



2.1.2. Mineralizacja próbek do oznaczania rtęci w formach użytkowych preparatów rtęcioorganicznych zawierających ponad 5% związków chloroorganicznych lub węglanu wapniowego

2.1.2.1. Aparatura

- Kolba stożkowa pojemności 500 cm<sup>3</sup>, ze szlifem.
- Kolba stożkowa, pojemności 750 cm<sup>3</sup>, ze szlifem.
- Chłodnica wodna zwrotna ze szlifem, o długości płaszcza wodnego około 45 cm.
- Chłodnica powietrzna o długości 150 cm i średnicy 2,5 cm, ze szlifem.
- Tygiel z sączkiem ze spiekanego szkła 1G3.
- Tygiel z sączkiem ze spiekanego szkła 63G3.

2.1.2.2. Odczynniki i materiały

- Kwas solny cz.d.a., roztwór 1+1 (obj.).
- Kwas solny cz.d.a., roztwór około 2n.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór około 5n.
- Azotan potasowy cz.d.a., sprasowany w pastylki.
- Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84).
- Siarkowódór.
- Azbest do tygli Goocha.

2.1.2.3. Wykonanie mineralizacji. Badaną próbkę, zawierającą 0,15 ÷ 0,25 g rtęci, zważoną z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w suchej kolbie stożkowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>. W przypadku produktu ciekłego odważka nie powinna przekraczać objętości 10 cm<sup>3</sup>. Kolbę połączyć z chłodnicą wodną i wprowadzić przez nią do kolby 50 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1). Zawartość kolby gotować przez 1 godz, często wstrząsając. Po tym czasie zawartość kolby lekko ochłodzić, dodać 50 cm<sup>3</sup> zimnej wody i całość silnie wstrząsać, aby nie dopuścić do utworzenia grubych grudek związków chloroorganicznych. Po odłączeniu chłodnicy kolbę z zawartością ostudzić, zanurzając ją w naczyniu z zimną wodą. Zawartość kolby przesączyć przez tygiel z sączkiem ze spiekanego szkła 1G3 z cienką warstwą azbestu do tygli Goocha. Kolbę i osad na sączku przemyć kilkoma porcjami zimnej wody, nie dopuszczając do całkowitego odciągnięcia wody z sączka. Całkowita ilość przesączu powinna wynosić około 400 cm<sup>3</sup>. Do przesączu umieszczonego w kolbie stożkowej pojemności 750 cm<sup>3</sup> dodać roztworu wodorotlenku sodowego do pH około 4 (sprawdzić papierkiem wskaźnikowym). Następnie dodać 0,2n roztworu kwasu solnego w ilości 2 cm<sup>3</sup> na każde 100 cm<sup>3</sup> roztworu, ogrzać do temperatury 40 ÷ 50°C i przez roztwór przepuszczać siarkowódór w ciągu co najmniej 15 min.

Po całkowitym strąceniu osad siarczku rtęci przesączyć przez tygiel z sączkiem ze spiekanego szkła 63G3 z niewielką ilością azbestu do tygli Goocha. Kolbę i osad na sączku przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na chlorki. Po dokładnym odsączeniu wody tygiel z osadem umieścić w kolbie, w której przeprowadzono strącenie siarczku, dodać 15 g azotanu potasowego w pastylkach i 50 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego. Na kolbę założyć chłodnicę powietrzną, zawartość kolby ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 1 godz.

Dalej postępować jak podano w 2.1.1.3.

2.1.3. Ekstrakcja benzenem składnika czynnego z form użytkowych związków rtęcioorganicznych w stanie stałym

2.1.3.1. Aparatura. Aparat do szybkiej ekstrakcji składający się z:

- kolby stożkowej z szeroką szyjką,
- chłodnicy wodnej metalowej,
- sączka szklanego.

2.1.3.2. Wykonanie ekstrakcji. Odważkę badanej próbki w ilości określonej w normie przedmiotowej, zważoną z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w suchym sączku szklanym aparatu ekstrakcyjnego i przykryć krążkiem bibuły do sączenia. Ekstrakcję prowadzić 50 cm<sup>3</sup> benzenu cz. umieszczonego uprzednio w kolbie aparatu. Czas trwania ekstrakcji przy intensywnym wrzeniu benzenu powinien wynosić 4÷5 godz. Po skończonej ekstrakcji roztwór benzenowy przemieścić ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dopełnić benzenem do kreski i starannie wymieszać.

W przypadku oznaczania zawartości rtęci metodą miareczkowania tioglikolanem sodowym postępować wg 2.3.5.

W przypadku oznaczania zawartości rtęci po uprzedniej mineralizacji odpowiednią część roztworu benzenowego odpipetować do kolby stożkowej ze szlifem pojemności 750 cm<sup>3</sup>, roztwór odparować prawie do sucha i przeprowadzić mineralizację wg 2.1.1 lub 2.1.2.

2.2. Oznaczanie zawartości rtęci w związkach rtęcioorganicznych przez miareczkowanie rodankiem potasowym lub amonowym po uprzedniej mineralizacji

2.2.1. Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu jonów rtęci mianowanym roztworem rodanku potasowego lub amonowego w obecności siarczanu żelazowo-amonowego jako wskaźnika.

2.2.2. Odczynniki

- Siarczan żelazowo-amonowy cz.d.a., roztwór około 15-procentowy, przygotowany w sposób następujący: 15 g siarczanu żelazowo-amonowego rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> wody i zakwaszyć kwasem azotowym cz.d.a. (1,4) do usunięcia brunatnego zabarwienia roztworu.
- Siarczan żelazawy cz.d.a., roztwór około 0,2n.
- Rodanek potasowy lub amonowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

2.2.3. Wykonanie oznaczania. Roztwór otrzymany po mineralizacji próbki, przeprowadzonej wg 2.1.1 lub 2.1.2 odbarwić przez dodanie kroplami możliwie najmniejszej ilości roztworu siarczanu żelazowego, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i całość miareczkować 0,1n roztworem rodanku potasowego lub amonowego.

2.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość rtęci obliczyć w procentach (X) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot n \cdot 10,03}{m}$$

w którym:

$V$  - objętość roztworu rodanku zużytego do miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,

$n$  - normalność roztworu rodanku,

$m$  - odważka próbki, g,

10,03 - mnożnik przeliczeniowy.

**2.2.5. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 2% wyniku niższego.

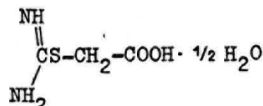
**2.3. Oznaczanie zawartości rtęci w związkach rtęcioorganicznych przez miareczkowanie tioglikolanem sodowym po uprzedniej mineralizacji**

**2.3.1. Zasada oznaczania** polega na miareczkowym oznaczaniu rtęci lub związków rtęcioorganicznych mianowanym roztworem tioglikolanu sodowego w obecności tiofluoresceiny jako wskaźnika.

**2.3.2. Aparatura.** Biureta pojemności  $10 \text{ cm}^3$  ze zbiornikiem w górnej części i kurkiem podwójnym.

**2.3.3. Odczynniki**

a) Tioglikolan sodowy cz.d.a., roztwór około 0,05n, przygotowany z kwasu pseudotiohydantoinowego cz.d.a.



w sposób następujący: do kolby stożkowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odważyć  $7,50 \text{ g}$  kwasu pseudotiohydantoinowego, zważonego z dokładnością do  $0,01 \text{ g}$ , i  $7,5 \text{ g}$  wodorotlenku sodowego cz.d.a., zważonego z dokładnością do  $0,01 \text{ g}$ . Całość zalać  $25 \text{ cm}^3$  wody i gotować łagodnie przez  $15 \text{ min}$ . Po ochłodzeniu zawartość kolby przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $1 \text{ dm}^3$  i uzupełnić do kreski 0,1-procentowym roztworem siarczynu sodowego.

Do sporządzenia roztworu siarczynu sodowego używać wody świeżo wygotowanej. Roztwór pozostawić w spokoju na 2 dni. Po tym czasie roztwór przelać do biurety ze zbiornikiem w górnej części, oddzielając ewentualny osad. Roztwór przechowywać w atmosferze gazu obojętnego.

b) Chlorek rtęciowy cz.d.a., roztwór ściśle 0,05n, przygotowany w następujący sposób: odważkę chlorku rtęciowego w ilości  $3,3940 \text{ g}$ , zważoną z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ , umieścić w kolbie pomiarowej pojemności  $0,5 \text{ dm}^3$ , dodać około  $0,5 \text{ g}$  chlorku sodowego cz. i całość rozpuścić w wodzie. Po rozpuszczeniu objętość kolby uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać.

c) Wodorotlenek amonowy cz.d.a., roztwór około 1n, przygotowany przez rozcieńczenie  $75 \text{ cm}^3$  25-procentowego roztworu amoniaku wodą do objętości  $1 \text{ dm}^3$ .

d) Alkohol etylowy - rektyfikat.

e) Tiofluoresceina, wskaźnik, roztwór około 0,05-procentowy w około 0,1n roztworze wodorotlenku amonowego. Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

**2.3.4. Nastawianie miana roztworu tioglikolanu sodowego.** Normalność roztworu tioglikolanu sodowego ustalić przy użyciu roztworu chlorku rtęciowego bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania rtęci.

Do kolby stożkowej ze szlifowanym korkiem, pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , odmierzyć  $10,0 \text{ cm}^3$  roztworu chlorku rtęciowego, dodać  $30 \text{ cm}^3$  wody,  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku amonowego,  $1 \text{ cm}^3$  roztworu tiofluoresceiny i całość miareczkować roztworem tioglikolanu sodowego do uzyskania czerwono-fioletowego zabarwienia roztworu.

Normalność roztworu ( $n$ ) obliczyć wg wzoru

$$n = \frac{10 \cdot 0,05}{V}$$

w którym  $V$  - objętość roztworu tioglikolanu sodowego zużytego do miareczkowania,  $\text{cm}^3$ .

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,0005.

**2.3.5. Wykonanie oznaczania.** Odważkę badanej próbki, zawierającą  $0,05 \div 0,08 \text{ g}$  rtęci, zważoną z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ , umieścić w suchej kolbie stożkowej ze szlifowanym korkiem pojemności  $200 \text{ cm}^3$ . W przypadku oznaczania zawartości rtęci w roztworze benzenowym otrzymanym wg 2.1.3.2 odpowiednią ilość roztworu benzenowego, zawierającego  $0,05 \div 0,08 \text{ g}$  rtęci, odmierzyć pipetą do suchej kolby stożkowej i roztwór odparować do sucha.

Do kolby dodać  $50 \text{ cm}^3$  etanolu, starannie wymieszać, dodać  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku amonowego i  $10 \text{ cm}^3$  roztworu tiofluoresceiny.

Zawartość kolby miareczkować roztworem tioglikolanu sodowego do zmiany barwy roztworu z czerwonego do czerwono-fioletowego.

**2.3.6. Obliczanie wyników.** Zawartość rtęci obliczyć w procentach ( $X$ ) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot n \cdot 20,061 \cdot K}{m}$$

w którym:

$V$  - objętość roztworu tioglikolanu sodowego zużytego do miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,

$n$  - normalność roztworu tioglikolanu sodowego,

$m$  - odważka badanej próbki, g,

$K$  - stosunek objętości roztworu pobranego do oznaczania do całkowitej objętości ekstraktu benzenowego (tylko w przypadku oznaczania rtęci w ekstrakcie otrzymanym wg 2.1.3.2).

**2.3.7. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 2% wyniku niższego.

**2.4. Oznaczanie N-etylortęcio-p-toluenosulfonamidu w produkcie technicznym metodą wagową**

**2.4.1. Zasada oznaczania** polega na różnicy rozpuszczalności czystego produktu oraz zanieczyszczeń: substancja aktywna jest dobrze rozpuszczalna w dwumetyloformamidzie i mało rozpuszczalna w wodzie. Doświadczalnie ustalona poprawka na rozpuszczalność wynosi +1%.

**2.4.2. Zakres stosowania metody.** Metodę stosuje się do analizy produktu czystego i produktu technicznego.

**2.4.3. Odczynniki.** Dwumetyloformamid cz.

**2.4.4. Wykonanie oznaczania.** Odważkę 2,0g próbki, ważoną z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w zlewce pojemności 25 cm<sup>3</sup>, uprzednio wysuszonej do stałej masy w temperaturze 60°C i ważonej z dokładnością do 0,0002 g, suszyć w temperaturze 60°C w ciągu 4 godz i zważyć. Zawartość zlewki zadać 15 cm<sup>3</sup> dwumetyloformamidu i rozpuścić mieszając przeciekem szklanym. Roztwór przesączyć ilościowo przez miękki sączek, zbierając przesącz do zlewki pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Zlewkę i sączek przemyć dwukrotnie dwumetyloformamidem, porcjami po 5 cm<sup>3</sup>. Do przesączu dodać porcjami, ciągle mieszając, 75 cm<sup>3</sup> wody. Wytrąconą zawiesinę pozostawić w spokoju na 30 min do całkowitego skoaagulowania osadu, a następnie przesączyć ilościowo przez tygiel z sączkiem ze splekanego szkła G4, uprzednio wysuszony do stałej masy w temperaturze 60°C i ważony z dokładnością do 0,0002 g. Osad w tyglu przemyć 25 cm<sup>3</sup> wody, tygiel wraz z osadem wysuszyć do stałej masy w temperaturze 60°C i zważyć.

Zawartość N-etylortęcio-p-toluenosulfonanilidu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m} + 1$$

w którym:

- $m_1$  - masa sączka z osadem, g,
- $m_2$  - masa sączka pustego, g,
- $m$  - odważka badanej próbki, g,
- 1 - poprawka na rozpuszczalność, %.

**2.4.5. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, między którymi różnica nie przekracza 1.

**2.5. Oznaczanie octanu fenylortęciowego przez ekstrakcję**

**2.5.1. Zasada oznaczania** polega na ekstrakcji octanu fenylortęciowego benzenem w ściśle określonych warunkach i miareczkowym oznaczeniu octanu fenylortęciowego w ekstrakcie benzenowym.

**2.5.2. Aparatura**

- a) Kolba stożkowa pojemności 250 cm<sup>3</sup>.
- b) Korek z zamontowanym mieszadłem szklanym z zamknięciem rtęciowym.
- c) Termostat utrzymujący stałą temperaturę z dokładnością do co najmniej  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

**2.5.3. Odczynniki** - wg 2.3.3 oraz benzen cz.d.a.

**2.5.4. Wykonanie oznaczania.** Odważkę badanej próbki w ilości 1,0 g, sporządzoną z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 50,0 cm<sup>3</sup> benzenu i wstawić do termostatu o temperaturze  $17 \pm 20^\circ\text{C}$ . Kolbę zamknąć korkiem z mieszadłem. Mieszadło opuścić prawie do dna kolby i włączyć silnik. Szybkość obrotów uregulować tak, aby mieszanie było intensywne lecz niezbyt gwałtowne. Po upływie 20 min przerwać mieszanie, roztwór benzenowy przesączyć szybko przez karbowany sączek z bibuły, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 200 cm<sup>3</sup> z korkiem szlifowanym i szczelnie zamknąć kolbę. Pobrać 20,0 cm<sup>3</sup> roztworu benzenowego do zlewki pojemności 250 cm<sup>3</sup> i odparować do sucha.

Do zlewki dodać 50 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego i dalej postępować jak w 2.3.5.

Jeżeli zawartość octanu fenylortęciowego w produkcie technicznym wynosi poniżej 30%, należy zwiększyć odważkę, tak aby ilość octanu fenylortęciowego wynosiła około 0,4 g.

**2.5.5. Obliczanie wyników.** Zawartość octanu fenylortęciowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{2,5 \cdot V \cdot n \cdot 336,6}{10 \cdot m}$$

w którym:

- $V$  - objętość roztworu tioglikolanu sodowego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,
- $n$  - normalność roztworu tioglikolanu sodowego,
- $m$  - odważka próbki, g.

**2.5.6. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, między którymi różnica nie przekracza 5% wyniku niższego.

K O N I E C