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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 18-Х

РТУТЬ

МОСКВА
1968

gost.e-ecolog.ru

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

7. 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 № 18-Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ СМЕШАННОГО ОСАДКА РТУТНО-МЕДНО-ЙОДИДНОГО КОМПЛЕКСА И ОДНОЙОДИСТОЙ МЕДИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от I8 мая I964г. инструкция № I8-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб -Ш категория.

(Протокол № 3 от I0.У. I965г.)

Председатель НСАМ -	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ -	К.С. Пахомова
Ученый секретарь -	Р.С. Фридман

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.А.Плотникова

Сдано в печать 1/XII-67г. Подписано к печ. I9.4.68 г.
Л-53325 Заказ 83 Уч.изд.л.0,5 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29 . ОЭП ВИМСа

Инструкция № I8-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического Комитета СССР № 229 от I8 мая I964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 3 от I0.У.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1967г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ СМЕШАННОГО ОСАДКА РТУТНО-МЕДНО-ЙОДИДНОГО КОМПЛЕКСА И ОДНОЙОДИСТОЙ МЕДИ[x)]

Сущность метода

Определение низких содержаний ртути в минеральном сырье, предложенное Д.Н. Финкельштейном и И.Б. Петропаловской[5], основано на образовании окрашенного в оранжевый цвет осадка комплексного соединения $CuHgJ_3$ (по Н.Г.Полежаеву[2]) после выделения ртути из породы дистиллящией по А.А. Саукову и Н.Х. Айдиньян[I,3].

Образование осадка ртутного окрашенного комплекса протекает в две стадии. Сначала растворяют в растворе йода в йодистом калии выделенную из породы в виде мелких капель металла ртуть. При этом образуется комплексный ртутно-йодидный анион:

$$Hg + J_2 + 2J^- = [HgJ_4]^{2-}$$

Затем к раствору йодистой ртути прибавляют свежеприготовленный раствор $Na(CuSO_3)$, получаемый растворением сернокислой меди в сульфите натрия. Из раствора выпадает осадок, состоящий из оранжевого ртутно-медно- йодидного комплекса и белого йодида меди. Протекающие при этом реакции можно представить следующими уравнениями:

I. $2Cu^{2+} + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2[CuSO_3]^- + SO_4^{2-} + 2H^+$

2. $[HgJ_4]^{2-} + [CuSO_3]^- = CuHgJ_3 + J^- + SO_3^{2-}$

3. $[CuSO_3]^- + J^- = CuJ + SO_3^{2-}$

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лаборатории ВИМСа, I965г.

Содержание ртути в испытуемом растворе определяют по методу эталонных серий, сравнивая с эталонами цвет суспензии осадка (турбидиметрия) в случае повышенных содержаний ртути или цвет отстоявшегося осадка на дне остроконечной пробирки в случае малых содержаний ртути. Присутствующая в осадке йодистая медь служит белым экраном, на фоне которого различимы с высокой чувствительностью оттенки окраски, вызываемой йодидным комплексом.

Для количественного определения ртути необходимо, чтобы величина pH растворов не выходила за пределы 8-9. Для этого в растворы прибавляют бикарбонат натрия, который, обладая буферными свойствами, поддерживает величину pH на заданном уровне, являясь в то же время дополнительным комплексообразующим веществом для меди [4,5].

В природных материалах ртуть, как правило, присутствует в виде сульфидных минералов. Для отделения ртути от сопутствующих элементов и для выделения ее в свободном виде применяют метод дистилляции, заключающийся в нагревании навески породы в стеклянной трубке типа трубки Пенфильда[1, 3, 6] до температуры размягчения стекла. Для ускорения дистилляции ртути навеску породы обычно нагревают в смеси с двуокисью свинца, а в случае сульфидных руд - с порошком металлического железа. Образование металлической ртути протекает по реакциям

1. $HgS + 4PbO_2 = Hg\uparrow + PbSO_4 + Pb_3O_4$

или 2. $HgS + Fe = Hg\uparrow + FeS$

Присутствие в анализируемой породе сульфидной серы, мышьяка и сурьмы не мешает определению[4,5].

При возгонке ртути в присутствии битуминозных веществ на стенках трубки осаждаются смоляные кислоты, а при большом содержании битумов проба разбрызгивается по стенкам трубки, что делает определение невозможным. Помеху со стороны небольших количеств битуминозных ве-

ществ можно устранить, добавляя к смеси навески с двуокисью свинца или порошка железа окись кальция[4].

Метод универсален и может быть применен для определения ртути в горных породах различного состава, в частности, в сульфидных, мышьяковых и сурьмяных рудах и в материалах, содержащих битумные вещества.

Ртуть определяют из навески I г при содержании ее 0,00I-0,00001% и из навески 0,I г при содержании 0,0I-0,001%.

Метод предназначен для определения таких содержаний ртути, которые не предусмотрены инструкцией по внутрилабораторному контролю.

Расхождения между параллельными определениями не выходят за пределы, указанные в таблице.

Таблица

Расхождения между параллельными определениями[x)]

Содержание ртути, %	Расхождения, отн. %
0,0I- 0,00I	20 - 30
0,00I-0,000I	30- 40
0,000I-0,00001	40- 50

Реактивы и материалы

I. Медь сернокислая, окисная, 10%-ный раствор.

2. Натрий двууглекислый, 8% - ный раствор, приготовленный на холоду.

3. Натрий сернистокислый (сульфит натрия), раствор, насыщенный на холоду. Раствору дают отстояться (фильтровать через бумажный фильтр нельзя, так как образующееся сульфит-целлюлозное соединение задерживает выпадение осадка йодистой меди).

x) По опыту работы химико-аналитической лаборатории ВИМСа

4. Двуокись свинца, проверенная на отсутствие ртути.

5. Окись кальция.

6. Железо, восстановленное водородом (порошок). Продажный препарат выдерживают при ~300°С для удаления органических веществ и адсорбированной из воздуха ртути.

7. Йод, 1%-ный раствор в 10%-ном растворе йодистого калия. Навеску 100 г йодистого калия растворяют в 150 мл воды в мерной колбе на 1 л, прибавляют 10 г кристаллического йода и после растворения последнего доливают водой до метки.

Йод, 0,2%-ный раствор в 2%-ном растворе йодистого калия. Готовят разбавлением в 5 раз водой 1%-ного раствора йода.

8. Раствор медносульфитного комплекса. 5 мл 10%-ного раствора сернокислой меди помещают в колбу с притертой пробкой емкостью 25 мл и постепенно, при перемешивании приливают 12,5 мл насыщенного на холоду раствора сульфита натрия. При этом выпадает осадок. Раствор перемешивают до полного растворения осадка за счет образования медносульфитного комплекса[x]. К прозрачному раствору приливают пипеткой 7,6 мл 8%-ного раствора бикарбоната натрия и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Раствор готовят непосредственно перед употреблением. 25 мл раствора достаточно для 20 определений. Признаком непригодности раствора является его позеленение и помутнение.

9. Стандартные растворы соли ртути. Раствор А. Навеску высушенной при 90-100°С йодной ртути HgJ_2 х.ч. 0,2265 г вносят в мер-

---

x) Большой избыток сульфита натрия вреден, так как вследствие обратимости реакции между сульфитным комплексом меди и йодидом возможно частичное растворение йодида закисной меди. Это влечет за собой уменьшение мути в растворе, служащей фоном для определения иодидного комплекса.

ную колбу на I л, в которую предварительно налито 200 мл I%-ного раствора йода в I0%-ном растворе йодистого калия. После растворения соли доливают водой до метки.

I мл раствора А содержит I00 мкг ртути.

Раствор Б. I0 мл раствора А переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе йодистого калия.

I мл раствора Б содержит I0 мкг ртути.

Раствор В. I0 мл раствора Б переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 0,2%- ным раствором йода в 2%-ном растворе йодистого калия.

I мл раствора В содержит I мкг ртути.

Раствор Г. I0 мл раствора В переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе йодистого калия.

I мл раствора Г содержит 0,I мкг ртути.

Аппаратура.

I. Трубки стеклянные с внутренним диаметром 7-8 мм, длиной I8-20 см для отгонки ртути (рис. I), с расширением для сбора воды, с шариком на конце (диаметр шарика 25-30 мм). Трубки выдерживают I5-20 мин. в муфельной печи при 350-400°С для удаления следов ртути.

2. Стеклянная воронка для введения навески в шарик трубки. Длина оттянутого конца около 20 см (рис. 2)

3. Колориметрические пробирки, книзу суженные, с пришлифованными пробками, емкостью 7-8 мл и 25 мл (рис. 3)

Ход анализа.

А. Разложение навески и отгонка ртути

Навеску 0,I- I,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания

ртути)смешивают на часовом стекле диаметром 7-9 см с двуокисью свинца (0,25 г) или, в случае сульфидных пород, с равным количеством порошка железа, восстановленного водородом. Если в породе содержится пирит, то количество порошка железа удваивают. В присутствии битуминозных веществ прибавляют 0,3 - 0,5 г окиси кальция. Полученную смесь всыпают через воронку с оттянутым концом в нижний шарик трубки для отгонки ртути, следя за тем, чтобы частицы смеси не попадали на стенки цилиндрической части трубки. Постепенно разогревают шарик на слабом пламени паяльной горелки (3-4 мин.), держа трубку почти горизонтально. После того, как шарик нагреется до размягчения стекла, прокаливание продолжают еще 1-2 минуты, непрерывно вращая шарик в пламени. Шарик уменьшается в размере, а налет ртути в виде серого кольца осаждается на стенках трубки между шариком и кольцом, образованным конденсатом влаги.

Нагревая трубку, осторожно перегоняют ртуть ближе к середине ее (приблизительно до трети длины). Шарик отплавляют, пользуясь тигельными щипцами, и отбрасывают, а конец трубки оплавляют. Очень важно, чтобы при отделении шарика зеркало ртути не соприкасалось с пламенем, так как при этом возможна потеря ртути. Нужно также следить, чтобы вода не стекала обратно на раскаленное стекло.

Б. Определение ртути

а) <u>при содержании ртути от 1.10^{-5} до 3.10^{-4}% из навески 1,0 г</u>

В остывшую трубку с налетом ртути приливают пипеткой 1 мл 0,2%-ного раствора йода в 2%-ном растворе йодистого калия и оставляют на 5-7 мин[x]. Это время используют для приготовления раствора

x) При растворении возогнанной ртути в слабом растворе йода иногда образуется бесцветный раствор. В таком случае нужно добавить около 0,3 мл 1%-ного раствора йода.

медносульфитного комплекса и приготовления стандартных растворов.

Полученный раствор переносят из трубки в колориметрическую пробирку, ополаскивают трубку раствором медносульфитного комплекса (0,6 мл), жидкость присоединяют к основному раствору в колориметрической пробирке, тщательно перемешивают и дают осадку отстояться.

Содержание ртути определяют, сравнивая интенсивность окраски суспензии или отстоявшегося осадка в испытуемом растворе и в одновременно приготовленной шкале.

По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В колориметрические пробирки емкостью 7-8 мл помещают 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 мл стандартного раствора В, содержащего 1 мкг ртути в 1 мл, и доливают 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе йодистого калия до 1мл. Прибавляют в каждую пробирку по 0,6мл раствора медносульфитного комплекса, хорошо взбалтывают и дают отстояться. Эталоны пригодны в течение одного дня. В шкале содержится от 0,1 до 1,0 мкг ртути. Если содержание ртути больше 1.10^{-4}%, то пользуются пробирками большего размера (25 мл); если ниже 1.10^{-5}% (главным образом для глухого опыта), то готовят шкалу с содержанием ртути от 0,05 до 0,1 мкг.

б) при содержании ртути от 3.10^{-4} до 1.10^{-3}% из навески 1,0 г и при содержании от 1.10^{-3} до 1.10^{-2} % из навески 0,1 г

В трубку с налетом ртути после возгонки приливают пипеткой 1 мл 1%-ного раствора йода в 10%-ном растворе йодистого калия, после растворения ртути добавляют 4 мл воды, встряхивают и оставляют на 5-7 минут. Раствор переносят в колориметрическую пробирку на 25 мл, трубку ополаскивают раствором медносульфитного комплекса (3 мл) и жидкость присоединяют к основному раствору в колориметрической пробирке. Перемешивают и дают осадку отстояться. Содержание ртути опре-

деляют, сравнивая интенсивность окраски суспензии или отстоявшегося осадка в испытуемом растворе и в одновременно приготовленной шкале.

По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах.

Приготовление шкалы стандартных растворов. В колориметрические пробирки емкостью 25 мл помещают 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8, 0,9; I,0 мл стандартного раствора Б, содержащего IO мкг ртути в I мл, и доливают 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе йодистого калия до 5 мл. В каждую пробирку прибавляют по 3 мл раствора медкосульфитного комплекса, хорошо взбалтывают и дают отстояться.

Вычисление результатов анализа. Содержание ртути в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$Hg\,\% = \frac{A}{H \cdot 10^6} \cdot 100$$

где A - количество ртути, найденное по шкале стандартных растворов, мкг;

H - навеска, г.

Литература

I. Айдиньян Н.Х. Определение малых количеств ртути в природных объектах. Тр. ИГЕМ АН СССР, М, вып. 46 (I960). Вопросы геохимии.

2. Полежаев Н.Г. Гигиена труда и техника безопасности. № 6, 86 (I936).

3. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х. Экспресс-метод определения ртути. Зав. лаб. IO, I47 (I94I)

4. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М. Госгеолтехиздат, I958, стр.I30.

5. Финкельштейн Д.Н., Петропавловская И.Б. Быстрый метод определения малых количеств ртути в горных породах. Зав. лаб. 20, 2, I55 (I954).

6. Попов М.А. Полевые методы химического анализа руд. Госгеолтехиздат, I950, стр. I0I.

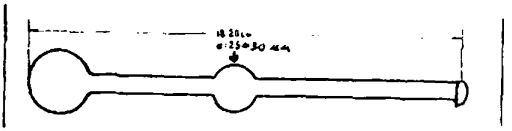


Рис. I Трубка для отгонки ртути

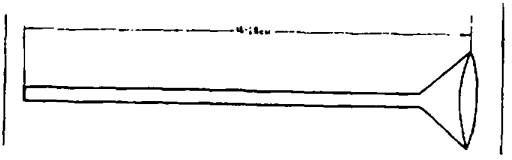
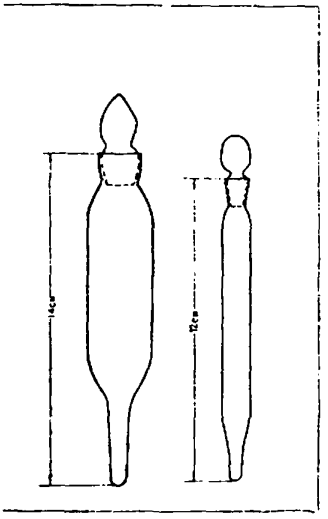


Рис. 2 Воронка

Рис. 3 Пробирки для колориметрирования



gost.e-ecolog.ru