

Г. Ф. ПИНАЕВ, И. П. НАРКЕВИЧ
С. А. ЛАНГЕРЧАН, И. К. КАЛМАНОВИЧ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ПРОДУКТАХ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Из существующих методов определения селена и его соединений известны следующие: объемные [1—3], полярографические [4,5], хроматографические [6,7], спектрофотометрические [7—17].

В настоящее время широко распространено определение селена с помощью фотометрических и экстракционно-фотометрических методов с применением неорганических и особенно органических реагентов. Из органических реагентов на селен известны следующие: этоксиценилендиамин [8], 2,3-диаминафталин [9], 3,3'-диаминобензидин (ДАБ) [10]. Последний применяется наиболее часто [11—16]. Вместе с тем ДАБ как реагент на селен обладает рядом существенных недостатков, самый существенный из которых — невозможность применения в растворах, содержащих сульфаты.

В. И. Мурашова и С. Г. Сушкова [17] предложили метод определения селена с 1,4-дифенилтиосемикарбазидом (ДФТСК). Как показано авторами, при взаимодействии селенистой кислоты с ДФТСК образуется комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет, которое хорошо экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом.

По сравнению с другими реагентами ДФТСК обладает следующими преимуществами: комплекс ДФТСК с селеном относительно устойчив, образуется достаточно быстро (10—15 мин), присутствие значительных количеств теллура, многих катионов (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} и др.) не мешает определению; реактив легко может быть синтезирован и не разлагается при хранении.

Этот реактив был применен В. И. Мурашовой и С. Г. Сушковой [17] для определения небольших количеств селена в природных сульфидных рудах. В процессе анализа сульфидного сырья для растворения пробы использовалась смесь HNO_3 и H_2SO_4 .

В предварительных экспериментах нами было установлено, что предложенная смесь [17] не обеспечивает полного растворения проб огарков сернокислотного производства, хотя добавление соляной кислоты в определенных количествах к кислотным смесям, содержащим H_2SO_4 , HNO_3 , значительно увеличивает скорость и полноту разложения пробы. Это позволило применить для разложения проб колчедана и огарка кислотные смеси «а» и «б», содержащие соляную кислоту: смесь «а» — 50 мл HCl ($d=1,19$), 15 мл H_2SO_4 ($d=1,8$), 35 мл H_2O (для растворения огарков) и смесь «б» — 50 мл HCl ($d=1,19$), 15 мл HNO_3 ($d=1,4$), 35 мл H_2O (для растворения проб серного колчедана). С помощью этих смесей достигается полное и быстрое разложение проб (30—40 мин). Разложение проб следует вести с обратным холодильником во избежание потерь селена. Поскольку огарки обычно содержат неразложившийся колчедан, то для его окисления в ходе разложения необходимо добавлять к смеси «а» перекись водорода.

Селен отделяется от мешающих веществ путем осаждения в виде элементарного селена с применением 50%-ного раствора SnCl_2 [17].

В литературе отсутствуют сведения о полноте осаждения селена с помощью SnCl_2 при малых его количествах (10—100 μ Se во всей пробе). Нами были поставлены опыты по проверке полноты осаждения малых количеств селена без коллектора и с применением коллектора (теллура). Последний вводился в виде раствора теллурата калия из расчета 0,5 мг теллура на каждую пробу. Полнота осаждения селена проверялась по следующей методике: заданное количество селена вводилось в виде типового раствора H_2SeO_3 , приготовленного из дважды возгонной реактивной двуокиси селена (в некоторых случаях в раствор вводили мешающие ионы); к нему добавлялась фильтробумажная масса (или же в необходимых случаях вводился коллектор), раствор подкислялся соляной кислотой до концентрации 10—12% HCl , нагревался (не доводя до кипения) и в него добавлялись 3—5 мл 50%-ного раствора SnCl_2 . Осажденный селен отфильтровывался, растворялся и определялся количественно, согласно указанной методике [17]. Поскольку в некоторых методиках рекомендовано двукратное осаждение селена с целью более полного отделения его от мешающих примесей, нами были проведены опыты по двукратному осаждению селена из растворов. Методика этих экспериментов отличалась от предыдущей только тем, что к раствору H_2SeO_3 , полученному после однократного осаждения селена и последующего растворения последнего в смеси HCl и HNO_3 , добавлялся SnCl_2 и повторялась операция осаждения и растворения селена, после чего селен определялся калориметрически с ДФТСК.

Результаты опытов по осаждению селена без коллектора приведены в табл. 1, а с коллектором — в табл. 2.

Таблица 1

Опыты по осаждению селена без коллектора

Действие по опыту	Осаждение селена, μ									
	однократное					двукратное				
Взято селена μ	160	160	160	320	33	154	160	308	320	
Определено селена μ	120	119	115	235	17	84	75	200	188	
% от исходного	75,0	74,5	54,5	73,4	44,7	54,5	46,8	66,6	58,7	

Таблица 2

Опыты по определению селена с коллектором (теллуrom) при однократном осаждении

Действие по опыту	Определение селена, μ										
	Взято селена	34	64	84	100	160	160	160	160	252	420
Определено селена	33,7	58,4	83,0	96,4	160	152	156	160	236	432	510
% определения	99,1	91,3	98,9	96,4	100	94	97,5	100	93,8	102,9	102

Как видно из табл. 1, потери малых количеств селена при однократном осаждении без коллектора составляют 25—28% от введенного количества, при двукратном осаждении — до 50%. Вероятно, потери селена при осаждении обусловлены существованием части восстановленного селена в виде тонкодисперсного золя, проходящего через фильтр.

При использовании теллура в качестве коллектора, согласно данным табл. 2, достигается высокая полнота осаждения селена: потери составляют 1—6% от введенного количества.

На основании методик В. И. Мурашовой и С. Г. Сушковой и с учетом полученных нами данных, разработаны и испытаны в заводских условиях методики определения селена в продуктах сернокислотного производства. Для анализа применяется ДФТСК, синтезированный, согласно данным [18], из дифенилтиомочевины и фенилгидразина.

Методики определения селена в продуктах сернокислотного производства.

Исходные растворы:

1) 10^{-2} м раствор 1,4-дифенилтиосемикарбазида (ДФТСК): реактив готовят путем растворения 0,243 г реактива в 100 мл разбавленной 3:1 уксусной кислоты при температуре 40—50°C;

2) раствор теллурата калия, содержащий в 1 мл раствора 1 мг теллура;

3) 50%-ный раствор хлорида олова в 15%-ной соляной кислоте;

4) 0,1 М раствор трилона Б в воде;

5) стандартный раствор H_2SeO_3 , содержащий 0,01 мг селена в 1 мл;

6) мочевины кристаллическая (ч.д.а. или х.ч.);

7) винная кислота кристаллическая;

8) хлороформ;

9) соляная кислота ($d=1,19$) и разбавленная (1:20) и 2Н НСl;

10) раствор аммиака ($d=0,91$);

11) фильтробумажная масса.

Построение калибровочной кривой: в стакан емкостью 200 мл приливается из бюретки 0,1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора селена, содержащего 0,01 мг селена в 1 мл, разбавляется водой до 50 мл, прибавляется 10 мл НСl ($d=1,19$), 5 капель HNO_3 ($d=1,4$). Добавляется 4 г мочевины, 0,1—0,2 г винной кислоты, 4 мл 0,1 М раствора трилона Б и 1 капля фенолфталеина, нейтрализуется раствором аммиака до появления розовой окраски. Избыток гидроокиси аммония нейтрализуется 2Н раствором НСl и устанавливается рН раствора 1,2—1,4 по рН-метру. После этого к раствору добавляется 0,5 мл раствора ДФТСК. Раствор стоит 15—20 мин, затем переводится в делительную воронку, куда предварительно вводится 4 мл хлороформа. Окрашенный комплекс экстрагируется в течение 2 мин при энергичном встряхивании. После разделения фаз нижний слой сливается в сухую пробирку и измеряется оптическая плотность экстракта на ФЭК-11-57 со светофильтром №2 или ФЭК-М со светофильтром № 3 в кювете 5 мм или на спектрофотометре СФ-4А при $\lambda=420$ нм.

Определение селена в колчедане и огарках сернокислотного производства: навеска 3—5 г огарка или колчедана, содержащая 10—50 μ селена, растворяется в кислотной смеси: 50 мл НСl ($d=1,19$) + 15 мл H_2SO_4 ($d=1,8$) и 35 мл H_2O для огарка и 50 мл НСl ($d=1,19$) + 15 мл HNO_3 ($d=1,4$) + 35 мл H_2O для колчедана.

Разложение пробы осуществляется в конической колбе емкостью 0,5—0,75 л, снабженной шариковым обратным холодильником, при подогреве на электроплитке в течение 30—40 мин. Во время разложения сгарка через обратный холодильник приливается перекись водорода (30%) по 1—2 мл через 10—15 мин. После разложения пробы фильтруется горячий раствор. Остаток на фильтре промывается 2—3 раза горячей водой. Фильтрат с промывными водами нагревается до кипения, к нему добавляется фильтробумажная масса, приливается 0,5 мл раст-

вора теллурата калия и осаждается сумма селена и теллура 50%-ным раствором хлорида олова. Сначала он приливается до осветления раствора, а затем избыток 2—3 мл. Раствор нагревается на водяной бане в течение 3—5 мин до почернения осадка, который указывает на полное восстановление селена и теллура. Если раствор не темнеет, его нужно еще немножко подкислить и прилить 2—3 мл 50%-ного раствора хлорида олова. Затем раствор с осадком охлаждается, фильтруется через фильтр «белая лента» и промывается несколько раз горячим раствором соляной кислоты (1:20). Осадок с фильтром переносится в колбу, в которой велось осаждение, и обрабатывается 10 мл HCl ($d=1,19$) с добавлением 5 капель HNO₃ ($d=1,4$) при осторожном нагревании и тщательном растирании фильтра стеклянной палочкой до полного растворения осадка. К полученной бумажной пульпе приливается 25 мл H₂O и она фильтруется через стеклянный фильтр № 1 или 2. Бумажная масса на фильтре промывается горячей HCl (1:20). Объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 100 мл. Если после этих операций раствор бесцветный, то второго осаждения не требуется, если же раствор желтого цвета, то осаждение нужно повторить.

К полученному раствору добавляется 4 г мочевины, 0,2 г винной кислоты, 4 мл 0,1 М раствора трилона Б, далее анализ ведется как при снятии калибровочной прямой.

Анализ сточных вод. 1000 мл сточной воды упаривается на водяной бане до объема 100—150 мл, после чего остаток фильтруется, а осадок на фильтре обрабатывается горячей смесью кислот: 10 мл HCl ($d=1,19$) + 5 капель HNO₃ ($d=1,4$). После стекания фильтр промывается горячей водой. Фильтрат и промывные воды собираются в один стакан емкостью 300 мл, туда приливается 50 мл HCl ($d=1,19$) и вводится 0,5 мг теллура в виде раствора, прибавляется фильтробумажная масса, и далее анализ ведется как при анализе огарков и колчедана. Содержание селена находят по следующей формуле:

$$\text{Se} = \frac{d \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где d — количество селена, найденное по калибровочной кривой, мг;
 V — объем воды, взятой на анализ, мл.

Анализ обжиговых газов. Для анализа отбираются 100 л газа, согласно [2], содержимое заборной трубки смывается водой в стакан емкостью 200 мл, кроме того, внутренние стенки протираются кусочками влажной ваты. При пользовании брызгоуловителем в этот же стакан смывается его содержимое. Промывные воды и вата фильтруются под вакуумом через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 4, на которой помещен слой асбестового волокна, смоченный водой и уплотненный стеклянной палочкой. Нагревается смесь кислот: 10 мл HCl ($d=1,19$) и 5 капель HNO₃ ($d=1,4$). Она выливается на фильтр. Содержимое фильтра перемешивается стеклянной палочкой и стоит до побеления ваты. По растворении селена колба присоединяется к вакууму и отсасывается кислота. Ватные тампоны, находящиеся в гофрированной трубке, извлекаются и обрабатываются горячей смесью кислот: 50 мл HCl ($d=1,19$) + 25 капель HNO₃ ($d=1,4$). Содержимое стакана переносится на этот же фильтр, и кислота отсасывается при помощи вакуума. Фильтр промывается 1—2 раза разбавленной (1:20) HCl, а затем дистиллированной водой. Общий объем фильтрата — 450 мл. Раствор переносится в колбу на 500 мл, объем доводится до метки и на

анализ отбирается 15—20 мл раствора. После этого анализ ведется как при снятии калибровочной кривой, только с той разницей, что 10 мл HCl и 5 капель HNO₃ не вводятся, так как они уже введены в ходе анализа.

Количество селена рассчитывается по формуле

$$\text{Se} = \frac{d \cdot 500 \cdot 1000}{V \cdot C} \text{ мг/м}^3,$$

где d — количество селена, найденное по калибровочной кривой, мг;
 C — объем газа, приведенного к нормальным условиям, взятого на анализ, л;

V — аликвотная часть раствора, мл.

Анализ продукционной серной кислоты. Анализируемая кислота тщательно перемешивается и отбирается проба около 60 г с точностью 0,1 г. Навеска помещается в стакан емкостью 200 мл, затем разбавляется водой (1:2). В стакан добавляется 0,5 мг теллура в виде раствора и фильтробумажная масса, смесь нагревается до 80°C и осаждается сумма селена и теллура 50%-ным раствором хлорида олова. Далее анализ ведется как при анализе огарков.

Содержание селена вычисляется по формуле

$$\text{Se} = \frac{d \cdot 100}{g \cdot 1000} \%,$$

где d — количество селена, найденное по калибровочной кривой, мг;
 g — навеска кислоты, г.

Проверка методик на заводских объектах. Описанные методики были проведены на Гомельском суперфосфатном заводе применительно к газовой фазе, промывным и продукционным кислотам и сточным водам. При анализе газовой фазы и промывных кислот проведено сравнение с иодометрическим методом анализа. Для сточных вод, а также для продукционной кислоты этого сделать невозможно из-за малого содержания селена в данных объектах. Для них проведены следующие опыты.

В 1000 мл дистиллированной воды вводилось 10, 20, 30, 40 μ селена, затем смесь упаривалась на водяной бане и проделывались все операции, что и при анализе сточных вод. Данные этих опытов представлены в табл. 3. Как видно, среднеквадратическая относительная погрешность

Таблица 3

Результаты определения малых количеств селена, введенных в х. ч. серную кислоту, и определение его в объеме 1 л воды

Определение в серной кислоте			Определение в 1 л воды		
введено (γ)	определено (γ)	относительная погрешность, %	введено (γ)	определено (γ)	относительная погрешность, %
30	26	-13,4	10	11,5	15
50	50	0	20	15,0	25
50	50	0	30	32,6	6
60	64	+6,8	40	36,0	19
70	74	+5,7			
100	90	-10			

определения равна 17,6%, что можно признать вполне удовлетворительным.

В 50 мл химически чистой H_2SO_4 вводилось 30, 50, 60, 70, 100 γ селена и проводились все операции, что и при анализе продукционной H_2SO_4 . Данные этих опытов представлены в табл. 3.

При анализе газовой фазы и промывных кислот калориметрическим и иодометрическим методами были получены данные, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные сравнительных анализов промывных кислот и газовой фазы

Промывная кислота		Газовая фаза	
Метод определения			
калориметрический, г/т	иодометрический, г/т	калориметрический, мг/м ³	иодометрический, мг/м ³
275	279	9,75	9,81
200	210	5,6	5,37
245	245	6,02	5,9
60	59	7,1	6,9
50	47	5,35	4,45
—	—	6,3	6,18

Из табл. 3 и 4 видно, что разработанные методики обеспечивают необходимую точность анализа и могут быть рекомендованы в качестве стандартных методик для сернокислотных цехов.

Выводы

1. Исследовано разложение колчедана и огарков, подобраны смеси, в которых достигается быстрое и полное разложение проб.

2. Изучены возможные потери селена при его осаждении. Найдено, что при однократном осаждении селена с применением коллектора (теллура) потери его незначительны.

3. Разработаны методики определения селена в продуктах сернокислотного производства, основанные на экстрагировании и калориметрировании его комплекса с ДФТСК.

4. Данные методики испытания в заводских условиях дали положительные результаты.

Литература

- [1] H. Stamm, M. Goehring. Zanal Chem., 8, 120 (1940). [2] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1965. [3] M. F. Mc. Cullaugh, T. W. Campbell, N. Y. Kri-lanovich. Ind. Eng. Chem. Anal. 18, 638 (1946). [4] М. В. Золотарева. Мат-лы 4-й науч. конф. аспирантов Ростовск. ун-та. Ростов-на-Дону, 1962. [5] Т. М. Житенева, Ю. В. Румянцева. Тр. Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР, 41, 155—157 (1962). [6] Бунски Кагану. Japan analyst., 14, 12 (1965). [7] В. И. Плотников. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. М., 1959. [8] Hursberg. Век., 22, 2895 (1888). [9] Т. Л. Белопольская. Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геолог. ин-та, 117, 85 (1967). [10] S. O. Aparker. Harkey Analust., 87, 558 (1962). [11] А. И. Иванкова, И. А. Блом. Зав. лаб., 27, 371 (1961). [12] Ф. В. Зайковский. Бюлл. науч.-техн. инф. Мин-ва геологии и охраны недр СССР, 6, 23, 172 (1959). [13] M. Etss, P. Giesecke. Engng ang. mimigng Z, 160, 102 (1959). [14] Z. Lube, Analyt. Syem., 31, 572 (1959). [15] Morern. Chim. Analyst ut., 5, 125 (1955). [16] С. Д. Вурьев. Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геолог. ин-та, 19, 661—668 (1962). [17] В. И. Мурашова, С. Г. Сушкова. Зав. лаб., 3, 35 (1967). [18] J. Walter, Pract. chem, 53, 468. (1896).