МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 28 - Х

РТУТЬ

М О С К В А - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГТК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

2. 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 1 ноября 1954 г. № 998;

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

Приложение № 3, § 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 № 28 - Х

УПРОЩЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
(В И М С)

Москва , 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 28 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65г.

Зам.председателя НСАМ	И.Ю. Соколов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 26 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.У.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.ХП.65 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.Ш.66г.

УПРОЩЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ x)

Сущность метода

Ионы одновалентной и двухвалентной ртути восстанавливаются на капельном ртутном электроде с образованием частиц нейтральной ртути, сливающихся с поверхностью электрода. В достаточно кислой среде, исключающей гидролиз, и в отсутствие комплексообразующих веществ восстановление протекает обратимо. Для восстановления в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах необходимо присутствие комплексообразующих веществ, удерживающих ртуть в растворе.

Для полярографического определения ртути в рудах Г.А. Волкова и В.Г. Сочеванов[2,4] предложили в 1957 г. простой метод, в котором ртуть выделяется дистилляцией, переводится в йодидный анионный комплекс $[HgJ_4]^{2-}$ и восстанавливается на ртутном электроде[5]. Процесс протекает необратимо. Высота волны восстановления ртути пропорциональна концентрации ее в широком интервале (от 0,5 до 200 мкг/мл).

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965

Восстановление анионного комплекса ртути идет, по-видимому, в две стадии: анионы адсорбируются на поверхности ртутного электрода, затем ртуть анионного комплекса восстанавливается до металла[2,4].

$[HgJ_4]^{2-}$(раствор) = $[HgJ_4]^{2-}$ (поверхность ртутного электрода)

$$[HgJ_4]^{2-} + 2e = Hg + 4J^-$$

В отличие от волн восстановления всех других элементов полярограмма ртути несимметрична и состоит как бы только из одной верхней ветви обычной полярограммы (см. рисунок).

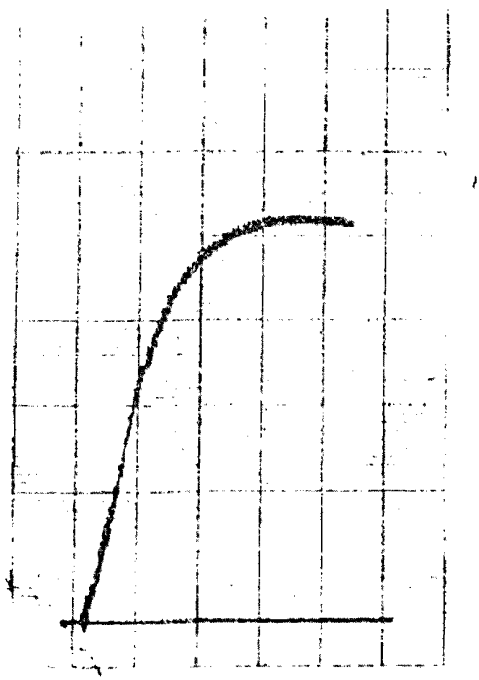

Рис. Волна восстановления ртути в йодидном растворе. Концентрация ртути 20 мкг/мл

Высота такой волны может быть измерена, как видно на рисунке, только от нулевой линии тока. Высоту измеряют при напряжении поляризации 0,8 в (НКЭ). При этом напряжении ток чистого фона (глухой опыт) пересекает линию нуля. При токе ниже линии нуля восстановления ионов ртути уже не происходит, а, напротив, начинается растворение ртути капельного электрода с образованием на полярограмме большой анодной волны окисления. Форма волны восстановления ртути в йодидном растворе зависит от величины pH раствора. Значение pH по индикатору нейтральрот должно быть не менее 7. Полярографический максимум подавляют желатиной, а растворенный кислород удаляют, добавляя сульфит натрия.

Ртуть отделяют от сопутствующих элементов дистилляцией, для чего сухую пробу в смеси с порошком железа нагревают в специальной трубке (типа трубки Пенфильда) в пламени паяльной горелки. Металлическое железо восстанавливает ртуть до элементарной. Ртуть испаряется и пары ее конденсируются на холодном участке трубки. Для ускорения анализа дистилляцию ведут в атмосфере паров йода. Пары ртути взаимодействуют с йодом, давая более летучее соединение - йодистую ртуть, которая, оседая на холодной части трубки, образует характерное желтое или оранжевое кольцо. Чтобы получить пары йода, к пробе прибавляют смесь йодистого калия и прокаленной трехокиси железа. При температуре выше 400°С кислород трехокиси железа окисляет йодид и образуется

свободный йод. По окончании отгонки разогретый шарик с пробой отпаивают и отбрасывают.

Осевшую на стенках трубки йодистую ртуть растворяют в растворе йодистого калия, содержащем свободный йод для окисления закисной йодистой ртути в окисную.

$$2HgJ + J_2 = 2HgJ_2$$

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2HgJ_4$$

Закисная йодистая ртуть должна быть окислена, так как в противном случае при растворении в йодистом калии одновременно с K_2HgJ_4 образуется осадок металлической ртути:

$$2\ HgJ + 2\ KJ = K_2HgJ_4 + Hg$$

При выполнении анализа следует строго соблюдать порядок добавления сульфита натрия и желатины. Сначала должен быть добавлен сульфит натрия, который восстанавливает йод до йодида (раствор при этом обесцвечивается), а затем желатина: иначе желатина, добавленная в раствор, содержащий свободный йод, образует с ним гелеобразный осадок.

Метод рекомендуется для определения ртути в рудах и горных породах при содержании ее от 0,005 до 5,0%. Погрешность определения при содержании ртути от 0,01 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см. табл. I). Для содержаний от 0,01 до 0,005% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания ртути.

Таблица I

Допустимые расхождения [3]

Содержание Hg, абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
Выше 2,0	4
0,25 - 2,0	I2 - 6
0,06 - 0,25	20 - I2
0,0I - 0,06	30 - 20

Реактивы и материалы

I. Аммиак, 25%-ный раствор.

2. Натрий сернистокислый (сульфит), насыщенный раствор.

3. Растворитель. В колбе емкостью I л растворяют 40 г йодистого калия в 60 мл воды, вносят 4 г кристаллического йода, по растворении йода добавляют 70 г уксуснокислого натрия, доливают водой до метки и перемешивают.

4.Смесь кристаллического йодистого калия с окисью железа. Тщательно перемешивают I0 г безводной окиси железа и 0,I г йодистого калия.

5. Типовой раствор азотнокислой ртути, содержащий I мг ртути в I мл. Навеску ртути I,0 г растворяют в азотной кислоте d I,40 [x] (3- 5 мл) при слабом нагревании. Раствор переносят количественно в мерную

x) d - относительная плотность.

колбу на I л, долизают водой до метки и перемешивают.

6. Нейтральрот, 0,I%-ный раствор.

7. Желатина (пищевая), I%-ный раствор.

8. Железо в порошке, восстановленное водородом.

Аппаратура

I. Стеклянная воронка с оттянутым концом для введения навески в шарик стеклянной трубки. Длина оттянутого конца воронки 200 - 250 мм, диаметр 5-7 мм.

2. Стеклянные трубки для отгонки с шариком на конце. Диаметр трубки I2-I5 мм, длина I80-220 мм, диаметр шарика 30-35 мм.

Ход анализа

Навеску пробы от 0,I до 2,0 г (в зависимости от ожидаемого содержания ртути) небольшими порциями осторожно всыпают через воронку с оттянутым концом в шарик трубки для отгонки, следя за тем, чтобы частицы пробы не попали на цилиндрическую часть трубки.

Через ту же воронку в шарик всыпают около 0,5 г порошка железа и около 0,2 г смеси йодистого калия с окисью железа и осторожно перемешивают. Постепенно разогревают шарик на пламени горелки, держа трубку почти горизонтально. После того, как смесь нагреется до красного каления, прокаливание продолжают еще 3 мин. при навесках меньше I г и 5 мин. при навесках I-2 г, непрерывно и осторожно вращая шарик в пламени горелки. При нагревании шарик размягчается и уменьшается в размере,

а налет йодистой ртути в виде кольца от желтого до оранжево-красного цвета осаждается на стенках холодной части трубки. Образующиеся на конце трубки капли воды не должны стекать в горячую часть трубки во избежание растрескивания стекла.

В конце отгонки нагревание усиливают до максимального сокращения шарика ; не вынимая его из пламени, расплавляют часть трубки, примыкающую к шарику, и отрывают шарик. Конец трубки оплавляют (трубка принимает форму пробирки). В остывшую трубку вливают 5–10 мл растворителя[x], смывая им стенки трубки, и через 3–5 мин. количественно переносят раствор в мерную колбу на 50 мл. Трубку ополаскивают 2–3 раза растворителем с таким расчетом, чтобы общий объем раствора не превышал 30–35 мл. Прибавляют 5 мл насыщенного раствора сульфита натрия и в обесцветившийся раствор вводят 5 мл раствора желатины [xx]. Прибавляют 1–2 капли нейтральрота и по каплям (обычно 2–3 капли) 25%-ный раствор аммиака до перехода розовой окраски раствора в желтую, что соответствует величине pH 7,5–8,0. Затем доливают раствор до метки водой и тщательно перемешивают.

Часть полученного раствора переносят в электролизер и полярографируют по методу двух отсчетов: сначала при вы-

---

x) Если на стенках трубки осела металлическая ртуть, ее растворяют несколькими каплями азотной кислоты d 1,40, а затем вводят растворитель.

xx) При содержании ртути меньше 0,02% пользуются колбами на 25 мл или мерными пробирками на 10 мл, соответственно уменьшая количество реактивов. Можно также оставить раствор в трубке для отгонки и после охлаждения внести в нее реактивы в том же порядке и соотношении.

ключенном электролизере (и компенсации) и затем при 0,8 в (НКЭ) приложенного напряжения поляризации. Для этого отключают цепь электролизера (например, закрывают кран электролизера) и записывают показания "зайчика" гальванометра; затем, включив электролизер в цепь (открыв кран), записывают показания при 0,8 в. Разность показаний дает высоту волны восстановления ртути.

Содержание ртути находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданным содержанием ртути.

Для приготовления серии эталонных растворов в 6 калиброванных мерных колб по 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего I мг ртути в I мл, прибавляют указанные в методике реактивы, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают водой до метки и снова перемешивают.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание ртути в эталоне	
		мг/ мл	% (при пересчете на навеску I,000 г)
I.	0,00	0,000	0,000
2.	0,25	0,005	0,025
3.	0,50	0,010	0,050
4.	I,00	0,020	0,100
5.	2,50	0,050	0,250
6.	5,00	0,100	0,500

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

Содержание ртути вычисляют по формуле:

$$\% Hg = \frac{X \cdot V}{H \cdot 1000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{10 \cdot H},$$

где X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация ртути, мг/ мл ;

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

H - навеска пробы, г .

Литература

I. Байко В.К. Некоторые замечания и предложения по определению ртути. Бюлл. н.-т. информации ВИЭМСа Госгеолкомитета СССР №I (56),39,1965.

2. Волкова Г.А. , Сочеванов В.Г. Упрощенный полярографический метод определения ртути в рудах. Сборник "Методы химического анализа минерального сырья." Вып.5, Госгеолтехиздат, 1959.

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

4. Сочеванов В.Г., Волкова Г.А. Методы полярографического определения ртути в минеральном сырье. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Вып. 7, 1957.

5. Schwarz K. Polarogrophische Analysen Vorschriften. Z.f. analyt. Chem. 115,No.4-5,161,1939.

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

Сдано в печать 28.П.66 г.Подписано к печати 2I.У.66 г.
Заказ № 47 Л8I363 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29 - ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

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 допуску
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ стандартов	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	1
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	1-2
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 0,5-1 порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru