

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

К колориметрическому определению селена и теллура в сульфидных рудах

Сообщение II

Ранее одним из авторов была разработана методика ускоренного определения селена и теллура в сульфидных рудах, согласно которой селенистая кислота восстанавливается гидразином в присутствии катализатора монохлорида иода [1]. Ниже излагается еще один вариант ускоренного колориметрического определения селена и теллура.

В преобладающем большинстве случаев содержание теллура в минеральном сырье значительно меньше, чем селена, вследствие чего точность определения теллура обеспечить труднее. В последние годы для фотометрического определения теллура используется реакция образования окрашенного иодидного комплекса теллура $[\text{TeI}_6]^{2-}$, который образуется при сливании растворов соли четырехвалентного теллура, иодида калия и соляной кислоты [2, 3]. Раствор иодидного комплекса теллура имеет два максимума светопоглощения: 285 и 335 мкм. Комплекс устойчив в 0,2—0,4 н. соляной кислоте, в растворе 0,25—0,4 н. по иодистому калию. Определению теллура мешают железо, медь, селен, висмут, серебро, ртуть и свинец. При недостаточной кислотности комплекс может гидролизироваться, в результате чего окраска исчезает. Устойчивость комплекса в значительной степени зависит и от концентрации иодистого калия в растворе. Подчиняемость закону Бугера-Ламберта-Бера наблюдается в интервале концентрации $1,6—1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Метод достаточно прост, отличается чувствительностью, быстротой и был применен для определения теллура в сталях [4] и в сплавах теллур—свинец [5].

Присутствующая в анализируемом растворе селенистая кислота восстанавливается иодистым калием до элементарного селена с выделением свободного иода; поэтому перед колориметрическим определением теллура как селен, так и иод удаляются экстракционной смесью амиловый алкоголь—уксусноэтиловый эфир (3:1).

Вопрос одновременного определения селена и теллура авторами метода [2] не рассматривается. Поскольку селен почти всегда сопровождает теллур и его определение становится необходимостью, разработка методики совместного определения селена и теллура иодидом калия представляет несомненный интерес. С этой целью было проверено, насколько воспроизводим иодидный метод колориметрического определения теллура и насколько количественно проходит процесс

восстановления селенистой кислоты иодидом калия в условиях, благоприятствующих определению теллура. При этом оказалось, что соблюдение указанных авторами условий позволяет обеспечить достаточно хорошую воспроизводимость этого метода определения теллура. Вместе с тем определение селена после экстракции вышеуказанной смесью почти всегда приводило к заниженным результатам. Поэтому для разработки методики совместного определения селена и теллура иодидным методом необходимо было исследовать скорость реакции восстановления селенистой кислоты иодидом калия. Рекомендуемые в литературе [6] условия восстановления селена иодистым калием обеспечивают количественное выделение его при высоких концентрациях кислоты и иодида. Последнее является препятствием в процессе разделения селена и теллура, так как в этих условиях образуется (одновременно с восстановлением селена до элементарного состояния) и иодидный комплекс теллура. При последующем экстрагировании селена указанный комплекс теллура переходит в органический слой. В отличие от иодидного комплекса теллура, теллуристая кислота вышеуказанной смесью органических растворителей не экстрагируется. Поэтому необходимо было установить, при какой кислотности и концентрации иодида наблюдается порог комплексообразования для теллура. Это одновременно укажет на ту область концентрации кислоты и иодида, при которой следовало изучить скорость реакции восстановления селенистой кислоты. Если в этих условиях за сравнительно короткий промежуток времени будет наблюдаться количественное восстановление селена, то последний можно будет определить обычным путем, отделив его фильтрованием, а в фильтрате, создав необходимые для образования иодидного комплекса теллура условия, провести фотометрическое определение последнего.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами теллура, обычно определяемыми колориметрическим методом, а светопоглощение исследуемых растворов измерялось на фотометре типа ФЭК-Н-54 при длине волны 360 мкм. Были исследованы две серии растворов, отличающиеся друг от друга кислотностью: 0,5 н. и 1,0 н. по HCl. Результаты, приведенные в таблице 1, говорят о том, что при концентрации иодида ниже 0,02 н. оптическая плотность как для 0,5 н., так и для 1,0 н. растворов равна нулю. Следовательно, при указанной кислотности и концентрации иодида количества теллура от 0,05 до 6 мг/мл практически окрашенного комплекса не образуют. На основании полученных данных построены кривые 1 и 2 рисунка 1.

В обоих случаях на область образования йодидного комплекса теллура указывают концентрации иодида и теллура, соответствующие точкам, лежащим выше кривой 1 и 2. Все точки, лежащие ниже указанных кривых, соответствуют растворам теллуристой кислоты, где процесс комплексообразования не имел места, вследствие чего ис-

Таблица 1

Оптическая плотность растворов теллуристой кислоты в зависимости от концентрации иодида

Те мкг/мл	0,05	0,1	0,2	0,6	1	4	5	6
концентрация соляной кислоты								
$[\text{I}^-]$, н/л	0,5 н	1 н	0,5 н	1 н	0,5 н	1 н	0,5 н	1 н
0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
0,015	0	0	0	0	0	0	0	0
0,02	0	0,01	0	0,015	0	0,02	0,02	0,04
0,025	0	0,01	0			0,02	0,045	0,03
0,03	0	0,01	0,02				0,01	0,03
0,05	0,01						0,07	0,04
								0,085

следуемый раствор не поглощал света. Таким образом, определились те значения концентрации иодида (0,01 н.) и кислотности (0,5—1,0 н.), при которых необходимо было исследовать скорость реакции восстановления

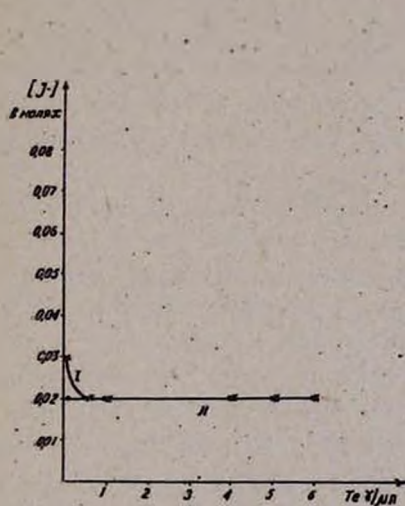


Рис. 1. Минимальная концентрация иодида, необходимая для комплексобразования.

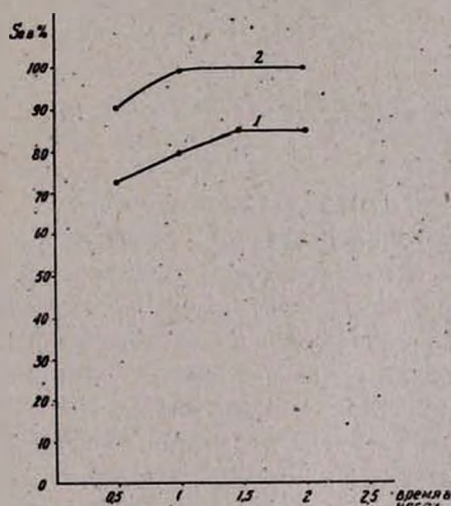


Рис. 2. Скорость восстановления селенистой кислоты иодистым калием (0,01 н.): 1. в 0,5 н. растворе HCl; 2. в 1 н. растворе HCl (взято селена 0,1—0,5 мг).

селенистой кислоты иодидом. Выделенный в этих условиях элементарный селен отфильтровывался и по растворении определялся согласно известной прописи [7]. Полученные результаты приведены в виде кривых 1 и 2 на рисунке 2.

Из приведенных данных следует, что количественное восстановление селена 0,01 н. раствором иодида происходит через 1 час в 1 н. и через 1,5 часа в 0,5 н. растворе соляной кислоты.

Повышение температуры не ускоряет реакцию. Опыты проводились также и в присутствии теллура. После выделения селена и

Таблица 2

Определение селена и теллура в искусственных смесях

№№	Взято в мг		Получено в мг		Примечания
	Se	Te	Se	Te	
1	0,1	0,2	0,1	0,2	
2	0,2	0,1	0,195	0,105	
3	0,3	0,15	0,295	0,15	
4	0,1	0,3	0,1	0,3	
5	0,2	0,15	0,2	0,15	
6	0,2	0,2	0,2	0,2	
7	0,3	0,3	0,3	0,305	
8	0,2	0,1	0,2	0,1	определение селена и теллура осуществлено после предварительного выделения их суммы коллектором
9	0,3	0,1	0,3	0,105	
10	0,2	0,2	0,195	0,195	
11	0,1	0,15	0,095	0,15	
12	0,1	0,2	0,1	0,2	
13	0,1	0,2	0,1	0,205	
14	0,3	0,15	0,3	0,15	

экстракции образовавшегося при этом иода* теллур определялся в водной фазе в виде его иодидного комплекса (см. таблицу 2, опыты 1—7).

Все вышеизложенное позволило разработать методику совместного определения селена и теллура иодидным методом в искусственных смесях. Определение селена и теллура выполняется за сравнительно короткий срок (3—4 часа) с применением значительно более чувствительной реакции при фотометрировании теллура. Разработанная методика была проверена на искусственных смесях, содержащих различные количества селена, теллура и элементов, обычно встречающихся в сульфидных рудах. Для предварительного отделения от последних суммы селена и теллура соосаждалась с коллектором (мышьяком) [8].

После растворения выделенной суммы в азотной кислоте и последующей за этим денитрации полученного раствора серной кислотой определение селена и теллура проводилось по вышеописанной методике. Результаты оказались вполне удовлетворительными (табл. 2, опыты 8—14). Аналогичным образом были проанализированы образцы сульфидных руд (табл. 3).

Ход определения. Навеску руды 0,5—1 г выдерживают несколько часов в присутствии 25—30 мл азотной кислоты (уд. вес=1,4). Разложение проводят на водяной бане, упаривают до объема в 5—10 мл,

* Для удаления иода достаточна однократная экстракция его смесью изоамиловый спирт—уксусноэтиловый эфир (3:1).

приливают 10 мл (1:1) серной кислоты и упаривание продолжают до появления паров серного ангидрида. По охлаждении приливают 25—30 мл горячей воды, отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают 2—3 раза горячей водой до объема 50 мл. Затем добавляют 50 мл соляной кислоты ($d=1,17$), 1 мл раствора мышьяковистой кислоты (1 мг/1 мл), 0,1 г сульфата меди, немного фильтробумажной массы, нагревают до 80—90° и восстанавливают полученный раствор, добавляя малыми порциями гипофосфит натрия до восстановления железа (III) и дают еще 1—2 г избытка. Нагревают до кипения, кипятят 10 минут, оставляют на 2—3 часа или до следующего дня. Осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз горячей 3%-ной соляной кислотой, 3—4 раза водой и растворяют на фильтре в 5—8 мл азотной кислоты в присутствии 3—4 капель соляной. Фильтр промывают горячей водой, приливают 2—4 мл серной кислоты (1:1), упаривают до появления паров SO_3 и, прилив 15 мл воды, нейтрализуют* гидроокисью аммония по лакмусовой бумаге. К раствору, объем которого не должен превышать 40 мл, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл 0,1 н. иодистого калия, и образовавшийся осадок отфильтровывают через час, промывая его 2 раза маленькими порциями горячей воды. Фильтрат нейтрализуют гидроокисью аммония, а выделившийся в процессе восстановления селена иод экстрагируют смесью изоамиловый алкоголь—уксусноэтиловый эфир (3:1). Водный раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуют 2 н. соляной кислотой, приливают 10 мл ее избытка, 20 мл иодистого калия и доводят до метки водой. Светопоглощение теллуrowого комплекса измеряют через 10 минут** на фотометре типа ФЭК-Н-54 при длине волны в 360 мкм. Осадок селена растворяют на фильтре в 7 мл соляной кислоты (в присутствии 3 капель азотной), промывают фильтр горячей водой (7 мл), охлаждают, добавляют две капли 2%-ного раствора сульфата меди, 2 мл 1%-ного раствора желатины и 2 мл 10%-ного раствора хлористого олова. Объем полученного раствора доводят до метки водой и через 15 минут измеряют светопоглощение на фотометре Пульфриха при длине волны в 465 мкм.

Таблица 3

Результаты определения селена и теллура в сульфидных рудах

Обычный метод		Иодидный метод	
Se в %	Te в %	Se в %	Te в %
0,0050	0,0030	0,0050	0,0035
0,0115	0,0070	0,0110	0,0065
0,0135	0,0080	0,0140	0,0070
0,0140	0,0070	0,0135	0,0075
0,0140	0,0080	0,0135	0,0075
0,0080	0,0600	0,0090	0,0055

* Следует избегать избытка аммиака.

** В затемненном помещении, во избежание окисления иодистого калия.

В ы в о д ы

При фотометрическом определении теллура в виде его иодидного комплекса предварительное восстановление и отделение селена иоди-дом полностью не происходит. Для совместного определения селена и теллура иодидным методом следует отделить селен в условиях, при которых комплексобразование для теллура еще не имеет места. По-этому найдена область концентрации иодида (0,02 н.) и соляной ки-слоты (0,5—1,0 н.), которая является порогом комплексобразования для теллура (при концентрациях теллура 0,05—6 мкг/мл). Одновре-менно показано, что в 0,01 н. растворе иодида восстановление селени-стой кислоты (0,1—0,5 мг) в 1,0 н. растворе соляной кислоты коли-чественно заканчивается за 1 час.

На основании полученных данных предложен новый вариант фо-тометрического определения селена и теллура, в ходе которого сна-чала восстанавливается селенистая кислота (0,01 н. иодидом калия). Теллур при взятой концентрации иодида не образует комплекса. После отделения селена создаются условия для фотометрического опре-деления теллура в виде его иодидного комплекса. Основные преимущ-ества метода: быстрота, хорошая воспроизводимость и повышение точности при определении теллура.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 3 IX 1962

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առստամյան

ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՇՈՒՐՋԸ

Հաղորդում II

Ա մ փ ո փ ու մ

Տելուրի ֆոտոմետրիկ որոշման ժամանակ (լողիդալին կոմպլեքսի ձե-վով), սելենի նախնական վերականգնումը և բաժանումը լողիդով լրիվ չի կատարվում: Յողիդալին եղանակով սելենի և տելուրի համատեղ որոշման հա-մար անհրաժեշտ է անջատել սելենը ալկալիսի պալմաններում, որոնց դեպքում տելուրը կոմպլեքս չի առաջացնում: Հաստատված է լողիդի (0,02 մոլ) և աղա-թթվի (0,5—1,0 ն.) կոնցենտրացիաների մարզը, որը հանդիսանում է տե-լուրի համար կոմպլեքսագոյացման շեմը (տելուրի (0,05—6 միկրոգր/մլ կոնցենտրացիաների դեպքում): Միաժամանակ ցույց է տրված, որ լողիդի 0,01 մոլ լուծույթում սելենալին թթվի (0,1—0,5 մգ) վերականգնումը 1,0 ն. աղաթթվի լուծույթում քանակապես ավարտվում է 1 ժամում: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է սելենի և տելուրի ֆոտոմետրիկ որոշ-ման նոր վարիանտ, որի ընթացքում սկզբում վերականգնվում է սելենալին թթուն (0,01 ն. կալիումի լողիդով): Տելուրը լողիդի վերցրած կոնցենտրա-ցիայի դեպքում կոմպլեքս չի առաջացնում: Սելենի անջատումից հետո

ստեղծվում են պարմաններ տեղերի ֆոսֆորատիկ որոշման համար՝ լողիղա-
յին կոմպլեքսի ձևով:

Մեթոդի հիմնական առավելություններն են՝ արագությունը, լավ վերար-
առարկիչությունը և ճշտության բարձրացումը տեղերի որոշման ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Т. Т. Авакян, Зав. лаб. 27, 967 (1961).
2. R. A. Johnson, F. P. Kwan, Analyt. Chemistry 23, 651 (1951).
3. K. Geierberger, A. Durst, Z. f. analyt. Chem. 135, 11 (1952).
4. В. И. Мурашева, ЖАХ 17, 80 (1962).
5. E. G. Brown, Analyst 79, 50 (1954).
6. С. Т. Волков, Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Москва, Гостеолиздат, 1945.
7. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. Л. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций Министерства геологии и охраны недр СССР и ВИМС. Бюллетень № 8, 184 (1958).
8. А. И. Иванкова, И. А. Блюм, Зав. лаб. 27, 371 (1961).