

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



**Научный совет по аналитическим
методам**

**Химические методы
Инструкция № 160-X**

СЕЛЕН

**Москва
1979**

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-X

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 № 160-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 31 от I.П.78 г.)

Председатель ИСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
химических методов

В.В.Горшков

Ученый секретарь

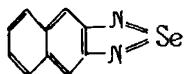
Р.С.Фридман

Инструкция № I60-X рассмотрена в соответствии с приказом Мингос СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 31 от I.П.78 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1978 г.

Экстракционно-флуориметрическое определение селена с 2,3-диаминонафталином^{х/}

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-бензопиазоселенол²⁻⁵:



Реакция проходит в солянокислой среде при оптимальной кислотности $\text{pH}=1$. При большей кислотности реакция замедляется, при меньшей ускоряется окисление реагента, понижается селективность реакции, проходит гидролиз и т.д. При $\text{pH}=1$ 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 поглощения равен 26400. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при длине волны 520 нм. При измерении флуоресценции на ФАС-2 (Анализ-1) применяют первичный светофильтр 366 нм и вторичный № 04, при измерении на флуориметре "Офорт" - первичный светофильтр 365 нм и вторичные Л-4 и ЖС-17.

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., восстанов/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ИЛПРЭ.

становившие 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 (комплексоны и, 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 IV, ванадия V, платины IV, золота III, олова IV, 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 $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$.

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.)
С, I - 0,199	14
0,05- 0,099	13
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	14,8	1,7
0,01	-0,019	12,6	3,2
0,005	-0,0099		
0,002	-0,0049	17,4	3,5
0,001	-0,0019	16,8	4,6
0,0005	-0,00099	28,0	2,9
0,00001	-0,0001	70,0	1,2
0,000001	-0,00001	73,3	1,1

Реактивы и материалы

1. Азотная кислота $d_{1,40}^x$
2. Соляная кислота $d_{1,19}$ и 0,1 н. раствор.
3. Сульфосалициловая кислота, 20%-ный раствор.
4. Фтористоводородная кислота.
5. Хлорная кислота 57%-ная и разбавленная водой 1:100.
6. Винная кислота.
7. Аммиак 25%-ный.
8. 2,3-диаминонафталин, 0,1%-ный раствор в 0,1 н. соляной кислоте.
9. Комплексон III, 10%-ный раствор.
10. Циклогексан перегнанный или н-гексан.
11. Стандартные растворы селена.

Раствор А. Навеску 0,1 г металлического селена, истертого до порошкообразного состояния, помещают в стакан, приливают 10 мл азотной кислоты $d_{1,40}$, 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 1 л, прибавляют 10 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 100 мл, 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 кислоты (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 и 1,40 и продолжают нагревание. После полного разложения навески^{х/} 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 IV в неакционноспособный селен VI. Для восстановления Se VI до Se IV к раствору после выпаривания с хлорной кислотой добавляют 1 мл HCl и 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.

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

К аликвотной части раствора (от 1 до 20 мл, в зависимости от предполагаемого содержания селена) добавляют 0,1 н. раствор соляной кислоты до общего объема раствора 20 мл и устанавливают pH=1 по универсальной индикаторной бумажке, приливая соответственно соляную кислоту или аммиак. Добавляют 2 мл раствора комплекса III^{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 (8-12 проб) измеряют флуоресценцию полученных растворов на флуориметре ФАС-2 (Анализ-1) или любым другим с первичным светофильтром 366 нм и вторичным № 04 (граница скрепления - 530 нм), используя в качестве ковет специальные пробирки с плоским дном, прилагаемые к прибору.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в стакан емкостью 50 или 100 мл помещают 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора В, содержащего 0,1 мкг селена в 1 мл (0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг селена), доливают до 20 мл 0,1 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 0,01 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 комплекса III 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 1 н. раствора соляной кислоты. Раствор нагревают до 50-60°C и титруют 10%-ным раствором комплекса III 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:

$$\% \text{ Se} = \frac{A \cdot B}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

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

В - 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., ВИАС, 1975 г.

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

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

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

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

Синтез 2,3 - диаминафталина

Приложение

Исходными веществами для синтеза 2,3 - диаминафталина служат 2,3 - дигидроксинафталин и 25%-ный раствор аммиака. Реагент синтезируют в стальном автоклаве с вкладышем из фторопласта-4. Объем камеры вкладыша составляет 180 см³. 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 250-260⁰С 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 СаО.

Полученный 2,3 - диаминафталин представляет собой кристаллическое вещество желто-зеленого цвета с температурой плавления 192⁰С (по литературным данным 190-199⁰С). 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 собой 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 и	Зачисленные их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-4ф	№ 116-4ф
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 85-4ф	№ 152-4ф

