

## 微量辰砂单矿物中汞的EDTA容量法测定

本文在资料<sup>[1]</sup>的基础上拟定了辰砂单矿物样品中汞的测定方法,即以硫酸加硝酸钾分解样品,然后加入过量的EDTA,用硝酸铅滴去多余的EDTA后,加入硫氰酸铵置换出EDTA,再用硝酸铅滴定析出的EDTA。方法准确、快速、重现性好,终点敏锐,适用于微量分析。

### 一、主要试剂

**汞标准溶液** 准确称取4克左右的高纯金属汞于100毫升烧杯中,加入20~30毫升硝酸,低温加热溶解,冷却至室温,转入1000毫升容量瓶中,用水稀至刻度后摇匀。再分取此储备液50毫升于1000毫升容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀备用。此标准液每毫升含汞约0.2毫克。

### 二、实验方法

分取20毫升汞标准液(含汞约4毫克),加入1+1硫酸1毫升,硝酸钾0.2克,0.01M EDTA 2.5毫升,稀至90~100毫升,加入酚酞指示剂(0.1%乙醇溶液)一滴,用氢氧化钾(20%)中和至红色出现,再加入1+1硝酸0.5毫升,20%六次甲基四胺溶液5毫升(此时pH为5~6),二甲酚橙指示剂(0.1%)三滴,用0.002M硝酸铅回滴多余的EDTA(亮黄变红紫),然后加入1.5毫升5%硫氰酸铵溶液,摇匀后(返回亮黄色)再用0.002M硝酸铅溶液滴定至与第一次预滴定相同的终点。

### 三、条件试验

**1. 硫酸用量的影响** 由于采用硫酸加硝酸钾分解样品,滴定液中引入了硫酸。实验证明,1+1

硫酸用量在0.5~2毫升对滴定读数无影响,大于1.5毫升时,终点红色比前稍淡。经过样品分解表明,5毫克左右的样品,采用加入1+1硫酸1毫升就可以分解完全。

**2. 硫酸冒烟时间对汞的影响** 在约4毫克汞标准中加入1+1硫酸1毫升与0.2克硝酸钾,在相同温度下分别冒烟不同时间,试验证明即使冒烟30分钟,汞也没有损失。

**3. 硫氰酸铵用量影响** 对约4毫克汞进行试验,1~7毫升5%硫氰酸铵都无影响。为保证足够量,对于5毫克辰砂样品,加入1.5毫升即可。

**4. 共存离子的影响及消除** 试验了近30种阳、阴离子,结果表明至少5毫克的铜、锌,2.5毫克的铁、铝,2毫克的钙、镁、铅、砷(III),1毫克的铋、钴、镍、锰(II),0.2毫克的钨(VI)、钼(VI),0.1毫克的铬(VI)、银,50微克的硒(IV)、碲(IV),10微克的镓、铟、锗、金不干扰测定。

钼有严重干扰,但一般汞矿中含量极微,含量高时可用二甲基乙二肟掩蔽。实验中发现高价钼有严重干扰,10微克五氧化二钼存在,加入硫氰酸盐后便不能回复亮黄色。但加入五滴过氧化氢后至少可允许1毫克五氧化二钼。过氧化氢的引入对测定无影响。铋在pH5~6时强烈水解使结果有所偏低,在测定液中只能允许30微克(相当于0.6%)以下,但一般辰砂样品中含量甚微。大于1毫克的锰(II)使终点判断稍有困难。大于200毫克的氯离子可导致终点延缓。

表1 样品分析结果

Table 1 Comparison of analytical results for Hg

样品号	硫氰酸钾法结果(%)	本法结果(%)
辰砂 1		84.57
辰砂 1		84.25
辰砂 1	84.49	84.41
辰砂 2		85.71
辰砂 2		85.55
辰砂 2	85.70, 35.97	85.82

注：①本法将汞列入辰砂单矿物主、微量元素的系统分析。操作：取30~50毫克样，加入1+1硫酸5~7毫升及硝酸钾分解后，稀至100毫升，分取10~20毫升清液按此法测定汞（EDTA与硫氰酸铵适量多加），余下部分可测其他项目。

#### 四、样品分析

1. 分析手续 称取5毫克左右的辰砂于10毫升小烧杯中，加入1+1硫酸1毫升，在电热板上蒸

至冒烟时，再分多次少量（每次30毫克以下）加入固体硝酸钾0.2~0.3克（每加一次间隔1~2分钟，低温加热，保持徐徐冒烟，以防溶剂蒸发过快），直至样品完全分解，切勿干涸，取下冷却后，加水3~5毫升，温热溶解盐类后转入250毫升锥瓶中，加入EDTA2.5毫升（样品含钒时加3~5滴过氧化氢），以微量滴定管同上述试验方法完成滴定。

硝酸铅滴定液的标定：分取汞标准溶液20毫升（约4毫克汞）同上述法完成滴定（可不加硫酸省去中和）。

2. 结果对比 用本法对辰砂单矿物样品进行了分析，其结果见下表，与蒸馏分离硫氰酸钾法结果基本吻合。

湖南地矿局实验室

蔡悦林 供稿

#### 主要参考文献

1. K. N. Rao, Sarala Rao and V. Lalitha Kumari <Talanta>1983, Vol 30, No. 8, 611~613