

氢化物-原子荧光法  
快速测定含金化探样品中硒

47-51

P 618.51

O 613.52

杨 理 勤

(中国人民武装警察部队黄金指挥部测试中心, 河北省廊坊市, 102800)

## 摘 要

A 王水分解样品,  $\text{Fe}^{3+}$  作减缓剂。对比了不同酸度的王水和 HCl 介质中 Se 的相对荧光强度。在选择酸介质条件下, 研究了不同量的  $\text{Fe}^{3+}$  以及干扰元素对 Se 荧光强度的影响和  $\text{Fe}^{3+}$  抑制干扰的效果。确定了  $\text{Fe}^{3+}$  存在下, Au/Se 的干扰限。样品中加入硒标准回收率在 90%—103%。用于 8 个地球化学标样分析, 结果满意。方法检出限为  $0.05 \times 10^{-6}$ 。

关键词 硒, 荧光法, 金, 地球化学。

地质样品

## 1 前言

硒是化探找金的一种伴生元素<sup>[1]</sup>。据一些研究者认为硒的克拉克值为  $0.05 \times 10^{-6}$  (Tabor 1964; 13 Mason 1976, 1982); 最新发现 Au-Se 矿石建造的矿床新类型, 其中含矿岩系中普遍具有较高的硒含量<sup>[2]</sup>。近年来, 利用  $\text{Fe}^{3+}$  作减缓剂的氢化物-原子荧光法测定地质样品中硒的技术和应用已有报道<sup>[3-5]</sup>。——这些方法比预分离法<sup>[6-7]</sup>简单易行; 但采用的溶样介质与测定介质氧化还原性差异大, 难以实现硒的快速分析测定, 且未能涉及含金化探样的测定。本文作了这方面的探讨, 建立了含金化探样中硒的快速测定方法。方法检出限和可靠性可以满足化探样品需要。

## 2 实验部分

## 2.1 仪器与试剂

## 2.1.1 仪器

XDY-1 型双道原子荧光光度计(北京地质仪器厂)。

仪器工作条件: 无极放电灯功率 36W, 炉温 900℃, 氩气流量 1.2L/min, 负高压 -320V, 还原剂(硼氢化钾溶液)加入时间 4s。

## 2.1.2 试剂

硒标准溶液: 称 0.1000g 硒粉(光谱纯)于 100mL 烧杯中, 加 20mL  $\text{HNO}_3$  在电热板上加热溶解, 冷却, 全部转移至 1000mL 容量瓶中, 用水定容, 此溶液  $\rho(\text{Se}) = 0.1 \text{mg/mL}$ 。逐级稀释成  $\rho(\text{Se}) = 0.1 \mu\text{g/mL}$  工作液。

$\text{Fe}^{3+}$  减缓剂:  $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5 \text{g/L}$  (20% 王水介质);

1995 年 4 月 25 日收到

混合酸介质:王水(1+4)+酒石酸(3%);

$\text{KBH}_4$  溶液:7—10g/L 现用现配。

## 2.2 试验方法

分取 2mL 中含 Se 0.005 $\mu\text{g}$  的试液于氢化物发生器中,加入  $\text{KBH}_4$  溶液上机测定,记录其荧光强度(格值)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 介质,酸度,还原剂用量选择试验

文献<sup>[3]</sup>推荐用 HCl 介质,笔者对王水和 HCl 介质作了比较,同时进行了  $\text{KBH}_4$  用量试验,结果如图 1。

根据图 1 所示,拟选择:15%—20%王水介质,10g/L  $\text{KBH}_4$  溶液作还原剂,为克服基体效应,标准 Se 亦采用与试液相同酸度王水介质。

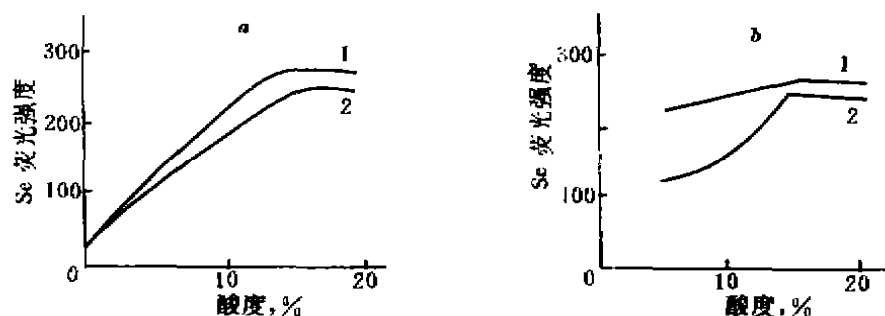


图 1 不同介质和酸度下 Se 荧光强度

a——使用 7g/L 的  $\text{KBH}_4$ ; b——使用 10g/L 的  $\text{KBH}_4$ ; 1——王水介质; 2—— HCl 介质。

### 3.2 $\text{Fe}^{3+}$ 的影响

从图 2 可见:在试验范围内, $\text{Fe}^{3+}$  浓度的递变,对 Se 的荧光强度无影响亦即  $\text{Fe}^{3+}$  的共存不干扰试液中 Se 测定。

表 1 干扰试验及  $\text{Fe}^{3+}$  抑制干扰数据 [ $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1\text{mg}$ ]

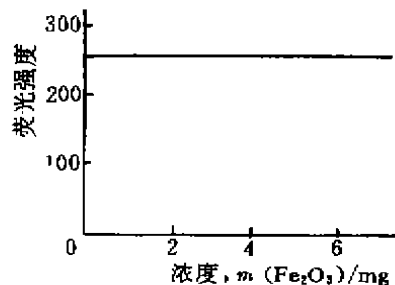
共存元素 及加入量( $\mu\text{g}$ )	加 $\text{Fe}^{3+}$ 前 Se 回收率(%)	加 $\text{Fe}^{3+}$ 后 Se 回收率(%)	共存元素 及加入量( $\mu\text{g}$ )	加 $\text{Fe}^{3+}$ 前 Se 回收率(%)	加 $\text{Fe}^{3+}$ 后 Se 回收率(%)
Au(0.1)	80	81	Te(0.1)	105	70
As(5)	混合 107	98	Cu(0.01)	<5	42
Sb(0.5)			Pb(0.01)	63	91
Bi(1)			Zn(0.01)	70	93
Hg(0.5)			84	90	Cr(0.01)

### 3.3 干扰试验

据文献<sup>[3]</sup>,氢化物原子荧光法测硒的干扰元素来自与  $\text{KBH}_4$  发生化学反应,其生成物影响  $\text{H}_2\text{Se}$  的生成效率和原子化效率的基体元素。本文根据一般含金化探样品中基体和共存元素性质,对 Au、Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Hg、Te、Cr 等共存元素拟定了初步试验,结果如表 1。

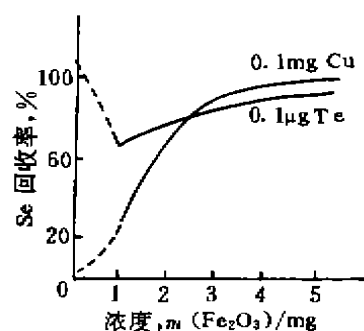
表2 Fe<sup>3+</sup>存在下 Au/Se 干扰限试验数据

标准 Se(μg)	Au(μg)	Se 回收率(%)
0.01	0.05	92
0.01	0.1	79
0.02	0.05	96
0.02	0.1	81
0.02	0.2	71
0.05	0.25	87
0.05	0.5	67
0.1	0.5	81
0.1	0.75	67
0.1	1	46

图2 Fe<sup>3+</sup>对 Se 的荧光强度的影响  
(20%王水)+(3%酒石酸)介质

参考文献<sup>[6]</sup>,就 Fe<sup>3+</sup>对 Cu、Te 干扰的抑制效果进行了进一步试验。结果见图3。并就 Fe<sup>3+</sup>存在下 Au 对比 Se 的干扰与 Au/Se 关系进行试验,见表2。

由表1可见:As、Sb、Hg、Cr 未出现明显干扰;Bi、Pb、Zn 的干扰可被 Fe<sup>3+</sup>有效抑制。由图3可见:Te(0.1μg)和 Cu(0.1mg)的干扰也可在适量的 Fe<sup>3+</sup>介质中被有效抑制。从表2可见:在 Fe<sup>3+</sup>存在下 0.01—0.1μg Se 在 Au/Se ≤ 5 条件下,回收率在 80% 以上。一般化探样品共存元素含量不超过上述干扰元素允许量;对于含金量具有明显化探异常的地质样品,在 Se 的校准曲线内 Au/Se ≤ 5 时亦可直接分析测定。综上所述,本法选定的测定条件为王水(15%—20%)+酒石酸(3%)介质中加入 m(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 5mg 的 Fe<sup>3+</sup>减缓剂,用 10g/L 的 KBH<sub>4</sub> 作还原剂直接测定。

图3 Fe<sup>3+</sup>存在下 Cu、Te 干扰曲线

## 4 样品分析

### 4.1 校准曲线

在 m(Se) = 0—8ng 范围,荧光强度与标准溶液浓度呈线性相关,线性回归系数为 0.999 荧光强度(格值)对含 Se(ng)呈斜率为 53(荧光强度格值/ng)。

### 4.2 分析步骤

称样 0.2500g 于 25mL 比色管中,加王水(1+1)10mL 在沸水浴上加热溶解 1h,其间摇动一次,取下稍冷,用酒石酸(5%)溶液定容,摇匀,待澄清,取上清液 5mL 于 10mL 比色管中,加 Fe<sup>3+</sup>减缓剂 0.2—1mL,用混合酸定容,待测。

### 4.3 样品分析结果

选择 8 个地球化学标样,测定结果如表 3。

从表 3 可见:本法可以有效抑制样品中基体元素的干扰,用于一般化探样品中硒的测定。

### 4.4 标准回收试验

选择 2 个地球化学标样进行硒标准回收试验:在样品分解前加入一定量硒标准,然后按样品分析步骤进行溶样和测定,结果见表 4。

表 3 标准样品分析结果对照 $[W(\text{Se})/10^{-6}]$ 

标准样品	测定值	文献 <sup>[4]</sup>	推荐值	标准样品	测定值	文献 <sup>[4]</sup>	推荐值
GSR-1	0.05	0.021	(0.059)	GSS-6	1.45	1.49	1.34
GSR-4	0.06	0.064	(0.098)	GSD-9	0.14	0.19	0.16
GSR-6	0.09	0.094	0.099	GSD-10	0.26	0.33	0.28
GSS-5	1.70	1.90	1.56	GSD-12	0.24	0.29	0.25

表 4 硒标准回收结果 $[W(\text{Se})/10^{-6}]$ 

样品号	样品中 Se 含量	加入 Se 样品含量	测定值	回收率(%)
GSR-4	0.099	0.1	0.18	90
GSD-11	0.20	0.1	0.31	103

#### 4.5 Au/Se 干扰限在样品分析中应用

选择了岩石样 GSR-6 土壤样 GSS-5 水系沉积物样 GSD-11,按分析步骤分解样品,分取试液后,加入一定量的金标准,测定结果见表 5。从表 5 可见:模拟含金样品的分析结果与 Au/Se 干扰限试验结果相符,说明含  $\text{Au/Se} \leq 5$  的样品本法可以直接分析测定。

表 5 模拟含金样品 Se 回收率

样品号	加入 Au( $\mu\text{g}$ )	Se(%)	Au/Se
GSR-6	0.025	87	5
GSR-6	0.05	69	10
GSS-5	0.25	83	3-4
GSS-5	0.5	74	6-7
GSS-5	1.0	46	13
GSD-11	0.1	75	7
GSD-11	0.2	49	14

#### 4.6 方法检出限

文献<sup>[8]</sup>论述了原子荧光法分析样品时方法检出限计算方法: $C_L = K_s S_i V / \bar{X}$ ,其中  $K_s = 6$ ,  $V$  为标准样品待测元素推荐值; $S_i$  为测定荧光强度(格值)标准偏差; $\bar{X}$  为平均荧光强度(格值);选择较低待测元素含量的标准样品进行 10 份平行分析测定。

本法采用 GSR-6,10 次(平行)测得的荧光强度(格值)分别为 51、47、47、49、47、53、45、44、47、55。已知  $V_i = 0.099 \times 10^{-6}$ ,统计量: $\bar{X} = 48.4$ ,  $S = 3.57$ ,则方法检出限  $C_L = K_s S_i V / \bar{X} = 6 \times 3.57 \times (0.099 \times 10^{-6}) / 48.4 = 0.044 \times 10^{-6}$ ,取 1 位有效数字,记为  $0.05 \times 10^{-6}$ ,即方法检出限。

## 5 结论

本法对 Au/Se 的探讨可适用于 Au-Se 矿样品中硒的测定。对一般含金化探样品,本法完全适用。

## 参 考 文 献

- [1] 马万钧,王立文,罗永国等译.金的地球化学及金矿床,第 1 版.北京:地质出版社,1984.40.
- [2] 刘家军,郑明华,卢全文. Au-Se 矿石建造—层控金矿床的一种新类型.黄金,1993,14(9):1.
- [3] 陈仲仁. 氢化物-无色散原子荧光法测定化探样品中微量硒.地质实验室,1989,5(3):162.

- [4] 张卓勇,曾宪津,黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(2): 68.  
 [5] 张锦茂, 范凡, 任萍. 氢化物-原子荧光法测定岩石中痕量硒的干扰及消除. 岩矿测试, 1993, 12(4): 264.  
 [6] 戴建中, 周春波. 巯基棉分离-氢化物无色散原子荧光法测试岩石中硒和碲. 理化检验(化学分册), 1991, 27(4): 232.  
 [7] 王焯. 活性炭分离氢化物原子荧光法测定金矿中微量硒. 地质实验室, 1989, 5(4): 205.  
 [8] 许文. 仪器检出限与方法检出限. 地质实验室, 1993, 9(4): 244.

## Rapid Determination of Selenium in Geochemical Exploration Sample of Aurum by Hydride-Atomic Fluorescence Spectrometry

Yang Liqin

(Center of Analysis and Testing, Institute of Gold Geology Armed Police Troops, Lang Fang, Hebei 102800, P. R. China)

### Abstract

The samples were decomposed with  $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (3+1+4) and  $\text{Fe}^{3+}$  was added to eliminate interference. The relative fluorescence intensity of Se in varying  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  (3+1) and HCl concentration were compared. Under the condition of acid solution the effects of varying  $\text{Fe}^{3+}$  and interfering element amount on the fluorescence intensity of Se and on the removal of interfering elements were studied, the interfering limit of Au/Se on Se determination in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  was also discussed. The method has been to analyze geochemical reference materials. The results are in good agreement. The recoveries are in range of 90%—103%. Under the optimum detection limit of Se was  $0.05 \times 10^{-6}$ .

**Key words** Selenium, Fluorescence, Aurum, Geochemistry.

## 关于“收稿日期”的说明

本刊稿件发表时标注的收稿日期,是指作者来稿满足“《光谱实验室》简介及投稿须知”(见本刊1994、1995年第1期)、特别是其中对稿件的16项要求(即上文中4.1—4.16)的日期。因此,如果您想您的稿件早日发表(最快可在1—3个月左右发表),请熟读“须知”,并按要求写稿。

## 《光谱实验室》主编办公室恢复启事

在陆达等著名科学家和钢铁研究总院有关领导的关怀下,《光谱实验室》的主编办公室最近得以恢复。地址:北京市学院南路76号,冶金工业部钢铁研究总院主楼四层西头448房间。邮政编码:100081,电话:(010)2183031。

《光谱实验室》编辑部