

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ППН

А. И. КАРТУШИНСКАЯ, Н. А. КОЛПАКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром проблемной лаборатории
микропримесей)

При изучении геохимии ртути большой интерес представляет выяснение таких мало освещенных в литературе вопросов, как содержание ее в гидросфере. Первые количественные определения ртути в водах были опубликованы в 1934 году А. Штоком и Ф. Кукуелем, которые установили минимальное содержание ртути в воде в количестве $n \cdot 10^{-10}$ — $n \cdot 10^{-11}$ г/мл, что подтверждается рядом последующих работ.

Для установления содержания в воде такого количества ртути требуется применение простых и быстрых методов очень высокой чувствительности, позволяющих производить массовые определения.

Важно, чтобы метод можно было применить вблизи места отбора пробы, то есть в условиях полевой лаборатории. В литературе [1—3] описаны спектральные и колориметрические методы анализа природных вод с относительно небольшой минерализацией (пресные и слабосоленые воды с минерализацией 0—5 г/л). Ввиду недостаточной чувствительности данных методов все они предусматривают определенное концентрирование ртути из раствора, что существенно искажает результаты анализа и удлиняет время его проведения.

Таблица 1

Методы определения	Чувствительность в г/мл	Способ концентрирования	Примечание	Литературный источник
Колориметрический	$5 \cdot 10^{-7}$	Экстракция дитизионом	Мешают определению Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{IV} , Au^{III} , Bi^{III} , Cl^- , Br^-	1
Колориметрический метод Айдиньяна	$7 \cdot 10^{-11}$	Осаждение с последующей отгонкой ртути в специальной аппаратуре		1
Полуколичественное спектральное определение из сухого остатка	$5 \cdot 10^{-8}$	Метод ТПИ (осаждение с гидроокисью алюминия)	Средний процент осаждаемости ртути 85,3%	2

Кроме того, данные методы совершенно непригодны для анализа высокоминерализованных вод и рассолов (минерализация до 300 г/л). В табл. 1 приведены данные по чувствительности ряда методов на ртуть и способу концентрирования ее, применяемому по данной методике.

Существенно более прост и точен в применении к анализу воды новый инструментальный метод анализа — полярографический анализ с накоплением на стационарном электроде, имеющий простое аппаратное оформление и обладающий в отношении широкого круга элементов высокой чувствительностью.

В ряде работ [7—9] уже давно указывалось на перспективность применения полярографического метода анализа при гидрогеохимических поисках и разведке и даже приводятся данные по использованию этого метода в экспедиционных и полевых лабораториях.

Целью данной работы явилось изучение возможности применения полярографии к анализу вод высокой минерализации (до 300 г/л) и разработка методики определения ртути в таких водах.

Метод заключается в электрохимическом концентрировании определяемого иона в виде пленки на поверхности графитового электрода с последующим анодным растворением ее при непрерывно меняющемся потенциале.

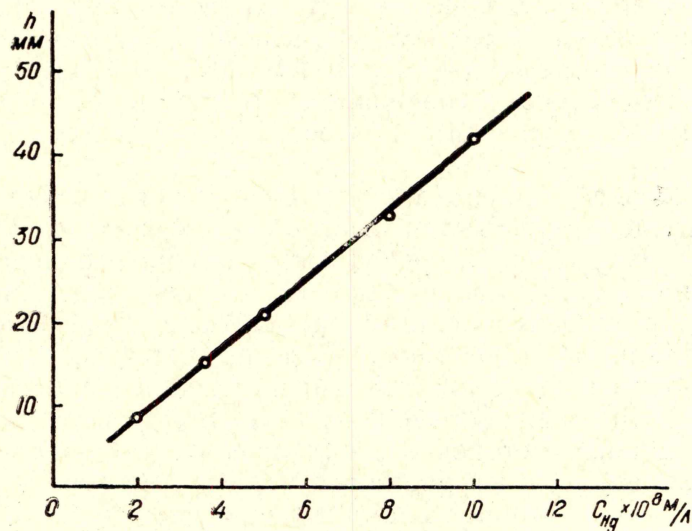


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца от концентрации ртути в растворе 0,1 М КNO₃ + 0,1 М КСNS
 $t_{\text{э}}=10$ мин, $\varphi_{\text{э}}=-0,7$ в (отн. нас. р. с. э.) $K_{\text{э}}=$
 $= 100 D \cdot Z$ а.с.м/г-ион

Экспериментально было установлено, что глубина зубца при электрорастворении ртути прямо пропорциональна концентрации восстанавливаемых ионов в растворе [рис. 1], что согласуется с теоретическими выводами для электрорастворения тонких пленок с поверхности твердого электрода [4].

Особенность анализа природных вод состоит в том, что эти воды всегда содержат большое количество железа. При подщелачивании раствора наблюдается образование коллоидного раствора гидроокиси железа, способного адсорбировать на своей поверхности присутствующие ионы. Поэтому полярографическое определение ртути следует проводить из кислых растворов (рН = 1).

С целью определения ртути в присутствии больших количеств меди, восстанавливаемой вблизи потенциала выделения ртути на кислых фонах, из исследованных фонов (0,1 М КNO₃ и 0,1 М HNO₃ и др.).

Таблица 2

№ п.п.	$C_i \text{ Hg}$	$[\bar{C} - C_i]$	$[\bar{C} - C_i]^2$	№ п.п.	$C_i \text{ Hg}$	$[\bar{C} - C_i]$	$[\bar{C} - C_i]^2$	№ п.п.	$C_i \text{ Hg}$	$[\bar{C} - C_i]$	$[\bar{C} - C_i]^2$
	$n \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$				$n \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$				$n \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$		
	Вода №1 (минерализация до 5,0 г/л)				Вода №2 (минерализация до 200 г/л)				Вода №3 (минерализация до 300 г/л)		
1	2,66	+0,11	0,0121	1	5,8	+0,08	0,0064	1	3,2	+0,23	0,053
2	2,93	-0,16	0,0256	2	6,0	-0,12	0,0144	2	3,28	+0,15	0,0225
3	2,71	+0,05	0,0036	3	6,0	-0,12	0,0144	3	3,14	+0,29	0,084
4	2,66	+0,11	0,0121	4	5,75	+0,13	0,0169	4	3,7	-0,27	0,073
5	2,77	0,00	0,000	5	5,87	0,01	0,0001	5	3,73	-0,3	0,09
6	2,77	0,00	0,000	6	6,00	-0,12	0,0144	6	3,46	-0,03	0,0009
7	2,75	+0,02	0,0004	7	5,75	+0,13	0,0169	7	3,71	-0,28	0,078
8	2,86	-0,09	0,0081	8	5,9	-0,02	0,0004	8	3,43	+0,00	0,00
9	2,86	-0,09	0,0081	9	5,9	-0,02	0,0004	9	3,21	+0,22	0,0484
Σ	24,97	-	0,07	Σ	52,97	-	0,0843	Σ	30,86	-	0,4498

Нами выбран фон $0,1 \text{ MKNO}_3 + 0,1 \text{ MKCNS}$, на котором разность потенциалов пиков ртути и меди максимальная $\Delta\phi = 0,4 \text{ в}$, (на других фонах $\Delta\phi = 0,1-0,2 \text{ в}$).

Методика анализа

Анализ проводился на полярографе ОН-101 (Венгрия) с электролизером, описанным в работе [5]. Рабочим электродом служил графитовый электрод, предварительная подготовка которого подобна описанной ранее [6]. В качестве электрода сравнения использовался ртутно-сульфатный электрод. Солевой мостик заполнялся полунасыщенным раствором KNO_3 и со стороны анализируемого раствора закрывался пробкой из фильтра. Анализируемый раствор предварительно подкислялся трижды перегнанной концентрированной азотной кислотой до полного растворения осевшего железа ($\text{pH} \approx 1$). Затем отбиралась аликвотная часть раствора 5—10 мл в кварцевый стаканчик, куда вводилось определенное количество KNO_3 и KCNS , так, чтобы концентрация солей в растворе была равна 0,1 м. Раствор перемешивался током азота. Концентрация ионов ртути в растворе определялась методом добавок. Электролиз проводили при потенциале $-0,7 \text{ в}$ (отн. нас. р.с.э.).

Таблица 3

Статистическая обработка опытных данных	Вода №1	Вода №2	Вода №3
Средняя квадратичная ошибка отдельных измерений	0,0935	0,1050	0,2380
Наибольшая возможная ошибка отдельного измерения	0,2805	0,3150	0,7140
Точность отдельного измерения	7,57	6,90	2,98
Точность среднего арифметического	22,71	20,70	8,94
Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического	0,0312	0,0350	0,0795
Коэффициент вариации	1,125%	0,595%	2,33%
Чувствительность определения по Каппелу $= 3\tau_0$	0,0935	0,105	0,238

Таблица 4

№ опыта	Введено ртути	Получено после концентрирования	Относительная ошибка в %
1	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,2 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	16
2	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,5 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	10
3	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,5 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	10
4	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,3 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	14
5	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,2 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	16
6	$2 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$	$4,2 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл}$	16

Ср. 14%.

Результаты анализа ряда высокоминерализованных природных вод сведены в табл. 2. Для оценки точности метода сделана статистическая обработка полученных опытных данных.

Методика может быть применена в полевых условиях. Определению не мешают 10^{-7} г/мл серебра и все другие ионы. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл ртути, время анализа 10 минут, поверхность электрода $S = 3 \cdot 10^{-2}$ см², $K_s = 1000$. з а. см/г-ион. Для определения более низких концентраций ртути в растворе нами исследовалась возможность концентрирования ее путем упаривания анализируемого раствора при температуре 90°—100°. На примере анализа карбонатных природных вод с искусственно введенной ртутью (минерализация не превышает 5,0 г/л) нами доказана возможность такого концентрирования. Причем ошибка определения не превышает ошибки опыта. Данные такого анализа при концентрировании раствора в 25 раз приведены в табл. 4.

Данная методика применима для пресных и слабосоленых вод (минерализация до 5 г/л).

Выводы

1. Разработана методика полярографического определения ртути в природных водах любой минерализации. Чувствительность описанного метода $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл. Время электролиза 10 мин.

2. Показана возможность определения меньших концентраций ртути путем упаривания раствора.

3. С целью выяснения точности метода проведена статистическая обработка результатов опыта. Наибольшая возможная ошибка отдельного измерения не превышает 20%.

4. Определению ртути не мешают ионы Ag^+ с концентрацией меньшей, чем 10^{-7} г/мл, и другие ионы.

5. Метод может быть применен в полевых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Х. Айдиньян. Труды института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 46, 1960.
2. П. А. Удодов, И. П. Онуфриенок. Труды первого всесоюзного совещания по геохимическим методам поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1957.
3. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, М., 1961.
4. Х. З. Брайнина, Е. М. Ройзенблат, В. Б. Белявская. Завод. лаборатория., XXVIII, 9, 1047, 1962.
5. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Занчко. Завод. лабор., XXVII, 517, 1961.
6. Х. З. Брайнина и Н. К. Кива. Завод. лабор., XXVIII, 5, 1963.
7. И. Ю. Соколов, А. А. Бродский, А. Д. Миллер, А. А. Резников. Бюллетень научно-технической информации. Министерство геологии и охраны недр СССР. № 10 (44), 90, 1962.
8. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, М., 1961.
9. Wahler Willian, Chem. der Erde, № 3, 23, 1964.