МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 160-Х

СЕЛЕН

Москва
1979

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 160-Х

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 2,3 -ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1979

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № I60-X рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 3I от I.II.78 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов В.В.Горшков

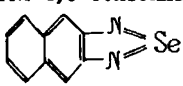
Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I60-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 3I от I.П.78 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I ноября I978 г.

Экстракционно-флуориметрическое определение селена с 2,3-диаминонафталином[x/]

Сущность метода

Методика определения селена, разработанная И.И.Назаренко и И.В.Кисловой, основана на способности селенистой кислоты реагировать в кислом растворе с 2,3-диаминонафталином. При этом образуется 4,5-бензопиазоселенол[2-5]:



Реакция проходит в солянокислой среде при оптимальной кислотности pH=I. При большей кислотности реакция замедляется, при меньшей ускоряется окисление реагента, понижается селективность реакции, проходит гидролиз и т.д. При pH=I реакция идет довольно медленно: для достижения постоянной флуоресценции растворы следует выдерживать в течение двух часов. Нагревание значительно ускоряет реакцию.

Полученное соединение экстрагируется из кислых растворов органическими растворителями - толуолом, циклогексаном, н-гексаном, декалином.

Под действием ультрафиолетового облучения соединение флуоресцирует. Максимум светопоглощения раствора 4,5 -бензопиазоселенола в циклогексане наблюдается при 377-378 нм, молярный коэффициент погашения равен 26400. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при длине волны 520 нм. При измерении флуоресценции на ФАС-2 (Анализ-I) применяют первичный светофильтр 366 нм и вторичный № 04, при измерении на флуориметре "Офорт" - первичный светофильтр 365 нм и вторичные К-4 и ЖС-I7.

Реакции селена с 2,3 - диаминонафталином мешают окислители - NO_3^-, NO_2^- и др., способствующие разложению реагента и образованию сильно флуоресцирующих продуктов окисления, а также сильные восстановители - Fe II, Sn II и др., вос-

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ИМГРЭ.

станавливающие селен до нереакционноспособного элементного состояния. При обработке пробы азотной и хлорной кислотами восстановленные формы элементов окисляются. Для удаления азотной кислоты и окислов азота раствор выпаривают с хлорной кислотой до появления паров хлорной кислоты.

При добавлении в раствор маскирующих агентов (комплексона III, сульфосалициловой кислоты или винной кислоты при анализе сурьмяных материалов) можно определять селен в присутствии меди II, железа III, ртути II, мышьяка III, сурьмы III, теллура IУ, ванадия У, платины IУ, золота III, олова IУ, а также больших количеств свинца, цинка, кадмия, урана, церия, алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов и т.д.

Таким образом, подавляющее большинство элементов не мешает определению селена, и поэтому не требуется предварительного отделения его от основных компонентов природных проб.

Способ разложения пробы зависит от природы материала. Большую часть сульфидных руд и минералов, а также органические вещества разлагают смесью концентрированных азотной и хлорной кислот (2:1). Силикатные породы и минералы разлагают смесью фтористоводородной и азотной кислот (1:1).

Методика рекомендуется для определения селена в различных сульфидных рудах, в сульфидных и силикатных породах и минералах в широком диапазоне содержаний - от 1.10^{-6} до 1.10^{-1}%.

Расхождения между повторными определениями селена укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю I (табл.).

Допустимые расхождения[I] Таблица I

Содержание селена, %	Допустимые расхождения, отн.% ($Д_{доп.}$)
0,1 - 0,199	14
0,05- 0,099	18
0,02 - 0,049	25
0,01 - 0,019	35
0,005-0,0099	45
0,002-0,0049	60
0,001-0,0019	77
0,0005-0,00099	83

Фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции показаны в табл. 2.

Таблица 2

Фактические расхождения

Содержание селена, %		Фактические расхождения отн. % ($Д_{эксп.}$)	Запас точности ($Д_{доп.}/Д_{эксп.}$)
0,02	-0,049	I4,8	I,7
0,0I	-0,0I9	I2,6	3,2
0,005	-0,0099		
0,002	-0,0049	I7,4	3,5
0,00I	-0,00I9	I6,8	4,6
0,0005	-0,00099	28,0	2,9
0,0000I	-0,000I	70,0	I,2
0,00000I	-0,000 0I	73,3	I,I

Реактивы и материалы

I. Азотная кислота d I,40[x/]
2. Соляная кислота d I,I9 и 0,I н. раствор.
3. Сульфосалициловая кислота, 20%-ный раствор.
4. Фтористоводородная кислота.
5. Хлорная кислота 57%-ная и разбавленная водой I:I00.
6. Винная кислота.
7. Аммиак 25%-ный.
8. 2,3-диаминонафталин, 0,I%-ный раствор в 0,I н. соляной кислоте.
9. Комплексон III, I0%-ный раствор.
I0. Циклогексан перегнанный или н-гексан.
II. Стандартные растворы селена.

Раствор А. Навеску 0,I г металлического селена, истертого до порошкообразного состояния, помещают в стакан, приливают I0 мл азотной кислоты d I,40, покрывают стакан стеклом и разлагают сначала на холоду, затем при нагревании. После полного растворения навески обмывают стекло и стенки стакана водой и упаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Полученную селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу на I л, прибавляют I0 мл

x/ d - относительная плотность.

57%-ной хлорной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор А содержит 100 мкг селена в 1 мл.

Раствор Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор Б содержит 10 мкг селена в 1 мл .

Раствор В. 1 мл. раствора Б помещают в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор В содержит 0,1 мкг селена в 1 мл (готовят в день применения).

Ход анализа

При анализе сульфидных руд и минералов навеску тщательно истертой пробы 0,2 г или меньше помещают в стеклянный стакан, приливают 5-7 мл смеси азотной и хлорной кислот (2:1) и нагревают на плитке. Если после полного удаления азотной кислоты и появления паров хлорной кислоты навеска полностью не разложилась, добавляют еще 2-3 мл азотной кислоты d 1,40 и продолжают нагревание. После полного разложения навески[x/] и появления паров хлорной кислоты раствор охлаждают, добавляют 2-3 мл дистиллированной воды и снова нагревают до появления паров, что необходимо для полного удаления азотной кислоты. Следует избегать длительного дымления хлорной кислоты, так как при этом возможен переход селена IУ в нереакционноспособный селен УI. Для восстановления Se УI до Se IУ к раствору после выпаривания с хлорной кислотой добавляют 1 мл HCl d 1,19 и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут.

При анализе силикатных пород и минералов навеску пробы 1 г помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл смеси азотной и фтористоводородной кислот (1:1) и нагревают на плитке, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 мл. Прибавляют 3 мл хлорной кислоты и далее продолжают как при анализе сульфидных руд.

В стакан (или в платиновую чашку) добавляют 20 мл воды и нагревают до кипения. Остывший раствор фильтруют в мерную колбу на 100 мл через фильтр с белой лентой, нерастворимый остаток промывают на фильтре разбавленной 1:100 хлорной кислотой и отбрасывают вместе с фильтром. Раствор в колбе доливают водой до метки и перемешивают.

x/ Если есть небольшой остаток силикатной породы, его отбрасывают.

К аликвотной части раствора (от I до 20 мл, в зависимости от предполагаемого содержания селена) добавляют 0,I н. раствор соляной кислоты до общего объема раствора 20 мл и устанавливают pH=I по универсальной индикаторной бумажке, приливая соответственно соляную кислоту или аммиак. Добавляют 2 мл раствора комплексона Ш[x/], 2 мл раствора 2,3-диаминонафталина и нагревают в течение 5 минут на кипящей водяной бане. Остывший раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл циклогексана или н-гексана и экстрагируют в течение одной минуты. Органическую фазу отфильтровывают через маленький фильтр в пробирку с притертой пробкой. После окончания экстрагирования партии растворов (8–I2 проб) измеряют флуоресценцию полученных растворов на флуориметре ФАС-2 (Анализ-I) или любом другом с первичным светофильтром 366 нм и вторичным № 04 (граница скрещения – 530 нм), используя в качестве кювет специальные пробирки с плоским дном, прилагаемые к прибору.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в стакан емкостью 50 или I00 мл помещают 0; 0,I; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; I,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора В, содержащего 0,I мкг селена в I мл (0,00; 0,0I; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,I; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг селена), доливают до 20 мл 0,I н. соляной кислотой, устанавливают заданное pH и далее как при анализе проб. Для каждой партии проб ведут "холостой" опыт по всему ходу анализа; полученную величину (обычно она составляет не более 0,0I мкг селена в анализируемом раство-

---

x/ Предварительно проверяют содержание железа и марганца: если в аликвотной части раствора содержится более 50 мг этих элементов, то при добавлении комплексона Ш и 2,3-диаминонафталина и нагревании выпадает осадок. В этом случае берут для анализа новую аликвотную часть раствора, добавляют 3 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и осторожно нейтрализуют раствор, добавляя по каплям раствор аммиака до перехода красно-фиолетовой окраски в красно-оранжевую, и сразу же приливают 3 мл I н. раствора соляной кислоты. Раствор нагревают до 50–60°С и титруют I0%-ным раствором комплексона Ш до полного исчезновения красной окраски сульфосалицилата железа. При больших содержаниях железа остается желтая с зеленоватым оттенком окраска комплекса железа.

ро) вычитают из результата определения при расчете содержания селена

Строят график, откладывая по оси абсцисс содержание селена в растворах шкалы, по оси ординат - величину флуоресценции этих растворов.

Вычисление результатов анализа

Содержание селена в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Se} = \frac{\text{А.Б}}{\text{В.Н.}10^6} \cdot 100,$$

где А - содержание селена, найденное по графику, мкг;

Б - общий объем анализируемого раствора, мл;

В - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н - навеска, г.

Литература

1. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975 г.

2. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селана и теллура. М., "Наука", 1971 г.

3. Назаренко И.И., Кислов А.М., Кислова И.В., Малевский А.Ю., ЖАХ, XXУ, 6, 1135, 1970.

4. Lott P.F., Cukor P., Morieber G. Analyt. Chem. 35, 1159, 1963.

5. Parker C.A., Harvey L.C. Analyst 87, 558, 1962.

Синтез 2,3 - диаминонафталина

Исходными веществами для синтеза 2,3 - диаминонафталина служат 2,3 - дигидроксинафталин и 25%-ный раствор аммиака. Реагент синтезируют в стальном автоклаве с вкладышем из фторопласта-4. Объем камеры вкладыша составляет 180 см^3. Камеру заполняют исходными продуктами приблизительно на одну десятую часть ее объема: это составляет 2,0-2,3г 2,3-дигидроксинафталина и 20 мл аммиака. Автоклав помещают в вертикальную тигельную электропечь с автоматическим регулированием температуры, нагревают до 250-260^{0}С и выдерживают при этой температуре 4-5 часов. После полного остывания автоклава содержимое его переносят в стакан емкостью 200 мл, используя для этого минимальное количество аммиака. Осадок отфильтровывают через тигель с фильтрующим дном (№4), промывают небольшим количеством аммиака и высушивают в эксикаторе над CaO.

Полученный 2,3 - диаминонафталин представляет собой кристаллическое вещество желто-зеленого цвета с температурой плавления 192^{0}С (по литературным данным 190-199^{0}С). Содержание полезного продукта составляет 30-50%.

Для приготовления раствора к навеске 0,1 г реагента приливают 100мл 0,1 н. соляной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Раствор с осадком оставляют при постоянном перемешивании (желательно магнитной мешалкой) на 3-4 часа для более полного растворения полезного продукта, так как реактив предварительно не очищается, а представляет собою смесь. Затем осадок отфильтровывают, а раствор очищают двукратной экстракцией по 30 мл циклогексана и н-гексана. Очищенный солянокислый раствор используют для анализа. Раствор годен в течение 3-5 дней при хранении в темной склянке в холодильнике.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-51Ф	№ 116-51Ф
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-51Ф	№ 158-51Ф

"УТВЕРЖДАЮ"

ВНИСИНС
Научным советом по аналитическим методам
1.XII.1974г.

Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.И.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	1
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	1
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	1
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	1-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Количественный анализ

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975 г.

gost.e-ecolog.ru