不同溶样方式的比较 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 200–203.  
Fan H F, Wen H J, Ling H W, et al. Determination of total selenium in geological samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry—A comparative experiment of two different dissolution methods [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 200–203.
- [22] 刘芸, 曹国松, 程佩, 等. 微波消解 – ICP – MS 法测定土壤中的硒含量 [J]. *化学与生物工程*, 2017, 34(11): 67–70.  
Liu Y, Cao G S, Chen P, et al. Determination of selenium content in soil by microwave digestion – ICP – MS [J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2017, 34(11): 67–70.
- [23] 杨萍, 李惠. 微波消解 – 氢化物发生 – 原子荧光法测定土壤中的砷 [J]. *环境研究与监测*, 2019, 32(3): 17–20.  
Yang P, Li H. Determination of arsenic in soil by microwave digestion – hydride generation – atomic fluorescence spectrometry [J]. *Environmental Research and Monitoring*, 2019, 32(3): 17–20.
- [24] 李媛媛, 纪轶. 微波消解技术在环境化学分析中的应用研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(10): 74–76.  
Li Y Y, Ji Y. Research on application of microwave digestion technology in environmental chemistry analysis [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(10): 74–76.
- [25] 赵学沛. 微波消解 – 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2019, 38(2): 112–116.  
Zhao X P. Determination of trace amounts of silver by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2019, 38(2): 112–116.
- [26] Kurzawa T, König S, Labidi J, et al. A method for Se isotope analysis of low ng – level geological samples *via* double spike and hydride generation MC – ICP – MS [J]. *Chemical Geology*, 2017, 466: 219–228.
- [27] Elwaer N, Hintelmann H. Selective separation of selenium (IV) by thiol cellulose powder and subsequent selenium isotope ratio determination using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(5): 733–743.
- [28] 贺欣宇, 王军, 张丽娟. 巯基棉分离富集 – 多接收电感耦合等离子体质谱测量矿石中硒的同位素丰度 [J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 982–983.  
He X Y, Wang J, Zhang L J. Determination of selenium isotope abundance in ores by inductively coupled plasma mass spectrometry after sulfhydryl cotton separation and enrichment [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 982–983.
- [29] Stueeken E E, Foriel J, Nelson B K, et al. Selenium isotope analysis of organic – rich shales: Advances in sample preparation and isobaric interference correction [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(11): 1734–1749.
- [30] García J B, Krachler M, Chen B, et al. Improved determination of selenium in plant and peat samples using hydride generation – atomic fluorescence spectrometry (HG – AFS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 534(2): 255–261.
- [31] von Strandmann P, Coath C D, Catling D C, et al. Analysis of mass dependent and mass independent selenium isotope variability in black shales [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(9): 1648–1659.
- [32] 张文河, 穆桂金. 烧失法测定有机质和碳酸盐的精度控制 [J]. *干旱区地理*, 2007(3): 455–459.  
Zhang W H, Mu G J. Precision control on measuring organic and carbonate content with loss on ignition method [J]. *Arid Land Geography*, 2007(3): 455–459.
- [33] 成勇. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS) 测定油品中铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒 [J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(4): 64–67.  
Cheng Y. Determination of iron, copper, lead, tin, arsenic, silver, chromium, nickel and vanadium in oil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(4): 64–67.
- [34] 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰. 地质样品中 Mo 同位素测定的前处理方法研究 [J]. *分析化学*, 2009, 37(2): 216–220.

Zhang Y X, Wen H J, Fan H F. Chemical pretreatment methods for measurement of Mo isotope ratio on geological samples [ J ]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37( 2 ): 216 – 220.

[ 35 ] 刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 三酸分步消解 – 电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中 23 种金属元素 [ J ]. 岩矿测试, 2020, 39( 5 ): 164 – 171.

Liu X L, Sun W J, Wen T Y, et al. Determination of 23 metal elements in detailed soil survey samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry with three acid stepwise digestion [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39( 5 ): 164 – 171.

[ 36 ] 郭景荣, 许廷波, 符峙宗, 等. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定膨润土中 6 种元素 [ J ]. 理化检验 ( 化学分册 ), 2020, 56( 2 ): 185 – 190.

Wu J R, Xu T B, Fu S Z, et al. ICP – AES determination of 6 elements in bentonite with microwave digestion [ J ]. Physical Testing and Chemical Analysis ( Part B: Chemical Analysis ), 2020, 56( 2 ): 185 – 190.

[ 37 ] Savard D, Bédard L P, Barnes S J. TCF selenium preconcentration in geological materials for determination at sub –  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  with INAA ( Se/TCF – INAA ) [ J ]. Talanta, 2006, 70( 3 ): 566 – 571.

[ 38 ] 董亚妮, 田萍, 熊英, 等. 焙烧分离 – 氢化物发生 – 原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中的硒 [ J ]. 岩矿测试, 2011, 30( 2 ): 164 – 168.

Dong Y N, Tian P, Xiong Y, et al. Determination of trace selenium in copper ore, lead ore and zinc ore by hydride generation – atomic fluorescence spectrometry with baking separation [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30( 2 ): 164 – 168.

[ 39 ] 管希云, 李玉珍. 表面活性剂的应用研究——动力学光度法测定痕量硒碲 [ J ]. 岩矿测试, 2000, 29( 1 ): 14 – 19.

Guan X Y, Li Y Z. Application research on surfactant – kinetic spectrophotometric determination of trace selenium and tellurium [ J ]. Rock and Mineral Analysis, 2000, 29( 1 ): 14 – 19.

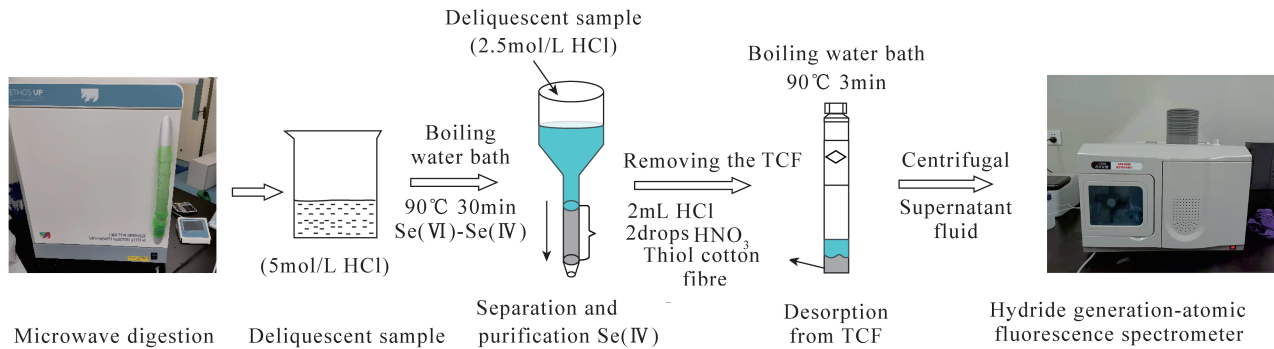
# Determination of Trace Selenium in High – Carbon and High – Sulfur Geological Samples by Thiol Cotton Fiber Separation – Atomic Fluorescence Spectrometry

*MA Wan – ping*<sup>1</sup>, *WEN Han – jie*<sup>2,3\*</sup>, *YE Qin*<sup>3</sup>, *ZHAO Yue*<sup>3</sup>, *YANG Ji – hua*<sup>3</sup>

( 1. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;  
2. College of Earth Sciences and Resources, Chang’ an University, Xi’ an 710054, China;  
3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

## HIGHLIGHTS

- ( 1 ) Microwave digestion was used to reduce the loss of selenium ( a volatile element ) and the experimental time.
- ( 2 ) Thiol cotton fiber ( TCF ) was used to separate and purify selenium, reducing the interference of the complex matrix.
- ( 3 ) The improved method is suitable for geological samples containing organic matter or sulfides.



ABSTRACT

**BACKGROUND:** Hydride generation – atomic fluorescence spectroscopy (HG – AFS) is highly sensitive for the determination of trace selenium in geological samples. However, the complex matrix increases the analysis difficulty, especially owing to interference caused by organic carbon, complicated complexes, and coexisting ions in samples rich in organic matter and sulfides. Therefore, sample pretreatment is important. The use of conventional thiol cotton fiber (TCF) to enrich and separate selenium often leads to unstable recovery and premature saturation of the TCF when dealing with samples rich in organic matter and sulfides.

**OBJECTIVES:** To establish a method suitable for the determination of trace selenium in geological samples rich in organic matter and sulfides.

**METHODS:** For samples rich in organic matter, a double TCF column ( $m_{\text{TCF}} = 0.15\text{g}$ ) was used to carry out adsorption twice. The recovery for high – sulfur geological samples could be increased either by increasing the amount of TCF ( $m_{\text{TCF}} \leq 0.2\text{g}$ ) or reducing the sample amount.

**RESULTS:** The measurement results for the reference materials and actual samples showed that the optimized method satisfied the analysis requirements as selenium recoveries of  $>95.1\%$  and  $>95.5\%$  were achieved for the organic – rich and sulfide samples, respectively. Microwave digestion can effectively avoid the loss of selenium during digestion; the measured selenium content was consistent with that reported in the literature.

**CONCLUSIONS:** The improved method is suitable for geological samples rich in organic matter and sulfides, which can be used to determine trace selenium ( $\text{ng/g}$  to  $\mu\text{g/g}$  levels) in geological samples.

**KEY WORDS:** high carbon and high sulfur geological samples; selenium; microwave digestion; thiol cotton fibre; hydride generation – atomic fluorescence spectrometry