МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 32 - Х

СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 8, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № 32-Х

УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 32-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII-65г.

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 32-Х расомотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У. 64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 2I.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/III.66 г.

УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ[x)]

Сущность метода

В водных растворах селен и теллур обычно находятся в четырехвалентном состоянии в виде селенистой (H_2SeO_3) и теллуристой (H_2TeO_3) кислот; несколько реже они встречаются в виде аналогов серной кислоты и сероводорода с валентностью соответственно + 6 и - 2.

Соединения четырехвалентных селена и теллура восстанавливаются на капельном ртутном электроде[4]. При восстановлении в кислой среде образуется несколько плохо-воспроизводимых полярографических волн, непригодных для определения по ним содержания элементов. Напротив, в слабощелочной среде, особенно в присутствии ионов аммония, оба элемента дают хорошо выраженные полярографические волны, высота которых пропорциональна концентрации элементов. В последнем случае в процессе электрохимического восстановления ионов селенистой и теллуристой кислот участвуют 6 электронов, что обуславливает повышенную чувствительность полярографического определения этих элементов.

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лаборатории ВИМСа, 1965 г., на основании унификации методов, разработанных в лабораториях УФАНа, ВИМСа и Уральского ГУ.

$$TeO_3^{2-} + 6e + 3H_2O = Te^{2-} + 6\ OH^-$$

$$SeO_3^{2-} + 6e + 3H_2O = Se^{2-} + 6\ OH^-$$

Процесс восстановления селена и теллура на капельном ртутном электроде в слабощелочных растворах необратим.

В процессе восстановления одновременно с теллурид- или селенид-ионами образуются ионы гидроксила и, следовательно, потенциалы полуволн этих элементов зависят от кислотности растворов. Оптимальное для восстановления селена значение pH составляет 8-9, ППВ=-I,5 в (НКЭ); для восстановления теллура pH= 9-II, ППВ=-0,7 в (НКЭ). При величине pH раствора около 9 оба элемента можно определить одновременно на одной и той же полярограмме (см.рисунок).

М.И. Зелянская, И.Е. Быков и др.[2] изучили возможность совместного определения селена и теллура, которая зависит от соотношения их концентраций в растворе. Они показали, что повышенное по сравнению с теллуром содержание селена не мешает определению теллура. Напротив, если содержание теллура больше, чем селена, результаты определения селена оказываются заниженными. Это объясняется тем, что у поверхности капельного электрода ионы образующегося теллурида химически восстанавливают часть ионов селенистой кислоты, диффундирующих к поверхности электрода, до элементарного состояния.

$$SeO_3^{2-} + 2Te^{2-} + 3H_2O = Se + 2Te + 6\ OH^-$$

Обычно в природных объектах, в которых присутствуют селен и теллур, содержание теллура бывает во много раз

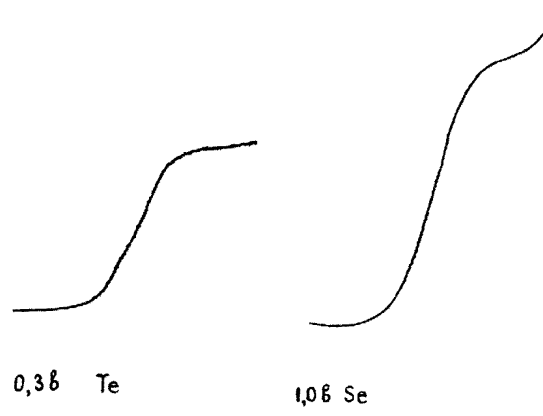

Рис. Волна восстановления теллура IУ и селена IУ в сульфидно-аммиачной среде при величине pH 9. Концентрация - IO мкг/мл

меньше, чем селена: в этих случаях нет необходимости учитывать мешающее влияние теллура. Если же содержания селена и теллура одного порядка или теллура больше, то селен следует определять из отдельной навески измененным И.А. Блюмом и др.[I] методом (см.дополнение).

Полярографическому определению селена и теллура мешают цинк, свинец, железо Ш и многие другие элементы, сопровождающие селен и теллур в минеральном сырье. Кроме того, определению селена мешают ионы нитрата, восстанавливающиеся при потенциале, близком к потенциалу восстановления селена IУ, а также органические вещества, содержащиеся в фильтровальной бумаге и извлекающиеся в сильнокислый раствор. Эти вещества смещают потенциал выделения аммония в положительную сторону[5]. При этом искажается полярограмма селена, так как сокращается длина ее верхней площадки.

Чтобы выделить селен и теллур и отделить их от мешающих элементов, их восстанавливают в солянокислой среде до элементарного состояния: селен - солянокислым гидразином, теллур - хлористым оловом. Осадки элементарных селена и теллура растворяют на фильтре разбавленной серной кислотой, насыщенной бромом[5]. Такой способ растворения исключает помехи при конечном определении селена, вызываемые органическими веществами бумажного фильтра и фильтробумажной массы (при растворении осадка азотной кислотой или хлоратом калия в присутствии соляной кислоты эти вещества могут перейти в раствор). Окисление бромом обеспечивает получение селена и теллура в четырехвалентной форме.

Конечное полярографическое определение элементов производится в сульфатно-аммиачном растворе при величине pH ≈9.

Для удаления растворенного кислорода в раствор добавляют сульфит натрия.

Способ выделения селена и теллура солянокислым гидразином и хлористым оловом имеет тот недостаток, что он не позволяет полностью выделить относительно малые количества селена и теллура (менее 50 мкг) из 200 мл раствора. Поэтому применение метода ограничивается содержанием 0,005% селена и 0,01% теллура, хотя высокая полярографическая чувствительность метода могла бы позволить определение десятитысячных долей процента. При определении содержаний ниже сотых долей процента селена или теллура часто получаются результаты с отрицательной систематической ошибкой, достигающей 10 и более отн. %[1].

Преимуществом полярографического определения селена и теллура по сравнению с колориметрическим является независимость результатов определения от содержания в пробе небольших количеств золота и значительных количеств меди, а также возможность одновременного определения обоих элементов.

Для переведения селена и теллура в раствор навеску обрабатывают азотной и серной кислотами. Этот метод разложения не применим к пробам, содержащим значительные количества сурьмы и олова, так как образующиеся при кислотной обработке метасурьмяная и метаоловянная кислоты захватывают при осаждении до 20% селена или теллура.

Вскрытие пробы может быть затруднено присутствием ртути, образующей с селеном и теллуром очень прочные селениды и теллуриды ртути. С трудом разлагается теллурид золота (в породах, в которых золото находится в рудной форме, а не в виде россыпи).

Метод рекомендуется для определения селена и теллура в сульфидных рудах цветных металлов, а также в некоторых силикатах, в которых селен и теллур находятся в сульфидной части породы, при содержании:

селена - от 0,005 до 5,0%,

теллура - от 0,01 до 5,0%, но не выше содержания селена,

сурьмы и олова - не выше 0,1%,

ртути - 0,1%,

золота - 10 г/т

Таблица I

Допустимые расхождения[3]

Содержание Se или Te, абс.%	Допустимые расхождения, отн. %
0,1 - 1,0	10 - 5
0,01 - 0,1	20 - 10
0,001 - 0,01	50 - 20

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40 x)
2. Кислота серная, разбавленная 1:1, не содержащая селена

x) d - относительная плотность

3. Кислота соляная, d I,I9 и разбавленная I:I9

4. Аммиак, 25%-ный раствор

5. Аммоний сернокислый, насыщенный раствор

6. Натрий сернистокислый (сульфит натрия), кристаллический или безводный

7. Олово хлористое, раствор в разбавленной соляной кислоте. Навеску 50 г кристаллического хлористого олова х.ч. растворяют при слабом нагревании в 500 мл соляной кислоты I:I и доливают водой до I л.

8. Бром

9. Гидразин солянокислый

I0. Кислота серная, разбавленная I:4 и насыщенная бромом. К I00 мл серной кислоты I:4 в колбе с притертой пробкой добавляют I-2 мл брома, перемешивают и оставляют на ночь.

II. Типовые растворы селенистой и теллуристой кислот, содержащие соответственно 0,I мг селена или теллура в I мл. Навеску 0,I000 г селена х.ч. растворяют в конической колбе из жаростойкого стекла в I0 мл азотной кислота d I,40, выпаривают на водяной бане до объема I-2 мл, добавляют I0 мл серной кислоты I:I и нагревают на песчаной бане до появления паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют равный объем воды и снова нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор разбавляют водой, количественно переносят в мерную колбу на I л, доливают водой до метки и перемешивают.

Таким же образом готовят типовой раствор теллуристой кислоты.

I2. Фенолрот (индикатор), 0,I%-ный раствор в 60%-ном растворе спирта.

I3. Фильтробумажная масса.

Ход анализа

Навеску пробы 0,5–3,0 г помещают в жаростойкий высокий стакан емкостью 250–600 мл. Добавляют (под стеклом) 20–30 мл азотной кислоты d I,40 и оставляют на холоду до полного окисления серы (лучше на ночь). В случае неполного окисления серы в холодный раствор добавляют (под стеклом) I–2 мл брома и оставляют на холоду до обесцвечивания желтой окраски раствора.

По окончании реакции окисления серы стекло снимают, смывают водой и упаривают азотнокислый раствор до объема I0–I5 мл. Приливают 25–30 мл серной кислоты I:I и осторожно выпаривают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана смывают водой и снова нагревают до появления паров серной кислоты.

К охлажденному раствору приливают I00 мл горячей воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Добавляют 25–30 мл соляной кислоты d I,I9, перемешивают и отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр с белой лентой), собирая фильтр в коническую колбу емкостью 250–350 мл. Нерастворимый остаток промывают разбавленной I:I9 соляной кислотой и 2–3 раза горячей водой, доведя общий объем раствора до 200 мл.

В раствор добавляют на конце шпателя фильтробумажной массы, I-I,5 г солянокислого гидразина, перемешивают и нагревают до начала разложения гидразина (умеренное кипение, 80-90°С), затем приливают по каплям раствор хлористого олова до обесцвечивания желтой окраски раствора и добавляют избыток 5 мл. Присутствующие в растворе селен и теллур, восстанавливаясь, выпадают в осадок, который перед тем, как осесть, придает раствору красновато-коричневый или черный оттенок. Раствор с осадком оставляют на ночь в теплом месте (на выключенной плитке).

Отстоявшийся осадок отфильтровывают (фильтр с белой лентой), промывают разбавленной I:I9 соляной кислотой (I50-200 мл) и 2-3 раза горячей водой [x].

Воронку с осадком устанавливают над стаканом, в котором был раствор, и растворяют (под тягой) осадок на фильтре в два-три приема серной кислотой, насыщенной бромом (всего I0 мл). После полного растворения осадка (фильтр обесцвечивается) 2-3 раза промывают фильтр водой из промывалки и выпаривают раствор на водяной бане до объема I0 мл.

Раствор охлаждают, добавляют 2 капли фенолрота и осторожно нейтрализуют аммиаком (из капельницы) до перехода окраски раствора из желто-лимонной в малиновую.

---

x) При определении селена из отдельной навески в ход анализа вносят изменения согласно дополнению.

Раствор по мере разогревания охлаждают струей воды из крана.

Нейтрализованный раствор количественно переносят из стакана в мерную колбу на 50 мл, смывая стенки стакана насыщенным раствором сернокислого аммония (25 мл) и 2-3 раза водой по 3-5 мл.

Добавляют 0,2-0,3 г сульфита натрия (безводного), после его растворения доливают водой до метки, перемешивают и не ранее, чем через час после прибавления сульфита натрия, полярографируют x) .

Часть полученного раствора переносят в электролизер и полярографируют в пределах напряжения поляризации от 0,3 до 0,9 в (НКЭ) для определения теллура и от I,0 до I,7 в (НКЭ) для определения селена xx).

Высоту полярографической волны измеряют по методу двух отсчетов или лучше по вычерченной полярограмме.

Содержание определяемых элементов находят по градуировочным графикам, построенным по данным полярографирования серии соответствующих эталонных растворов с заданной концентрацией определяемого элемента.

Для приготовления серии эталонных растворов в 8 калиброванных мерных колб на 50 мл вводят из калиброванной бюретки определенные объемы соответствующего типового раствора, прибавляют указанные в методике реактивы, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают

x) Допускается полярографирование растворов и на другой день.

xx) Если в результате анализа окажется, что содержание теллура больше, чем селена, необходимо определить селен из отдельной навески (см.дополнение).

до метки водой и снова перемешивают.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание селена или теллура в эталоне	
		мг/мл	% (при пересчете на навеску I,000 г)
I.	0,00	0,000	0,000
2.	0,50	0,00I	0,005
3.	I,00	0,002	0,0I0
4.	2,50	0,005	0,025
5.	5,00	0,0I0	0,050
6.	I0,00	0,020	0,I00
7.	25,00[x)]	0,500	0,250
8.	50,00[x)]	0,I00	0,500

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание селена или теллура вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Se или Te} = \frac{X.V}{H.1000} \cdot 100 = \frac{X.V}{H.10} ,$$

где: X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация селена или теллура, мг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы), мл;

H - навеска пробы, г.

x) Отмеренный бюреткой типовой раствор помещают в стакан емкостью 250 мл и упаривают на водяной бане до объема I0 мл. После нейтрализации охлаждают и количественно переносят в мерную колбу на 50 мл.

Дополнение

Ускоренное определение селена в рудах цветных металлов

Навеску пробы I-3 г помещают в жаростойкий стакан емкостью 250-600 мл, осторожно (под стеклом) добавляют 20-30 мл азотной кислоты d I,40 и оставляют на холоду до полного окисления серы (лучше на ночь). В случае неполного окисления серы в холодный раствор добавляют (под стеклом) I-2 г брома и оставляют на холоду до обесцвечивания желтой окраски раствора. По окончании реакции окисления серы стекло снимают, смывают его водой и упаривают азотнокислый раствор до объема 5-6 мл. К остывшему раствору приливают 40-50 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр с белой лентой). Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 250 мл. Нерастворимый остаток промывают на фильтре горячей водой, доводя общий объем раствора до I00 мл. В охлажденный до комнатной температуры фильтрат добавляют на конце шпателя фильтробумажной массы и I-I,5 г солянокислого гидразина. Раствор перемешивают и оставляют на ночь. Отстоявшийся осадок отфильтровывают (фильтр с белой лентой), промывают разбавленной I:I9 соляной кислотой (I50-200 мл) и 2-3 раза горячей водой.

Воронку с осадком устанавливают над стаканом и далее продолжают по основному ходу анализа.

Литература

I. Блюм И.А., Глазкова А.Ф., Сысоева Г.Л. О некоторых аналитических свойствах селена и теллура.Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Вып. 8, 1958.

2. Зелянская М.И., Быков И.Е., Горшкова Л.С.,Петунина Н.И. Полярографическое определение селена, теллура и галлия. Сборник "Методы полярографического анализа минерального сырья". Госгеолтехиздат,1960.

3. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР",1962.

4. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат,1959.

5. Шмакова Н.В.,Сочеванов В.Г. Полярографическое определение селена и теллура в минеральном сырье. Методы определения и анализ редких элементов. Изд. АН СССР, М,1961.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Л.Д.Шалина

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 7.УI.66г.
Заказ № 5I Л8I4I6 Тираж 900 экз.

Москва , Старомонетный пер.,29 - ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5–100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I–2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5–I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru