

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

**Определение селена, теллура и золота  
в золотосодержащих электролитных шламах**

Применяемые методы разделения и определения селена и теллура основаны на восстановлении их до элементарного состояния. Из сопутствующих металлов мешают наиболее электроположительные — вследствие их восстановления до элементарного состояния или образования соответствующих селенидов или теллуридов. Чаще всего приходится считаться с присутствием золота, а поэтому оно обычно предварительно отделяется с помощью щавелевой кислоты, гидрохинона, перекиси водорода и др. восстановителей. Перечисленные методы длительны и кропотливы. Значительно быстрее можно провести указанное разделение применением меркаптобензотиазола [1]. Однако не всегда удается обеспечить хорошую воспроизводимость этого метода, так как повышение температуры раствора, содержания в нем соляной кислоты и, особенно, избытка реагента могут привести к частичному осаждению селена. Вместе с тем метод служит лишь для отделения золота от селена и теллура. Определение золота проводится из отдельной навески.

Учитывая изложенное, мы задались целью разработать методику определения селена, теллура и золота при совместном их присутствии, которая позволила бы не только сравнительно легко и просто отделить золото от селена и теллура, но и определить его. Для предварительного восстановления и отделения золота и селена от теллура нами был избран солянокислый гидразин. В присутствии небольших количеств азотной кислоты и соли трехвалентного железа создается возможность отделить указанным реактивом селен от теллура [2, 3].

В описанных авторами условиях реакция протекает медленно и выделившийся элементарный селен фильтруют лишь на следующий день. С другой стороны, присутствующее в шламе золото выделяется вместе с селеном. Поэтому возникла необходимость исследования и соответственно установления оптимальных условий: 1) быстрого и полного выделения селена (вместе с золотом) и его количественного отделения от теллура и 2) разделения и определения селена и золота.

## Экспериментальная часть

Опыты проводились с различными количествами селена, теллура и золота как в азотнокислой, так и в солянокислой среде. Конечное определение селена и теллура осуществлялось колориметрически, в случае малых количеств, а при больших количествах йодометрически. Результаты определения золота в шламах контролировались пробирным методом.

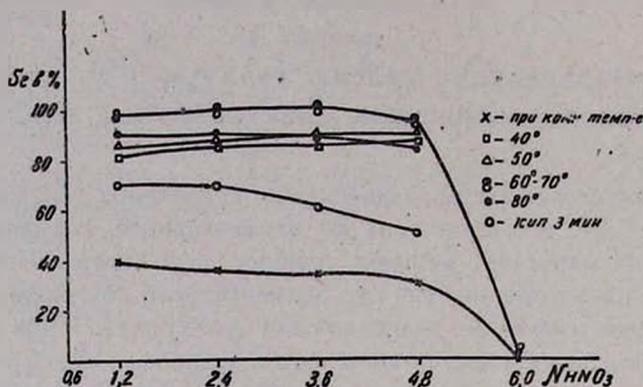


Рис. 1. Влияние температуры на скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином (продолжительность процесса восстановления 2 часа, 0,2 мг Se).

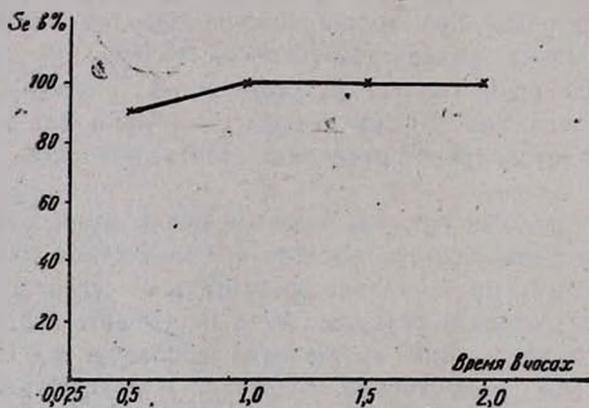
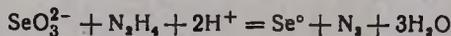


Рис. 2. Влияние времени на восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином (0,2 мг Se). 1,2 н. HNO<sub>3</sub>, t 60—70°.

Скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином и условия количественного отделения селена от теллура. Для установления оптимальных условий восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином была поставлена серия опытов (см. рис. 1 и 2) по исследованию влияния кислотности среды, температуры и времени на количественный ход реакции:



Полученные данные позволяют избрать для количественного восстановления и выделения селена следующие оптимальные условия: температура 60—70° и 1,2—3,5 н. концентрация азотной кислоты. Из данных видно также, что в указанных условиях процесс восстановления селена полностью завершается через час. Следовательно, фильтрование выделяющегося осадка возможно через 1 час после смешения реагирующих веществ, что в равной мере распространяется и на сравнительно большие количества селена (7,0—70,60 мг).

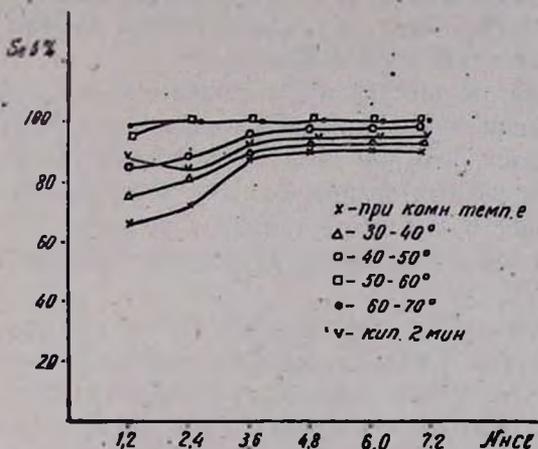


Рис. 3. Влияние температуры на скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином (продолжительность процесса восстановления 2 часа, 0,2 мг Se).

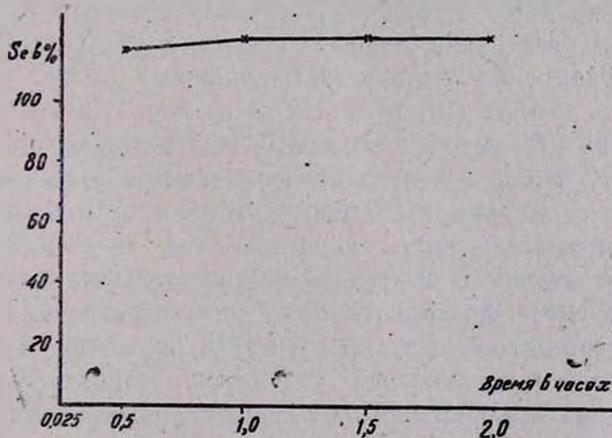


Рис. 4. Влияние времени на восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином (0,2 мг Se). 1,2 н. HCl, t 60°.

Графики на рисунках 3 и 4 отражают результаты аналогичных опытов в солянокислой среде.

Количественные результаты в солянокислой среде получаются по истечении 1 часа при кислотности 1,2—7,0 н. по соляной кислоте и

температуре 50—70°. Опыты со значительно большими количествами селена (7,0—70,0 мг) показали, что в солянокислой среде, даже при содержании в ней ограниченного количества азотной кислоты (1—2 мл на 100 мл раствора), процесс восстановления и количественного выделения селена завершается через 15—20 минут.

Интервал оптимальной кислотности в солянокислой среде в отличие от азотнокислой значительно шире. Это легко объяснить окислением самого гидразина в растворах азотной кислоты высоких концентраций, вследствие чего при концентрации азотной кислоты выше 3,5 н. селен полностью не осаждается.

Далее было осуществлено восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином при одновременном присутствии теллуристой кислоты. Оказалось, что при низкой кислотности (менее 2 н. по азотной или соляной кислоте) одновременное восстановление теллуристой кислоты имеет место лишь при температуре выше 70°. С повышением кислотности (до 2,4 н.) совместное осаждение наблюдается и при низких температурах.

С целью дальнейшего применения метода для определения селена и теллура в шламах опыты с воспроизводимыми результатами были повторены со сравнительно большими количествами селена и теллура.

*Отделение золота от селена и его экстракционно-фотометрическое определение.* Гидразин количественно осаждает золото из слабо солянокислых растворов [4]. Опыты с различными количествами золота, селена и теллура показали, что при восстановлении этой смеси солянокислым гидразином в 1 н.  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$  при 60° золото количественно осаждается с селеном, а теллур полностью проходит в фильтрат. Для разделения селена и золота в качестве наиболее подходящего варианта был избран экстракционный метод.

Известно, что Au (III) извлекается из 6 н.  $\text{HCl}$  этиловым эфиром на 95% [5] и из 10%-ного раствора  $\text{HCl}$  этилацетатом на 100% [6]. Известно также, что при экстрагировании золота этиловым эфиром из 6 н. раствора  $\text{HCl}$  селен полностью остается в водной фазе [7].

Предварительные опыты показали, что Au (III) количественно отделяется от селена 1—2-кратной экстракцией этиловым эфиром из 6 н. раствора  $\text{HCl}$ . Непосредственное фотометрирование полученного эфирного экстракта, содержащего Au (III), позволило бы разработать экстракционно-фотометрический метод определения золота. С этой целью была изучена кривая светопоглощения раствора Au (III) в 6 н.  $\text{HCl}$ .

У приведенной на рис. 5 кривой светопоглощения наблюдаются два максимума в УФ области спектра (в области 225—230 и 315—325 мкм). Коэффициент молярного светопоглощения, рассчитанный по максимуму при 315 мкм, равен  $1,5 \cdot 10^4$ . Подчиняемость закону Бера наблюдается в широком диапазоне концентрации золота (0,8—320 мкг/мл). Значительно большие количества Au (III) можно фотометрировать и в видимой области спектра (420—430 мкм). Был про-

верен также и процент извлечения Au (III) из 6 н. раствора HCl и рассчитан коэффициент распределения хлорида Au (III) между 6 н. раствором HCl и этиловым эфиром. Он оказался равным  $K = 1/50$ .

На основании изложенного оказалось возможным разработать методику определения селена, теллура и золота в искусственных смесях, содержащих различные количества этих элементов.

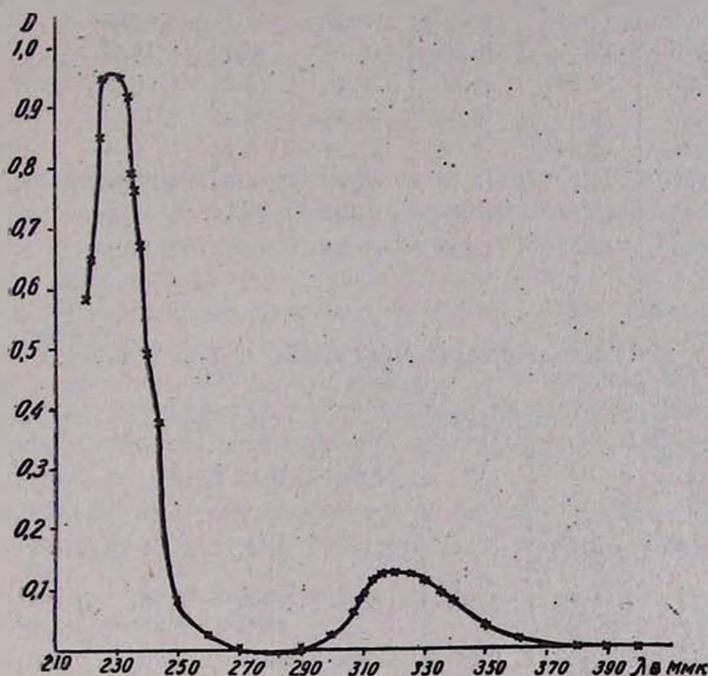


Рис. 5. Кривая светопоглощения Au (III) в эфире. 100 мкг Au в 25 мл,  $l = 10$  мм.

Сущность методики заключается в следующем: селен и золото отделяют от теллура солянокислым гидразином. Теллур в фильтрате осаждают смесью солянокислого гидразина и  $\text{SnCl}_2$ , а затем определяют йодометрическим методом. Осадок селена и золота переводят в раствор. Золото отделяют от селена экстракцией эфиром из 6 н. раствора HCl и определяют его, фотометрируя эфирный слой. В водной фазе йодметрически определяют селен. Полученные результаты сведены в таблицах 1 и 2.

*Ход анализа золотосодержащего шлама на селен и теллур.* Навеску шлама (или кека) в 0,5—1,0 г разлагают 30—40 мл соляной кислоты (2:1), добавив 1—2 мл азотной кислоты. После кипячения раствора в течении 5—10 минут охлаждают и отфильтровывают нерастворимый остаток, разбавляют водой до 150 мл (1,2 н. по HCl), нагревают до 60° и добавляют 15 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина. Через 15—20 минут осадок элементарного селена и золота отфильтровывают, промывают 3—4 раза водой, растворяют в

Таблица 1

Определение селена, теллура и золота в искусственных смесях

Взято в мг			Найдено в мг			Среды
Se	Te	Au	Se	Te	Au	
15,14	1,54	3,99	15,14	1,49	3,93	HNO <sub>3</sub>
60,56	12,81	13,30	60,52	12,75	13,30	HNO <sub>3</sub>
68,13	12,61	19,95	68,09	12,80	19,95	HNO <sub>3</sub>
30,28	3,84	6,65	30,24	3,84	6,59	HCl
45,42	6,40	10,64	45,38	6,40	10,69	HCl
30,28	3,84	6,65	30,28	3,84	6,60	HCl
60,56	8,97	15,96	60,49	8,94	16,02	HCl
68,13	12,81	19,95	68,07	12,80	19,88	HCl
60,56	12,81	13,90	60,49	12,75	13,24	HCl

Таблица 2

Результаты определения селена, теллура и золота в шлаках и кеках

№ пп	Содержание* в %			Найдено в %		
	Se	Te	Au	Se	Te	Au
4КО	3,34	3,12	1,127	3,29	3,21	1,098
				3,37	3,14	1,130
8	3,72	1,34	1,416	3,69	1,27	1,428
				3,77	1,31	1,413
7	2,95	0,94	1,548	2,99	0,89	1,560
				2,95	0,91	1,533
3	10,17	1,49	0,924	10,15	1,55	0,931
				10,15	1,46	0,931

\* Se и Te определялись иодометрически, а золото—пробирным методом. Достоверность полученных результатов проверялась и методом добавок.

30 мл соляной кислоты с добавлением 5—6 капель азотной кислоты, переводят в делительную воронку и доводят объем водой до 50 мл (6 н. по HCl). Затем дважды экстрагируют золото 10 мл этилового эфира, предварительно насыщенного 6 н. соляной кислотой. Эфирный экстракт собирают в 25 мл мерной колбе, доливают эфиром до метки и фотометрируют при длине волны 315—320\* мкм. Водную фазу переводят в 250 мл колбу, удаляют на водяной бане растворенный в ней эфир, добавляют 3—4 г мочевины, нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и, прибавив 10 мл 20%-ного раствора йодистого калия, оставляют в темноте 3—5 минут. Затем выделив-

\* В качестве „холостого“ применяют эфир, предварительно насыщенный 6 н. соляной кислотой.

шийся иод титруют раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом. В фильтрате после отделения селена и золота осаждают теллур, приливая к раствору 30 мл 10%-ного раствора двуххлористого олова и 10 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина. Раствор кипятят 3 минуты, затем охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают горячей разбавленной HCl (1:19), затем водой, растворяют в 10 мл соляной кислоты, содержащей 5—6 капель азотной, доводят объем водой до 100 мл, добавляют 3—4 г мочевины, кипятят 3 минуты, охлаждают и определяют теллур, как обычно, иодометрически.

### В ы в о д ы

1. Исследован процесс восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub> или HCl, температуры и продолжительности процесса и найдены оптимальные условия, приводящие к количественным результатам.

2. При одновременном присутствии золота (III) последнее количественно восстанавливается и осаждается вместе с селеном.

3. Для отделения золота от селена и дальнейшего его определения разработан экстракционно-фотометрический метод, основанный на извлечении золота этиловым эфиром из 6 н. по HCl раствора и фотометрировании его при 315—320 мик.

4. Разработан быстрый и простой по принципу метод определения селена, теллура и золота в электролитных шламах и кеках.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 16 VII 1964

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առսեամյան

## ՍԵԼԵՆԻ, ԹԵԼՈՒՐԻ ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՈՍԿԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԱՅԻՆ ՇԼԱՄՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է աղաթթվային հիդրազինով սելենային թթվի վերականգնման ընթացքը կախված HNO<sub>3</sub>-ի կամ HCl-ի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և վերականգնման անոդուլթյունից, և գտնված են օպտիմալ այն պայմանները, որոնք հանգեցնում են քանակական արդյունքների: Սելենի հետ ոսկու (III) համատեղ ներկայութան դեպքում վերջինս քանակապես վերականգնվում է և նստում է սելենի հետ միասին:

Ոսկին սելենից բաժանելու և նրա հետագա որոշման համար մշակված է էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ մեթոդ, որը հիմնված է 6 ն. (ըստ HCl-ի) լուծույթից ոսկին եթերով անջատելու և եթերային էքստրակտը 315—320 մմկ-ի մարզում ֆոտոմետրելու վրա:

Մշակված է էլեկտրոլիտային շլամներում և կեկերում սելենի, թելուրի և ոսկու որոշման արագ և սկզբունքով պարզ մեթոդ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Полукаров, Зав. лаб. 25. 905 (1959).
2. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. Л. Сысова, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, Бюллетень 8 (184). Всесоюзного института минерального сырья. Москва, 1958.
3. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат Москва, 1961. 13.
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, Цвет. металлы 1931, 1.
5. F. Myllus, C. Huttner, Ver. 44, 1315 (1911).
6. V. Lenher, C. H. Kao, J. Phys. Chem. 30, 126 (1926); Дж. Моррисон, Г. Фрайзер, Экстракция в аналитической химии. ГНТИХЛ, Ленинград, 1960.
7. И. П. Алимарин, В. И. Полянский, ЖАХ 8, 266 (1953).