

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



**Научный совет по аналитическим
методам**

Спектральные методы

Инструкция № 171-С

РТУТЬ

Москва
1980

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям ИСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 171-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ
В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1980

В соответствии с приказом Мингео СССР №496 от 29 октября 1976 г. инструкция № Г71-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых геохимических проб - VI категория.

(Протокол № 35 от 27 марта 1980 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 171-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 35 от 27 марта 1980 г.) и утверждена ВИСом с введением в действие с 1 апреля 1980 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ^{1/}

Сущность метода

Разработанная И.П.Ланцевым и Л.К.Денисовой методика количественного спектрографического определения ртути в самородном золоте заключается в испарении анализируемой пробы из канала угольного электрода в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом. Анализируемые пробы представляют собой предварительно отобранное самородное золото.

Источником возбуждения спектра служит вертикальная дуга переменного тока силой 14 А. Для получения и фотографирования спектра используют кварцевый спектрограф ИСП-28 (ИСП-30) с однолинзовой системой освещения. Продолжительность экспозиции составляет 15 сек. Элементом сравнения служит кадмий, близкий к ртути по физическим и спектральным свойствам, который в условиях анализа испаряется одновременно со ртутью. Для введения кадмия используют специальный вспомогательный образец⁴, содержащий 0,03% кадмия. Образец готовят на бинарной золото-серебряной основе, содержащей 15% серебра, что по химическому составу соответствует наиболее распространенному в природе самородному золоту. Для быстрой стабилизации разряда и для улучшения воспроизводимости результатов анализа пробу, помещенную в кратер электрода, покрывают сверху угольным порошком, в который введено 0,1% фтористого натрия.

Анализ выполняют по методу постоянного графика. Этот метод, хотя и требует большой предварительной работы для построения графиков, имеет то преимущество, что позволяет на х/ Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ЦНИГРИ.

каждой фотопластинке фотографировать в несколько раз больше спектров анализируемых проб, чем при использовании метода трех эталонов.

Ввиду высокой упругости паров ртути ввести дозированные количества ее в золото-серебряную основу путем обычной плавки невозможно. Плавка в запаянных кварцевых ампулах тоже невозможна, так как при высоких температурах в присутствии даже незначительных количеств паров ртути ампулы взрываются. Поэтому эталонные образцы готовят методами порошковой металлургии: смесь тонкодисперсных порошков золота, серебра и киновари (HgS) опрессовывают в таблетки⁵. Такие образцы обладают высокой однородностью и по плотности близки к литым образцам.

Различия между самородным золотом и эталонными образцами в морфологии, размерах, внутренней структуре и форме нахождения примесей практически устраняются, так как через 0,5 сек. после зажигания дугового разряда образуется жидкая капля (глобула) золото-серебряного расплава, из которой и испаряется ртуть.

Отличительной особенностью анализа самородного золота является необходимость тщательной очистки его поверхности от загрязнений. Пробу золота обрабатывают последовательно фтористоводородной, соляной 1:1 и азотной 1:3 кислотами и проверяют чистоту поверхности под бинокулярным микроскопом.

Иногда золото извлекают из породы методом амальгамирования, но при этом поверхность золотин сильно заражается ртутью, и определение ее не дает никакой геохимической информации.

Методика предназначена для определения 0,002–0,5% ртути в самородном золоте, извлеченном из руды или горной породы любым методом кроме амальгамирования и содержащем до 50% серебра (проба золота от 1000 до 500).

Так как ртуть распределена в золоте крайне неравномерно, рекомендуется выполнять четыре параллельных определения и полученные результаты усреднять. При меньшем числе определений необходимо учитывать, что полученные в этом случае результаты характеризуют содержание ртути в самородном золоте только приблизительно. Единичное определение

№ 171-С
выполняют из навески 5 мг; на четырехкратное определение требуется, следовательно, 20 мг золота.

При анализе четырех навесок случайная погрешность определения ртути для содержаний 0,002–0,05% укладывается в допустимые расхождения, для содержаний 0,05–0,5% – в удвоенные допустимые расхождения. В табл. I приведены допустимые расхождения ($L_{доп}$), расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции ($L_{эксп}$) и запас точности ($Z = L_{доп}/L_{эксп}$).

Определение содержания ртути в самородном золоте по этой методике позволяет решать ряд вопросов генезиса рудных и россыпных месторождений золота: установление глубинности образования золоторудных месторождений, количества и типа коренных месторождений, питающих россыпи, и т.п.

Таблица I
Допустимые расхождения⁶, расхождения по
данным авторов и запас точности

Содержание ртути, %	Допустимые рас- хождения, % отн. ($L_{доп}$)	Фактические рас- хождения % отн. ($L_{эксп}$)	Запас точ- ности Z ($L_{доп}/L_{эксп.}$)
0,2 – 0,499	20	40	0,5
0,1 – 0,199	26	40	0,65
0,05 – 0,099	32	40	0,8
0,02 – 0,049	40	40	1,0
0,01 – 0,019	48	40	1,2
0,005–0,0099	58	48	1,2
0,002–0,0049	72	48	1,5

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, ч.д.а. $d = 1,42^x$, разбавленная 1:3.
2. Кислота соляная, ч.д.а. $d = 1,19$, разбавленная 1:1.
3. Кислота фтористоводородная, ч.д.а. 45%-ный раствор.
4. Натрий фтористый, ч.

^{x/} d – относительная плотность

5. Золото металлическое $X/$, чистотой 99,999-99,9999% в виде пластин.
6. Золото металлическое $X/$, порошок крупностью 5-20 мкм, чистотой 99,99%, марки ПЗЛ-I или ПЗЛ-2.
7. Кадмий металлический, $ч.$, порошок крупностью 5-20 мкм.
8. Серебро металлическое $X/$, чистотой 99,999-99,9999% в виде пластин.
9. Серебро металлическое $X/$, порошок крупностью 5-20 мкм, чистотой 99,99%.

10. Угли спектральные марки С-3 (или более чистые), диаметром 6 мм.

II. Угольный порошок, ос.ч. 7-4.

12. Киноварь HgS (минерал). Теоретическое содержание ртути - 86,2%. Минерал истирают, просеивают через сито с ячейками 0,01 мм и тщательно перемешивают. Многократно определяют содержание ртути весовым гравиметрическим методом с стгонкой ее в трубке Пенфильда или флуоресцентным рентгено-радиометрическим методом по инструкции НСАМ № 135-ЯФ.

13. Фотопластинки тип "УФП-3" размером 9x24 или 9x12 см.

14. Буферная смесь. Навески 9,0 г угольного порошка и 1,0 г NaF тщательно перемешивают в ступке и получают смесь, содержащую 10% NaF . Смешивая 0,1 мг полученной смеси и 10 г угольного порошка, получают смесь, содержащую 0,1% NaF .

15. Основа для приготовления эталонных образцов. В качестве основы используют смесь порошков золота и серебра, содержащую 85% золота и 15% серебра, то есть 850-ой пробы. Порошки смешивают в ступке с помощью пестика и совочка, изготовленного из целлулода; при этом надавливать на пестик и пытаться истирать порошок не следует, так как это даст обратный эффект - частицы порошка слепнутся.

16. Вспомогательный образец. Отвешивают 1,800 г основы; приблизительно четвертую часть ее помещают в ступку, добавляют 0,200 г порошка кадмия и смешивают порошок с помощью пестика и совочка из целлулода как указано выше. Перемешивают.

$X/$ Порядок получения, расходования, учета и хранения золота и серебра регламентируется специальными инструкциями 1,3.

вают в течение получаса, затем добавляют оставшуюся часть основы и перемешивают еще около часа. Получают 2,0 г смеси, содержащей 10,0% кадмия. Навеску 0,200 г полученной смеси смешивают таким же образом с 1,800 г основы и получают 2,0 г смеси, содержащей 1,0% кадмия. Отвешивают 8,70 г основы; приблизительно 0,6 г из них помещают в ступку, добавляют 0,300 г смеси, содержащей 1,0% кадмия, и смешивают порошок с помощью пестика и совочка в течение часа. Добавляют еще приблизительно 2 г основы и перемешивают еще 1-1,5 часа. Затем добавляют остальную часть основы и перемешивают еще 1,5-2 часа. Получают 9,0 г смеси, содержащей 0,03% кадмия. Из этого порошка под давлением 8-10 Т/см² прессуют таблетки толщиной 1-2 мм.

17. Эталонные образцы. Смешивают основу для приготовления эталонных образцов с киноварью с таким расчетом, чтобы в полученной смеси содержалось 10% ртути.

Пример расчета. В киновари, взятой для приготовления эталонных образцов, содержится 84% ртути. Надо приготовить 2,0 г образца, содержащего 10% ртути, или, что то же самое, 0,2 г ртути.

84 г ртути содержится в 100 г киновари;

0,2 г ртути содержится в X г киновари.

$$X = \frac{0,2 \cdot 100}{84} \approx 0,238 \text{ г}$$

Следовательно, для приготовления эталонного образца нужно взять 0,238 г киновари и 2,0-0,238 = 1,762 г основы.

Отвешивают 1,762 г основы; приблизительно четвертую часть ее помещают в ступку, добавляют 0,238 г киновари и перемешивают описанным выше способом в течение часа. Добавляют остальное количество основы и перемешивают еще 1,5-2 часа. Получают 2 г эталонного образца, содержащего 10,0% ртути. Смешивают описанным выше способом 1,0 г образца, содержащего 10,0% ртути, с 9,0 г основы и получают 10 г образца, содержащего 1,0% ртути. Смешивают в течение 1,5-2 часов 5,0 г образца, содержащего 1,0% ртути, с 5,0 г основы и получают 10,0 г эталонного образца, содержащего 0,5% ртути. Поступая таким же образом, то есть разбавляя каждый следующий эта-

лонный образец основной в 2 или 2,5 раза, получают всю серию эталонных образцов, содержащих 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002% ртути.

Так как для анализа нужны эталонные образцы в компактном виде, из порошковых эталонных образцов с помощью пресса изготавливают таблетки толщиной 1-2 мм. Давление для прессования устанавливают опытным путем с таким расчетом, чтобы полученные таблетки имели вид литых образцов и обладали достаточной прочностью, чтобы их можно было резать ножницами. Таблетки, содержащие большие количества киновари, обычно прессуют под давлением около 20 Т/см^2 , содержащие малые количества - 10 Т/см^2 .

Взаимную согласованность приготовленных эталонных образцов проверяют по разбросу точек вокруг градуировочного графика.

Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ИСП-28 (ИСП-30).
2. Ослабители кварцевые трехступенчатый и девятиступенчатый.
3. Генератор дуги переменного тока ДГ-2.
4. Реостат регулировочный (например, из комплекта АС), рассчитанный на силу тока до 20 А.
5. Устройство для плавной регулировки силы тока. Можно использовать варматор типа РНО-250-5 или дополнительный реостат с плавной регулировкой. Реостаты соединяют последовательно и подключают к соответствующим клеммам генератора ДГ-2.
6. Игитив дуговой вертикальный (например, из комплекта АС) с подсветкой.
7. Микрофотометр МФ-2 или q-П (Цейсс, ГДР).
8. Спектрорефлектор ДСП-1 или ИС-18.
9. Весы аналитические ВНА-200 или АДВ-200.
10. Шкаф сушильный.
- II. Бакня песчаная.
12. Секундомер.
13. Бикуляриный микроскоп типа МБС-1 или МБС-2.
14. Стаканы из фторопласта емкостью 10 мл.
15. Стаканы из термостойкого стекла емкостью 10-30 мл.

16. Ступка агатовая.

17. Пресс гидравлический ручной, дающий давление до T/cm^2 .

Ход анализа

1. Подготовка проб

Природное золото часто встречается в сростках с кварцем, сульфидами и другими минералами, а также бывает покрыто пленками гидроокислов железа. Для очистки от кварца и силикатных минералов золото помещают во фторопластовый^х стакан, приливают 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на песчаной бане^{xx}. Обработку фтористоводородной кислотой повторяют до полного удаления кварца, что контролируют под бинокулярным микроскопом.

Затем для удаления гидроокислов железа золото помещают в стеклянный стакан, приливают 15 мл соляной кислоты 1:1, накрывают часовым стеклом и кипятят 15 мин. Если кислота интенсивно окрашивается железом, обработку повторяют с новой порцией кислоты.

Для освобождения от сульфидов золото кипятят 15 мин. в азотной кислоте 1:3 в стеклянном стакане под часовым стеклом при постоянном наблюдении, так как золото, если оно низкопробное, постепенно растворяется в азотной кислоте. Как только поверхность золота очистится, его промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

2. Определение содержания ртути

Если количество анализируемого материала достаточно, берут четыре навески^{xxx} по $5,0 \pm 0,1$ мг, каждую из которых помещают в кратер нижнего цилиндрического угольного электрода (рис. 1), имеющего следующие размеры:

Диаметр электрода — 3,0 мм;

Диаметр высверленного канала — 2,0 мм;

^х/Фторопластовую посуду нельзя нагревать выше $250^{\circ}C$.

^{xx}/ После полного испарения кислоты следует прекратить нагревание во избежание улетучивания ртути.

^{xxx}/ Так как ртуть распределена в золоте крайне неравномерно, желательно выполнять определение не менее чем из четырех параллельных навесок.

Глубина канала - 3,0 мм;

Длина обточенной части - 15 мм.

В кратер электрода добавляют $2,0 \pm 0,1$ мг вспомогательного образца $x/$, сверху насыпают 0,5 мг буферной смеси. Верхний угольный электрод диаметром 4,0 мм затачивают на конус (рис. 1)

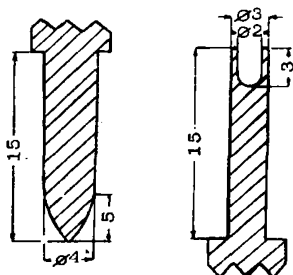


Рис. 1.

Угольные электроды.

Электроды устанавливают в штатив и при помощи световой проекции выводят на оптическую ось на расстоянии 1,5 мм друг от друга. Включают генератор ДГ-2 и при силе тока 14 А экспонируют спектр в течение 15 сек; за это время ртуть и кадмий испаряются полностью. Во время экспозиции электроды не перемещают.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ИСП-28 (ИСП-30).
2. Ослабитель трехступенчатый $x/$ и девятиступенчатый.
3. Освещение щели - однолинзовая система с резким изображением электродов в плоскости щели прибора (рис. 2). Используют конденсор с $F = 75$ мм, диаметром 25 мм. Для контроля положения электродов на оправу линзы с $F = 275$ мм вместо крышки надевают экран с горизонтальным прямоугольным вырезом высотой 5 мм. Увеличенное изображение концов электродов на экране должно находиться вблизи верхнего и нижнего краев выреза.

4. Ширина щели - 0,020 мм.

5. Фотографируемый участок спектра - 220-330 нм.

$x/$ Отрезают ножницами от спрессованной таблетки.

$xx/$ Степень ослабителя с пропусканием света 10% не используется и может быть закрыта.

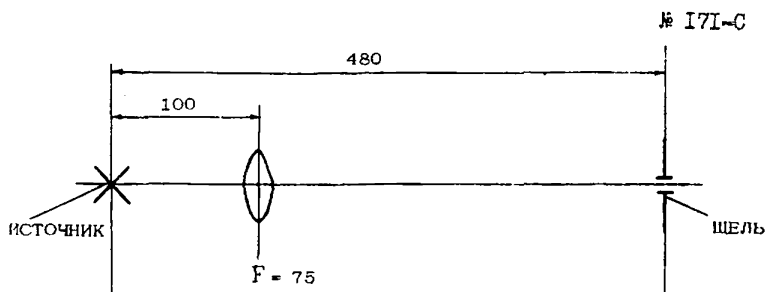


Рис. 2. Схема освещения щели спектрографа.

6. Фотопластинки тип "УФШ-3" размером 9х24 см (или две фотопластинки размером 9х12 см).

7. Проявитель стандартный № I.

8. Фиксаж кислый.

9. Обработка фотопластинок в полной темноте.

После обработки фотопластинок фотометрируют аналитические линии, указанные в табл. 2, и фон возле них. Линии ртути фотометрируют на спектрограммах, соответствующих ступени ослабителя с пропусканием света 50%, линии кадмия - с пропусканием света 100%.

Для перехода от почернений к логарифмам интенсивностей спектральных линий заранее строят характеристические кривые фотопластинок. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенными торцами, укомплектован с рельса конденсор и экспонируют спектр через девятиступенчатый ослабитель в течение 15 сек. при силе тока 2-5 А и ширине щели 0,020 мм. По нескольким спектрам, полученным не менее чем на двух-трех фотопластинках, строят две характеристические кривые, которыми пользуются для всей партии фотопластинок, покрытых эмульсией одного номера и хранящихся в одинаковых условиях. Характеристические кривые строят для областей спектра, в которых расположены I и II аналитические пары линий (см. табл. 2). Положения характеристических кривых периодически проверяют, фотографируя спектр железа несколько раз на одной фотопластинке.

Таблица 2

Аналитические пары линий и интервалы определяемых содержаний ртути

№ пп	Аналитическая пара линий вм	Интервал определяемых со- держаний, %
I. Hg	I 253,652 - Cd I 226,502	0,002-0,2
II. Hg	I 313,155 - Cd I 326,106	0,05-0,5

По характеристическим кривым фотопластинок, переходя от почернений линий к логарифмам их интенсивностей и учитывая фон, находят логарифмы интенсивности линии ртути $\lg I_{\text{Hg}}$ и кадмия $\lg I_{\text{Cd}}$.

С помощью эталонных образцов χ / предварительно строят два постоянных градуировочных графика (по одному графику для каждой аналитической пары линий). На десяти фотопластинках экспонируют спектры всех эталонных образцов (по одному спектру каждого на каждой пластинке). Для каждой фотопластинки находят величины $\lg I_{\text{Hg}}$ и $\lg I_{\text{Cd}}$. По усредненным данным строят градуировочные графики для определения ртути в координатах $[\lg \frac{I_{\text{Hg}}}{I_{\text{Cd}}}; \lg C]$, где C - содержание ртути в эталонных образцах, %. Типичные градуировочные графики показаны на рис. 3.

На градуировочные графики наносят также точки, соответствующие отдельным (неусредненным) значениям $\lg \frac{I_{\text{Hg}}}{I_{\text{Cd}}}$, полученным на каждой из десяти фотопластинок.

При анализе проб на каждой фотопластинке рядом с их спектрами экспонируют три-четыре спектра одного из эталонных образцов.

Если точка, соответствующая этому эталону, попадает на постоянный график (в пределах разброса точек, полученных при десяти отдельных съемках), то содержание ртути в золоте находят по этому графику.

Если точка, отвечающая спектру эталонного образца, не ложится на градуировочный график, результаты анализа проб

χ / Отрезает $5,0 \pm 0,1$ мм от спрессованной таблетки.

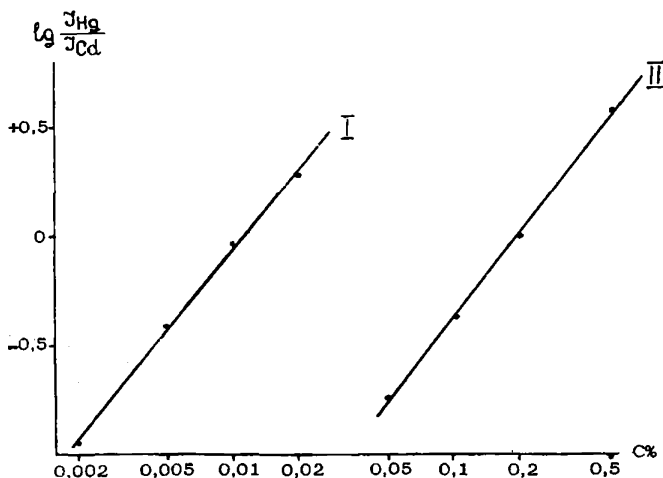


Рис. 3. Градуировочные графики для определения ртути по аналитическим парам:

I. Hg I 253,652 нм - Cd I 226,502 нм;

II. Hg I 313,154 нм - Cd I 326,106 нм.

следует забраковать. Если повторить анализ невозможно, то градуировочный график сдвигают параллельно таким образом, чтобы точка эталонного образца попала на него, и находят по этому графику содержание ртути. В этом случае анализ менее достоверен.

При анализе по методу постоянного графика все операции, связанные с получением спектра и фотометрированием линий, следует выполнять особенно тщательно и в строго постоянных условиях. Если условия анализа изменились (например, используется новая партия фотопластинок), графики следует построить заново.

Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой и с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные специальными инструкциями^{2,7}. При

всех химических операциях следует придерживаться общих правил работы в химических лабораториях.

Литература

1. Инструкция о порядке получения, расходования, учета и хранения драгоценных металлов и драгоценных камней на предприятиях, в учреждениях и организациях. Инструкция № 53 от 15.VI.1978 г. Изд. Минфин СССР, 1978.

2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.

3. Инструкция по учету, хранению и материальной ответственности за сохранность золота, извлекаемого при проведении геологоразведочных работ. М., изд. Мингео СССР, 1966.

4. Ланцев И.П. Способ введения элементов—внутренних стандартов при количественном анализе самородного золота. В сб. "Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов". Красноярск, 1973, стр. 150.

5. Ланцев И.П. Способ изготовления ртутьсодержащих эталонов для анализа самородного золота. Там же, стр. 151.

6. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.

7. Охрана труда в научных учреждениях Академии Наук СССР. "Наука", М., 1972.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х }	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯД	№ 116-ЯД
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯД	№ 158-ЯД
№ 69-Х	№ 163-Х

Инструкция № 171-С

Заказ № 116, Л-69426. Подписано к печати 26/V-80г.

Объем 1,0 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭН ВИМСа

PHOTOGRAPH

Научным советом по
аналитическим методам

I.XII.1974г.

"YTBEPKHA"

Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии

25 декабря 1974г. Н.П.ДАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

КОЛЛЕКТИВ НАЧАЛЬНИКОВ

х) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М. НИИАС, 1975 г.