

УДК 553.662:543.423

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© А. В. Верхорубова, И. А. Власов, Г. В. Шибалко<sup>1</sup>

*Статья поступила 12 октября 2016 г.*

Рассмотрены основные методы химической пробоподготовки образцов медьсодержащих и полиметаллических руд, рекомендованные в отечественной и зарубежной литературе, для дальнейшего определения селена методом ИСП-АЭС. Методы кислотного растворения опробованы с применением микроволновой системы MARS-5 и системы для гидролиза HotBlock. Полученные результаты показывают, что кислотное растворение в смеси азотной и соляной кислот (3:1), а также сплавление со смесью Эшка являются оптимальными способами, позволяющими полностью разложить образцы руд, уменьшить продолжительность пробоподготовки, исключить потери селена и снизить поправку холостого опыта. Эти способы могут быть рекомендованы при разработке методик анализа медьсодержащих и полиметаллических руд. На основе многофакторного планирования эксперимента были подобраны параметры ИСП-АЭС, такие как мощность высокочастотного генератора, скорости вспомогательного и распылительного потоков аргона.

**Ключевые слова:** селен; медьсодержащие руды; полиметаллические руды; система гидролиза HotBlock; атомно-эмиссионный анализ.

Селен нашел широкое применение в промышленности и медицине. Основным источником его получения являются сульфидные руды. Наиболее крупными запасами селена являются месторождения медных, медно-цинковых и полиметаллических руд, в которых его содержание колеблется от 0,0001 до 0,02 %. В рудах селен находится как в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах, так и в виде собственных минералов [1]. Определение селена в различных рудах и продуктах их переработки является сложной ана-

литической задачей, что обусловлено его низкими содержаниями и сложным составом объектов анализа. В действующих нормативных документах (ГОСТ, аттестованных методиках) и других литературных источниках [1, 5, 7, 8] описаны различные методы определения селена в минеральном сырье с многостадийной процедурой отделения от сопутствующих элементов.

Для решения данной задачи мы использовали возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Эффективность однократной ионизации селена в аргоновой

<sup>1</sup> ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия;  
e-mail: analitic@umbr.ru

плазме составляет 35 – 45 % [10], что делает возможным его определение по атомным линиям эмиссии. Обычно селен определяют методом ИСП-АЭС по линиям Se I 196,09 нм и Se I 203,9 нм [3, 8].

Получение правильных результатов анализа во многом определяется эффективностью химической пробоподготовки анализируемого материала, т.е. перевода селена в раствор, пригодный для выполнения измерений [2].

Цель настоящей работы — поиск оптимальных способов разложения образцов медьсодержащих и полиметаллических руд для последующего определения селена методом ИСП-АЭС. В ходе пробоподготовки необходимо полностью перевести селен в раствор и создать условия, исключающие вторичные процессы, которые могут влиять на величину аналитического сигнала. Поэтому необходимо учитывать не только в каких минеральных формах находится определяемый компонент, но также минеральный и химический состав исследуемого образца и возможные помехи при измерении аналитического сигнала.

В природных условиях селен встречается в виде примеси в составе сульфидных минералов, таких как галенит (PbS), халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>), арсенопирит (FeAsS), сфалерит (ZnS), пирротин (Fe<sub>1-x</sub>S) и пирит (FeS<sub>2</sub>). Вместе с тем селен образует и самостоятельные минералы, представленные главным образом селенидами серебра, ртути, никеля [1, 4]. С учетом химического, минерального состава изучаемых руд и на основании литературных данных [1, 5, 12, 17] наиболее перспективными являются следующие способы пробоподготовки: растворение смесями минеральных кислот в открытых сосудах (стаканах, колбах), спекание и сплавление со щелочно-карбонатными смесями (смесью Эшка) (табл. 1). Способ разложения пробы зависит от природы материала. Большую часть сульфидных руд и минералов разлагают смесью концентрированной азотной кислоты с добавлением других минеральных кислот. Руды с высоким содержанием силикатных пород разлагают в присутствии плавиковой кислоты.

Для исследований использовали стандартные образцы (СО) с аттестованным содержанием селена и образцы руд различного минерального и химического состава (табл. 2).

После анализа литературных данных для продуктов различного минерального состава выбрали ряд вариантов кислотного разложения и спекание со смесью Эшка (табл. 3). При кислотном разложении использовали концентрированные HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> (осч) и их смеси.

Содержание селена в растворах, полученных после разложения проб, определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой SPECTROARCOS (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Germany) с радиальным обзором плазмы, распылителем поперечного потока и распылительной камерой Скотта. Условия определения, предварительно подобранные при анализе модельных растворов с применением многофакторного планирования эксперимента [16], приведены ниже:

Мощность высокочастотного генератора, Вт . . . . .	1500
Длина волны, нм . . . . .	196,090
Наблюдение плазмы . . . . .	Радиальное
Объемная скорость потока аргона, дм <sup>3</sup> /мин:	
вспомогательного . . . . .	0,80
распылительного . . . . .	0,95
охлаждающего . . . . .	13

Стандартный раствор селена с концентрацией 0,001 г/см<sup>3</sup> готовили растворением точной навески селена элементарного (осч). Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением стандартного.

Растворы для построения градуировочной характеристики были приготовлены на основе растворов холостого опыта, полученных при разложении выбранным способом. Градуировочную характеристику строим в диапазоне от 0,0001 до 0,003 мг/см<sup>3</sup>, что соответствует диапазону массовой доли селена от 0,001 до 0,03 % (навеска пробы массой 1,0 г и разведением до 100 см<sup>3</sup>).

Правильность результатов анализа контролировали путем сравнения полученных результатов с аттестованным содержанием селена [11].

*Кислотное растворение* образцов руд в открытых системах выполняли с соблюдением следующих рекомендаций [1, 3, 4, 13, 15]: при растворении смесями кислот температура нагрева не превышала 150 °С; не допускали выпаривания растворов досуха; при растворении проб с добавлением серной кислоты выпаривание проводили строго до первых паров SO<sub>3</sub>; растворение в присутствии плавиковой кислоты вы-

**Таблица 1.** Рекомендуемые способы разложения проб горных пород и минералов

Способ разложения	Разлагаемый материал	Реагенты	Литературный источник
Кислотное растворение	Галенит, пирит сульфиды, любые минералы, не содержащие кремниевой кислоты	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	[1, 5]
		HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	[1]
		HCl + HNO <sub>3</sub> (3:1)	[1]
		HNO <sub>3</sub> + HCl	[12]
		CCl <sub>4</sub> + HBr + HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[17]
	Силикатные породы и минералы	HNO <sub>3</sub> + HF	[1, 8, 9]
Спекание	Пирит, пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит, буланжерит, кремнезем	Смесь Эшка	[1, 6, 7]

полняли в полиэтиленовых сосудах. Во избежание выхода из строя системы распыления ИСП-спектрометра в раствор добавляли борную кислоту для связывания фторид-иона в комплекс.

Полученные результаты представлены в табл. 4.

На основании полученных результатов установили следующее:

1) при растворении образцов в открытой системе (в стаканах на плите) со смесями кислот № 1, 3, 4 не было получено удовлетворительных результатов.

2) результаты, наиболее близкие к аттестованным значениям, хотя и несколько заниженные, получены при работе со смесью кислот № 1 ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (3:1) — «обратная царская водка»);

3) достоверные результаты анализа при растворении в смесях кислот № 3 и 4 получали, предваритель-

но отделив селен в элементном виде от основных компонентов матрицы. Это приводит к увеличению времени, затрачиваемого на аналитические операции, и в рамках данной работы не рассматривается.

Для повышения эффективности и экспрессности разложения образцов руд использовали систему гидролиза HotBlock. При работе с этой системой полиэтиленовый сосуд с пробой и раствором закрывают заворачивающейся крышкой и нагревают по всему объему на 2/3 высоты сосуда, что повышает эффективность кислотного растворения минералов и снижает потери летучих соединений. В ходе эксперимента испытана смесь кислот № 1, а также смесь № 2, рекомендованная для работы с силикатными материалами. При работе со смесью № 1 получены удовлетвори-

**Таблица 2.** Химический и минералогический состав образцов медьсодержащих и полиметаллических руд

Номер СО по госреестру	Образец	Массовая доля Se, %	Химический состав, %	Минеральный состав, %
ОСО 202–90 (РСП-1)	Руда сульфидная полиметаллическая	0,0038	Cu — 10,30; Zn — 0,015; Ni — 1,10; Co — 0,017; SiO <sub>2</sub> — 25,1; TiO <sub>2</sub> — 0,37; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 7,04; MnO — 0,10; MgO — 11,07; CaO — 14,24; Fe — 13,88; S — 12,24	Халькопирит — 23,0; пирротин — 2,2; борнит — 2,8; диопсид — 28,0; анортит — 11,2; хлорит — 13,3; магнетит — 3,0; ангидрид — 1,8; гиперстен — 3,4
ГСО 3031–4	Руда скарновая медно-молибденовая	0,00131	Cu — 3,37; Mo — 0,18; SiO <sub>2</sub> — 33,56; TiO <sub>2</sub> — 0,19; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 4,93; MnO — 0,33; MgO — 1,33; CaO — 28,05; Fe — 15,17	Полевой шпат — 3,6; гранаты — 57,1; пироксены — 7,8; эпидот — 6,8; кальцит — 6,7; хлориты — 4,2; халькопирит — 6,4; борнит — 1,6
РУС-1	Руда медно-цинковая сульфидная	0,0033	Cu — 0,79; Co — 0,0043; SiO <sub>2</sub> — 5,3; TiO <sub>2</sub> — 0,05; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2,92; MnO — 0,05; MgO — 0,06; CaO — 0,5; Fe — 37,5; S — 44,6	Сфалерит — 5,2; кварц — 2,6; барит — 2,7; карбонаты — 2,6; халькопирит — 2,0; пирит — 79
РУС-2	Руда медно-цинковая сульфидная	0,0049	Cu — 3,01; Co — 0,004; SiO <sub>2</sub> — 19,4; TiO <sub>2</sub> — 0,10; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2,92; MnO — 0,07; MgO — 0,08; CaO — 5,2; Fe — 25,9; S — 30,4	Сфалерит — 3,0; кварц — 16; барит — 2,7; карбонаты — 13; халькопирит — 7,7; пирит — 47
РУС-3	Руда медно-цинковая сульфидная	0,0020	Cu — 4,70; Co — 0,001; SiO <sub>2</sub> — 0,8; TiO <sub>2</sub> — 0,01; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2,92; MnO — 0,03; MgO — 0,04; CaO — 0,3; Fe — 42,4; S — 49,2	Сфалерит — 1,9; кварц — 1; барит — 2,7; карбонаты — 13; халькопирит — 12; пирит — 83
ОК-3	Руда медно-цинковая	0,0060	Cu — 1,47; Zn — 0,12; SiO <sub>2</sub> — 13,0; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1,2; MgO — 0,37; CaO — 0,33; Fe — 15,1; S — 42,4	Сфалерит — <0,5; кварц — 11; плагиоклаз — 5,5; мусковит — 5; халькопирит — 4; пирит — 77
ОК-4	Руда медная	0,0024	Cu — 1,97; Zn — 0,04; SiO <sub>2</sub> — 38,2; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 13,2; MgO — 7,60; CaO — 0,48; Fe — 17,1; S — 9,3	Сфалерит — <0,5; кварц — 26; клинохлор — 42; слюда — 11; халькопирит — 5; пирит — 13

**Таблица 3.** Изучаемые способы разложения медьсодержащих и полиметаллических образцов руд в открытых и закрытых системах

Способ разложения	Сосуды для разложения	Условия разложения	Состав смеси для разложения образцов
Кислотное растворение	Колбы, стаканы	Нагревание на стеклокерамической панели в интервале температур 60 – 150 °С	№ 1 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3:1) № 2 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ № 3 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ № 4 $\text{CCl}_4 + \text{HBr} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
	Полиэтиленовые или полипропиленовые сосуды с заворачивающейся крышкой вместимостью 50 см <sup>3</sup>	Нагревание в системе HotBlock в интервале температур 20 – 95 °С	
	Автоклавы XP 1500 Plus	Нагревание в системе MARS-5 по стандартной программе	
Спекание	Фарфоровые или корундовые тигли	Спекание при 850 °С в муфельной печи Noberterm	№ 5 Смесь Эшка (2:1 MgO:Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )

тельные результаты, со смесью № 2 — систематически завышенные (см. табл. 4).

Полученные данные указывают на то, что полное извлечение селена в раствор в присутствии силикатных минералов возможно без применения фтороводородной кислоты: в соответствии с правилом «изоморфного замещения» [18] наличие селена в кристаллической структуре кварца, плагиоклазе, пироксене маловероятно, так как в данном случае структура станет неустойчивой и возможно образование новой кристаллической модификации. Завышение результатов определения селена при работе со смесью № 2 может быть связано с влиянием фторида и бора на аналитический сигнал селена.

Смесь кислот № 1 была дополнительно опробована для разложения изучаемых материалов в микроволновой системе MARS-5: пробоподготовку образцов проводили в стандартных режимах, рекомендованных производителем оборудования. При данном способе разложения не для всех материалов получены удовлетворительные результаты (см. табл. 4).

Следует отметить, что результаты определения селена при разложении в системе для гидролиза HotBlock были получены по градуировочным характеристикам, построенным с использованием растворов контрольного опыта, проведенных через все аналитические стадии. Результаты, полученные по градуировочным характеристикам, построенным на основе смесей кислот, аналогичных растворам контрольного опыта, но не проведенных через все аналитические стадии (не подвергались нагреву), были систематически занижены. В данном контексте для получения удовлетворительных результатов анализа разложение проб и градуировочных образцов в микроволновой системе MARS-5 должно быть аналогичным.

Таким образом, для получения удовлетворительных результатов определения селена в полиметаллических и медьсодержащих рудах возможно применение кислотного растворения обратной «царской водкой» (смесью кислот № 1) в системе для гидролиза HotBlock, которое осуществляют следующим образом.

Навеску образца массой от 0,4 до 0,7 г (в зависимости от содержания селена) помещают в полипропиленовую пробирку, смачивают водой, добавляют по каплям 15 см<sup>3</sup> азотной кислоты и оставляют при комнатной температуре до прекращения выделения бурого оксида азота. Затем добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, герметично закрывают крышкой пробирку с раствором и помещают в ячейку системы HotBlock. Растворение проводят при постепенном нагревании до 95 °С и выдерживают от 1,0 до 1,5 ч.

После охлаждения содержимое переносят в колбу объемом 100 см<sup>3</sup>, полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

*Спекание со смесью Эшка.* Этот метод привлекателен тем, что исключает потери селена за счет улетучивания и применим для разложения многих материалов, что делает методику универсальной. Однако следует учитывать влияние матричных элементов, таких как Mg, Na, Fe, Cu, Pb, Ca, Cr, Al, As, Si и других на интенсивность аналитической линии селена.

При спекании со смесью Эшка навеску пробы руды необходимо тщательно перемешать со смесью и не допускать прилипания пробы ко дну тигля. Это необходимо для окисления сульфидной серы до сульфатной и образования нерастворимых оксидов и карбонатов, которые почти полностью остаются в остатке по-

**Таблица 4.** Результаты определения селена (%) при различных способах разложения проб

Индекс СО	Аттестованное содержание, %	Смесь кислот					
		Открытая система			HotBlock		MARS-5
		№ 1	№ 3	№ 4	№ 1	№ 2	№ 1
ОСО 202–90 (РСП-1)	0,0038	0,0030	0,0041	0,0048	0,0037	0,0044	0,0027
		0,0028	0,0047	0,0050	0,0038	0,0047	0,0028
ГСО 3031–84	0,00131	0,0009	0,0035	0,0031	0,0014	0,0018	0,0005
		0,0008	0,0031	0,0026	0,0016	0,0022	0,0003
					0,0010		
ГСО 791–76 РУС-1	0,0033	0,0024	—	—	0,0030	0,0048	0,0024
		0,0023			0,0031	0,0041	0,0023
ГСО 792–76 РУС-2	0,0049	0,0034	—	—	0,0049	—	—
		0,0031			0,0048		
					0,0052		
ГСО 793–76 РУС-3	0,0020	—	—	0,0018	0,0017	0,0049	0,0015
				0,0022	0,0020	0,0047	0,0009
ОК-3	0,0060	0,0052	—	—	0,0054	—	—
ОК-4	0,0024	0,0026	—	—	0,0020	—	—
		0,0025					

**Примечание.** Результаты в таблице представлены как средние, рассчитанные из двух определений, проведенных в разное время.

сле выщелачивания, а также для предотвращения потерь селена на данном этапе.

При разложении таким способом сульфидов и углей количественное выщелачивание селена происходит только при достаточном количестве соды. В противном случае часть селената щелочного металла может сорбироваться гидроксидами железа. При достаточном количестве соды селен практически количественно переходит в водную вытяжку в виде селената [1], что было подтверждено на практике в данной работе. При несоблюдении соотношения навесок проба — смесь Эшка результаты анализа будут неудовлетворительными.

Охлажденный спек выщелачивали горячей водой. Для изучения влияния природы фоновой кислоты одну аликвоту исследуемых растворов переводили в солянокислый раствор, другую — в азотнокислый. Далее определяли селен в анализируемых растворах. Градуировочный график строили с использованием градуировочных растворов, приготовленных с соответствующими кислотностью и содержанием смеси Эшка.

Спекание со смесью Эшка проводили следующим образом. Навеску образца массой от 0,7 до 1,0 г (в зависимости от содержания селена) тщательно смешивают в фарфоровом или корундовом тигле с 8–10 г смеси Эшка, насыпают сверху 2–3 г этой же смеси и спекают в муфельной печи при 850 °С в течение 2 ч.

Охлажденный спек переносят в стакан объемом 250–400 см<sup>3</sup> и измельчают стеклянным пестиком, затем добавляют 50 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, накрывают стакан часовым стеклом и при периодическом перемешивании кипятят на плите в течение 20 мин. После охлаждения содержимое стакана фильтруют через плотный фильтр, который промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат охлаждают, доводят его объем до 100 см<sup>3</sup> и хорошо перемешивают. От полученного раствора отбирают аликвоту от 10 до 25 см<sup>3</sup>, которую нейтрализуют азотной кислотой (объем азотной кислоты не должен превышать 5 см<sup>3</sup>). Общий объем раствора доводят дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>.

**Таблица 5.** Результаты анализа образцов после спекания со смесью Эшка

Индекс СО	Аттестованное содержание, %	C <sub>ср</sub> , %	
		Азотнокислые растворы	Солянокислые растворы
ОСО 202–90 (РСП-1)	0,0038	0,0041	0,0046
ГСО 3031–84	0,0013	0,0015	0,0024
РУС-1	0,0033	0,0030	0,0032
РУС-2	0,0049	0,0055	—
РУС-3	0,0020	0,0017	0,0022
ОК-3	0,0060	0,0059	—
ОК-4	0,0024	0,0028	—

Результаты анализа солянокислых и азотнокислых растворов проб руд представлены в табл. 5.

Таким образом, для перевода селена в раствор и последующего определения методом ИСП-АЭС наиболее перспективны следующие способы разложения:

1) кислотное разложение в «обратной царской водке» (смесь кислот № 1) в системе для гидролиза HotBlock;

2) спекание со смесью Эшка и переводение спека в азотнокислый раствор.

Разложение в системе для гидролиза HotBlock полностью обеспечивает перевод селена в раствор за минимальное время, снижает поправку холостого опыта, так как не вносит значимого вклада в наблюдаемую в ИСП эмиссию фона по сравнению со смесями, содержащими фтороводородную кислоту. Измерение сигнала холостого опыта дает результаты, близкие к нулю. Масса навески анализируемой пробы может измеряться в пределах от 0,3 до 0,5 г, в этом случае наблюдаются полное вскрытие образца и стабильные результаты измерений.

Спекание со смесью Эшка позволило полностью перевести селен в раствор. Результаты определения стабильны и хорошо воспроизводимы. Ряд мешающих элементов отделен еще на стадии пробоподготовки и не влияет на интенсивность линии селена. Навеску анализируемого образца руд допускается варьировать в диапазоне от 0,7 до 1,0 г. Отмечено, что уменьшение навески образцов руд от 0,7 до 0,5 г приводило к занижению результатов измерений.

Применение перечисленных способов дает возможность уменьшить продолжительность пробоподготовки образцов медьсодержащих и полиметаллических руд, исключить потери селена, снизить поправку холостого опыта за счет сокращения количества используемых реактивов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки АЭС-ИСП методики определения селена в диапазоне от 0,001 до 0,02 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. — М.: Наука, 1971. — 251 с.
2. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
3. Sanzalone R. F., Chao T. T. Determination of sub-microgram amounts of selenium in geological materials by atomic-absorption spectrophotometry with electrothermal atomisation after solvent extraction / *Analyst*. 1981. Vol. 106. P. 647–652.
4. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. — М.: Высшая школа, 1961. С. 7–56.
5. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. — М.: Metallurgizdat, 1953. — 542 с.
6. Князева Р. Н., Клейман В. Я. Разделение и определение селена и теллура методом спекания со смесью Эшка / *Заводская лаборатория*. 1965. Т. 31. № 2. С. 410–412.
7. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов: пер. с чешского Н. П. Попова. — М.: Мир, 1968. — 266 с.

8. Инструкция НСАМ № 326-ХС. Экстракционное атомно-абсорбционное определение селена в горных породах и сульфидных рудах с использованием графитовой трубчатой печи. — М.: «ВИМС», 1990. — 8 с.
9. **Башилев А.** Микроволновая подготовка проб к элементному анализу — вчера, сегодня, завтра / Аналитика. 2011. Т. 1. № 1. С. 6–14.
10. **Пупышев А. А., Суриков В. Т.** Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
11. РМГ 76–2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 114 с.
12. **Кингстон Г. М., Джесси Л. Б.** Пробоподготовка в микроволновых печах. — М.: Мир, 1991. С. 74–75.
13. **Pahlavanpour B., Pullen J. H., Thompson M.** Determination of trace concentrations of selenium in soils and sediments by the introduction of hydrogen selenide into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry / Analyst. 1980. Vol. 105. P. 274–278.
14. **Furuta Naoki, Shinofuji Toshizou.** Determination of different oxidation states of arsenic and selenium by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with ion chromatography / Fresenius J. Anal. Chem. 1996. Vol. 355. P. 457–460.
15. **Чижиков Д. М., Счастливый В. П.** Селен и селениды. — М.: Наука, 1964. — 313 с.
16. **Вершинин В. И., Перцев Н. В.** Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: уч. пособие. — Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. — 217 с.
17. Методика измерений М 12-27.27-2015. Горные породы, минералы, руды цветных металлов и продуктов их переработки (концентраты, промпродукты, хвосты обогащения, шлаки, пыли металлургического производства). Измерение массовой доли селена и теллура атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. — Екатеринбург: ОАО «Уралмеханобр», 2015. — 20 с.
18. **Бетехтин А. Г.** Минералогия. — М.: Госгеолгиздат, 1950. — 932 с.
19. ГОСТ Р 54214–2010 (CEN/15297:2006). Биотопливо твердое. Определение микроэлементов. — М.: Стандартинформ, 2012. — 11 с.
- metry with electrothermal atomisation after solvent extraction / Analyst. 1981. Vol. 106. P. 647–652.
4. **Kudryavtsev A. A.** Chemistry and Technology of selenium and tellurium. — Moscow: Vysshaya shkola, 1961. P. 7–56 [in Russian].
5. **Fainberg S. Yu.** Analysis of non-ferrous metal ores. — Moscow: Metallurgizdat, 1953. — 542 p. [in Russian].
6. **Knyazeva R. N., Kleiman V. Ya.** Separation and determination of selenium and tellurium by sintering with mixture Eshk / Zavod. Lab. 1965. Vol. 31. N 2. P. 410–412 [in Russian].
7. **Dolezhal Ya., Povondra P., Shul'tsek Z.** Methods of decomposition of rocks and minerals. — Moscow: Mir, 1968. — 266 p. [Russian translation].
8. Instruction NSAMN 326-KhS. Extraction atomic absorption determination of selenium in rocks and sulfide ores using a graphite tube furnace. — Moscow: Izd. VIMS, 1990. — 8 p. [in Russian].
9. **Bashilov A.** Microwave sample preparation for elemental analysis — yesterday, today and tomorrow / Analitika. 2011. Vol. 1. N 1. P. 6–14 [in Russian].
10. **Pupyshev A. A., Surikov V. T.** Mass spectrometry with inductively coupled plasma. Formation of ions. — Yekaterinburg: Izd. UrO RAN, 2006. — 276 p. [in Russian].
11. РМГ 76–2014 ГСИ. Internal quality control of quantitative chemical analysis. — Moscow: Standartinform, 2015. — 114 p. [in Russian].
12. **Kingston G. M., Dzhesi L. B.** Sample preparation in microwave ovens. — Moscow: Mir, 1991. P. 74–75 [Russian translation].
13. **Pahlavanpour B., Pullen J. H., Thompson M.** Determination of trace concentrations of selenium in soils and sediments by the introduction of hydrogen selenide into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry / Analyst. 1980. Vol. 105. P. 274–278.
14. **Furuta Naoki, Shinofuji Toshizou.** Determination of different oxidation states of arsenic and selenium by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with ion chromatography / Fresenius J. Anal. Chem. 1996. Vol. 355. P. 457–460.
15. **Chizhikov D. M., Schastlivyi V. P.** Selenium and selenides. — Moscow: Nauka, 1964. — 313 p. [in Russian].
16. **Vershinin V. I., Pertsev N. V.** Planning and mathematical processing of chemical experiment results: tutorial. — Омск: Изд. ОмГУ, 2005. — 217 p. [in Russian].
17. Measurement procedure M 12-27.27-2015. Rocks, minerals, ores of non-ferrous metals and their products (concentrates, middlings, tailings, slag, dust, metal production). Measurement of the mass fraction of selenium and tellurium atomic emission by inductively coupled plasma. — Yekaterinburg: Izd. ОАО «Uralmekhanobr», 2015. — 20 p. [in Russian].
18. **Betekhtin A. G.** Mineralogy. — Moscow: Gosgeolizdat, 1950. — 932 p. [in Russian].
19. GOST R 54214–2010 (CEN/15297:2006). Solid biofuels. Determination of trace elements. — Moscow: Standartinform, 2012. — 11 p. [in Russian].

## REFERENCES

1. **Nazarenko I. I., Ermakov A. N.** Analytical chemistry of selenium and tellurium. — Moscow: Nauka, 1971. — 251 p. [in Russian].
2. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
3. **Sanzolone R. F., Chao T. T.** Determination of sub-microgram amounts of selenium in geological materials by atomic-absorption spectrophotometry