

Экспериментальное исследование растворимости металлической ртути в воде

Ю. В. Алехин, Н. Р. Загртденов, Р. В. Мухамадиярова, А. С. Смирнова
 Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва
alekhin@geol.msu.ru, факс: 8 (495) 939 4808, тел.: 8 (495) 939 4962

Ключевые слова: растворимость металлической ртути; растворимость ртути в воде, константа Генри для паров ртути

Ссылка: Алехин, Ю. В., Н. Р. Загртденов, Р. В. Мухамадиярова, А. С. Смирнова (2011), Экспериментальное исследование растворимости металлической ртути в воде, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6006, doi:10.2205/2011NZ000136.

Растворимости элементарной ртути в воде в интервале температур 120–500⁰С посвящены экспериментальные работы, выполненные в ИЭМ РАН [Сорокин, 1973; Сорокин и др., 1978; Сорокин и др., 1988]. Достаточно большое число публикаций для интервала 20–120⁰С вдоль линии давления насыщенного пара воды при кажущейся согласованности и единстве температурной зависимости растворимости находятся в очевидном противоречии с надежными высокотемпературными данными (рис. 1).

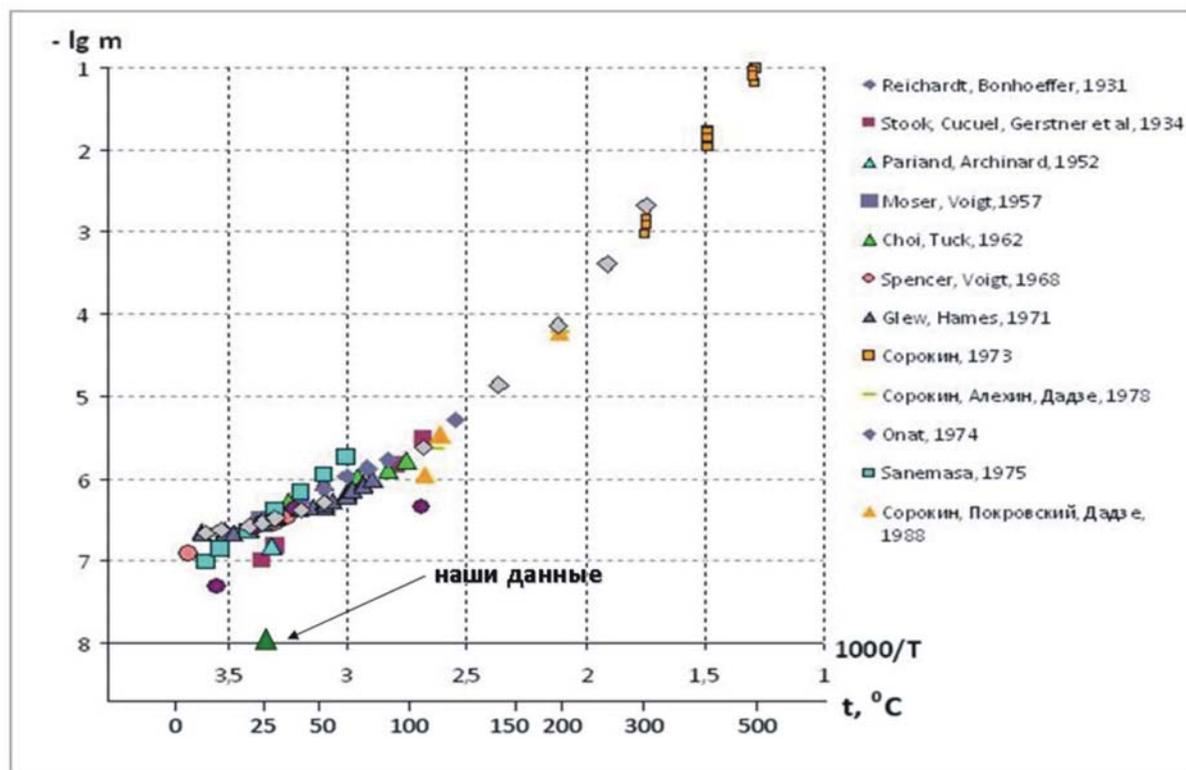


Рис. 1. Растворимость ртути в воде как функция обратной температуры

Необычная нелинейность зависимости $\lg m - 1/T$ для простой реакции $Hg^0(ж) - Hg^0(р-р)$ при $\Delta C_p = 0$ заставляет предполагать смену доминирующей формы в растворе в области низких температур. Нами была выдвинута версия о полном доминировании формы $Hg^0(р-р)$ при высоких температурах, когда растворимость элементарной ртути высока, и преобладании окисленных форм ртути при низких.

Экстраполяцией этой версии в область низких температур (рис. 2) было получено значение растворимости Hg^0 , отвечающее при температуре 20⁰С концентрации 1,99 мкг/л. Прочие значения экстраполяции приведены в таблице 1.

Табл. 1. Значения концентраций, рассчитанные по экстраполяции литературных данных

| t, °C | 1000/T | -lg m | C _{Hg(0)} , мкг/л |
|-------|--------|-------|----------------------------|
| 20 | 3,411 | 8,004 | 1,99 |
| 25 | 3,354 | 7,830 | 2,97 |
| 40 | 3,193 | 7,343 | 9,10 |
| 60 | 3,002 | 6,763 | 34,65 |
| 80 | 2,831 | 6,248 | 113,45 |

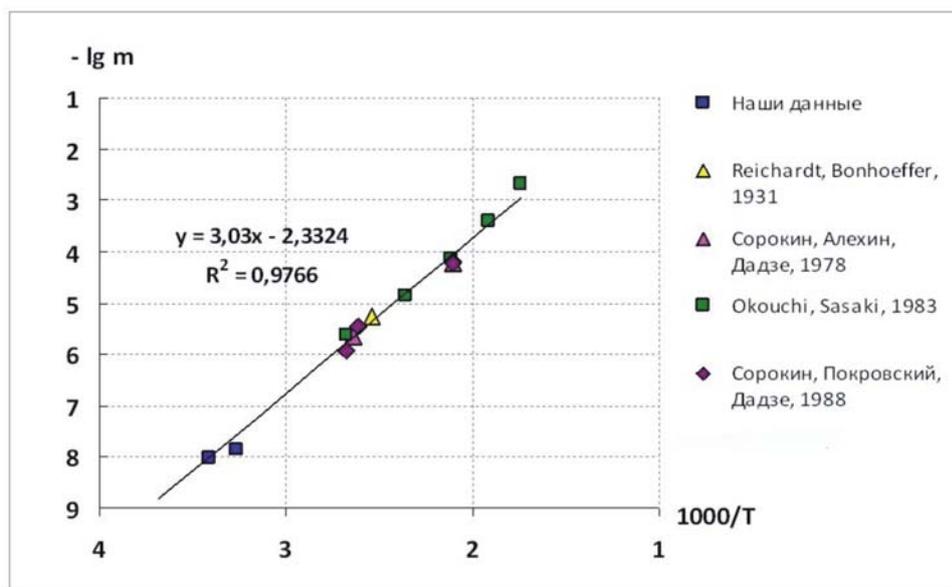


Рис. 2. Экстраполяция высокотемпературных данных в область низких температур и положение наших данных

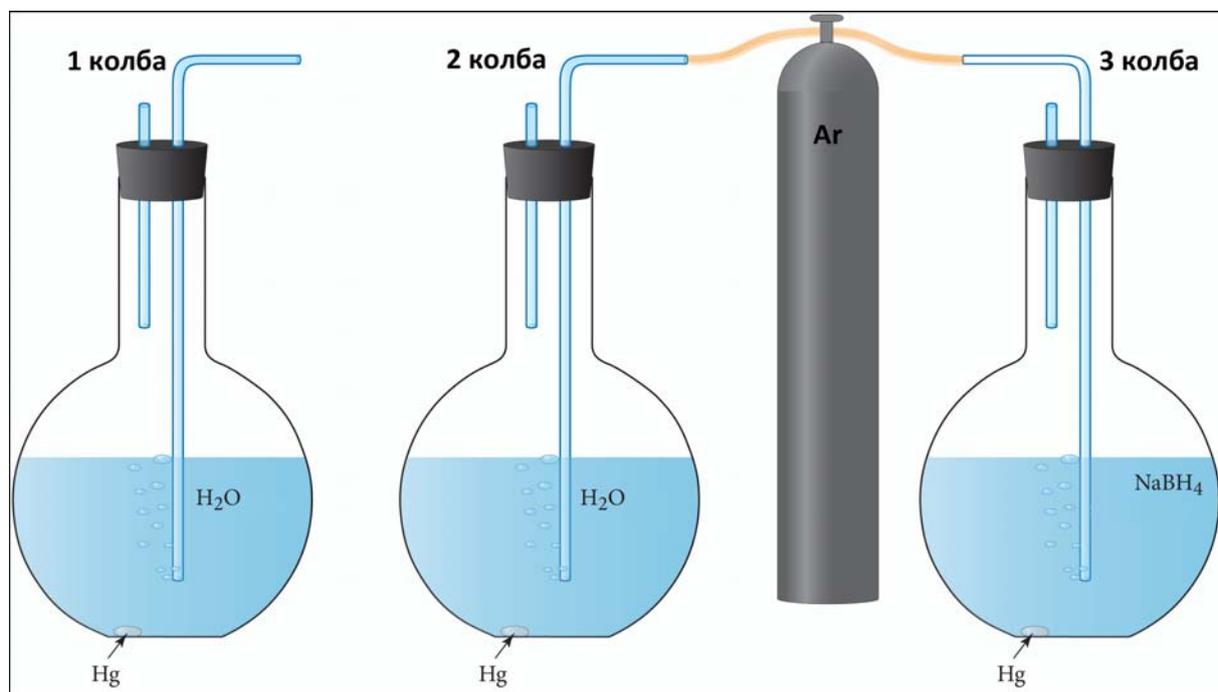


Рис. 3. Схема эксперимента:

- 1-я колба: кислородная атмосфера;
- 2-я колба: аргоновая атмосфера;
- 3-я колба: аргоновая атмосфера + NaBH₄

АЛЕХИН И ДР.: РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ В ВОДЕ

В экспериментах небольшое количество металлической ртути помещалось в колбы с 2,5 литрами дважды дистиллированной воды. Барботирование газов и пробоотбор осуществлялись через стеклянные трубки разной длины в отверстиях пробок. Пробки и все стыки были герметизированы парафином. Первая колба оставлена равновесной с атмосферным воздухом, через две другие под давлением пропускался аргон на протяжении 15 минут. В третью колбу изначально был добавлен борогидрид натрия как восстановитель. Схема эксперимента представлена на рисунке 3.

Пробы объемом 25 мл отбирались в ходе эксперимента несколько раз с помощью 50 мл шприца. Сначала опыт проводился при 20⁰С. Затем колба №3 была помещена в сушильный шкаф и насыщалась при температуре 33⁰С. По этим данным были построены кинетические серии (рис. 4, 5).

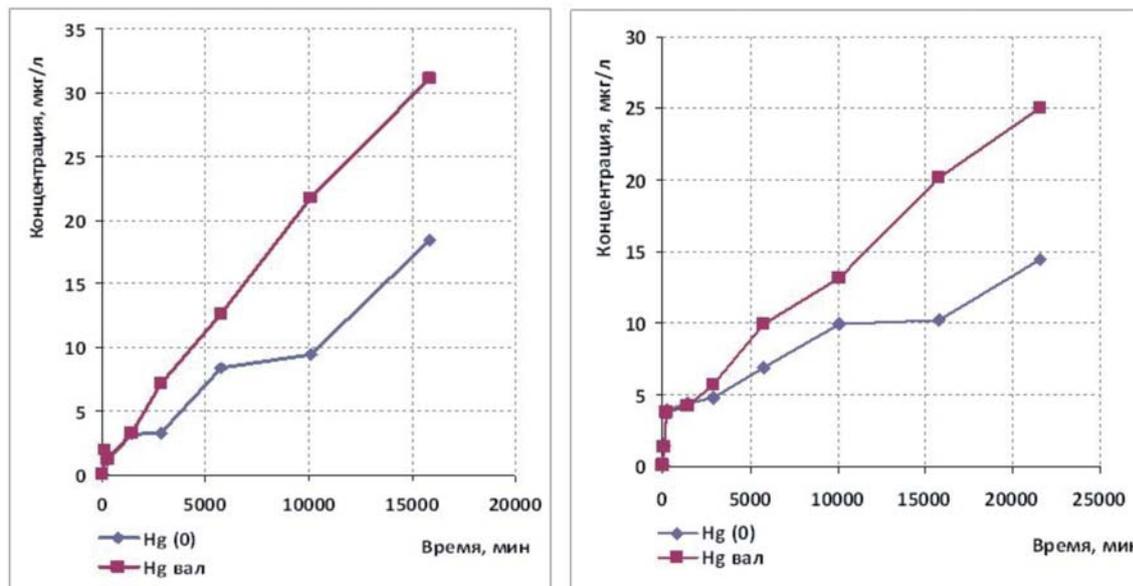


Рис. 4. Кинетические серии при 20⁰С в кислородной и аргонной средах

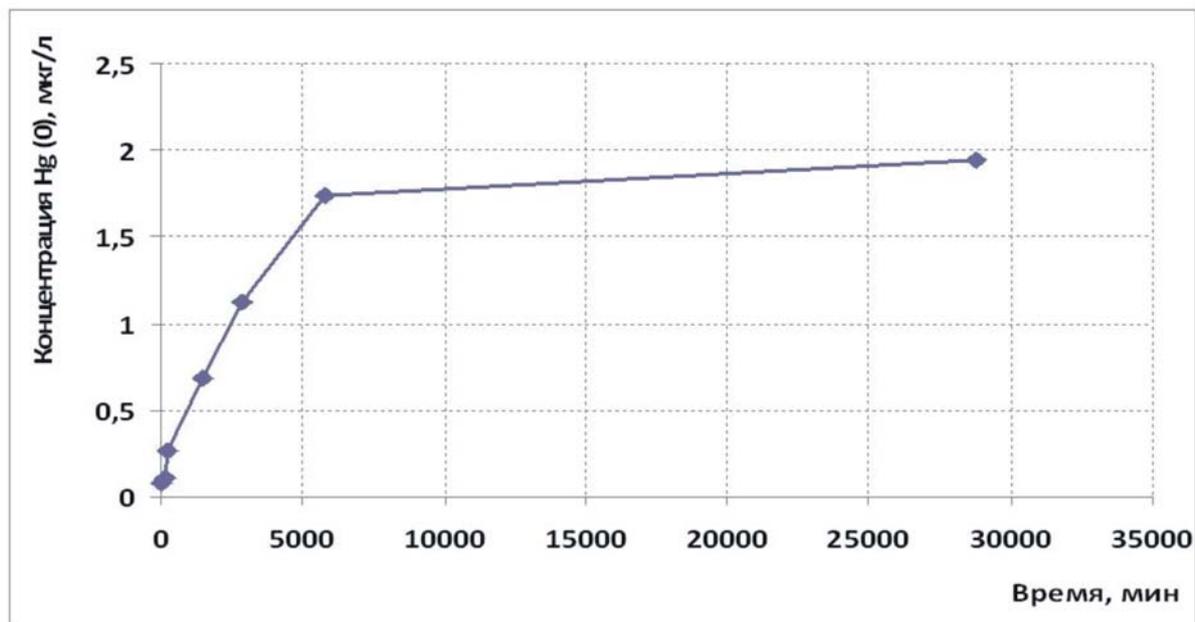


Рис. 5. Кинетическая серия в сильно восстановительной обстановке при 20⁰С, заданной генерацией водорода по реакции $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} + 4\text{H}_2 \uparrow$

Определение ртути на атомном абсорбере УКР-1МЦ проводилось методом холодного пара с помощью аналитического блока ПАР-3М. Принцип анализа основан на дискретном измерении концентрации паров ртути с предварительным накоплением элементарной ртути на

коллекторе, представленном биспиральным сорбентом с золотым покрытием. Ртуть накапливается на золотой подложке с образованием амальгамы, после чего отжигается и пары поступают на детектор, который представляет собой атомно-абсорбционный фотометр со стабилизированной безэлектродной ртутной лампой с длиной волны излучения 254 нм. Таким образом регистрируется содержание элементарной ртути. Вначале пробы вносились напрямую, без какой-либо подготовки и таким путем определялось исходное количество нуль-валентной ртути. В параллельные аликвоты проб вносились растворы NaBH_4 , что восстанавливало все остальные формы до нулевой валентности перед определением валовых содержаний ртути.

При 33°C в колбу с кислородной атмосферой был внесен борогидрид натрия и, как видно на рис. 6, концентрация нуль-валентной ртути в ней уменьшилась, стабилизируясь на значении 2,75 мкг/л.

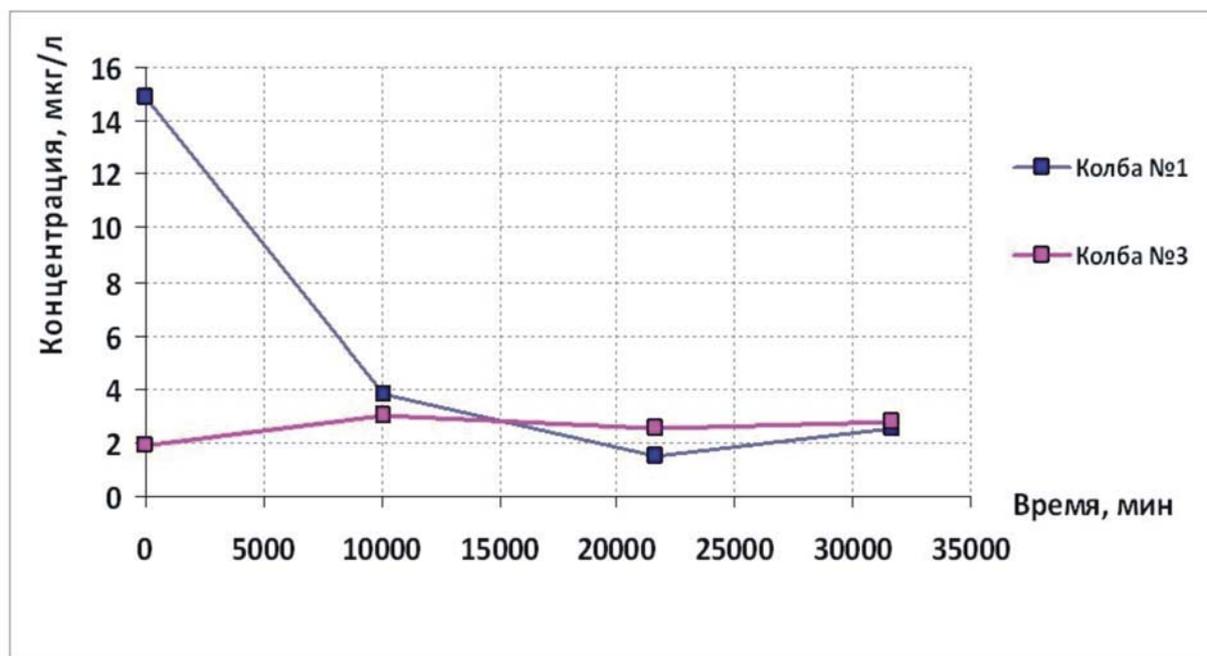
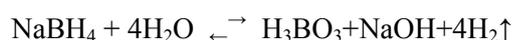


Рис.6. Подход к равновесию “снизу” и “сверху” при 33°C в восстановительной обстановке

Интенсивное восстановление происходит, очевидно, за счет первоначально атомарного водорода, образующегося в ходе суммарной реакции гидролиза борогидрида натрия NaBH_4 :



Таким образом, положение ртути в стандартном ряду напряжений металлов не является препятствием для возникновения аналитически значимых концентраций окисленных форм на фоне крайне низкой растворимости $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ при низкой упругости паров ртути (летучести) в области стандартных температур. Проведенные эксперименты по растворимости ртути в интервале низких температурах в различных окислительно-восстановительных условиях подтвердили это предположение. Это доказывается практически абсолютным совпадением наших данных по растворимости ртути в восстановительных условиях с экстраполированными на 20°C данными Сорокина с соавторами. Линейная экстраполяция для $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ дает величину растворимости 1,99 мкг/л. Нами экспериментально получено значение 1,95 мкг/л. Эта величина на полтора порядка ниже, чем валовая растворимость в окислительных условиях.

Выводы:

1. Экспериментально подтверждена версия о доминировании формы Hg_{aq}^0 при высоких температурах и найдена константа реакции $\text{Hg}_{\text{liq}}^0 - \text{Hg}_{\text{aq}}^0$ ($\lg K = \lg m = -8,01$) при полном преобладании окисленных форм ртути в области низких температур, что позволяет рассчитать константы Генри для паров ртути из данных по летучести.

АЛЕХИН И ДР.: РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ В ВОДЕ

2. В кислородной атмосфере количество окисленных форм ртути во времени непрерывно растёт, что говорит о постоянном окислении ртути водой.

3. Экспериментально получено значение растворимости 1,95 мкг/л при 20⁰ С, что на полтора порядка ниже, чем валовая растворимость в окислительных условиях, и 2,75 мкг/л при 33⁰ С.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, Грант 11-05-93107-НЦНИЛ-а

Список литературы:

Сорокин, В. И. (1973). Растворимость ртути в воде в интервале температур 300–500⁰С и давлений 500–1000 атм. *Докл. АН СССР*. Т. 213, №4, сс. 852-855.

Сорокин, В. И., Ю. В. Алехин, Т. П. Дадзе (1978). Растворимость ртути в системах Hg-H₂O, HgS-(Cl)-H₂O и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир. *Очерки физико-химической петрологии*. Вып. 8, сс. 133-149.

Сорокин, В. И., В. А. Покровский, Т. П. Дадзе (1988). *Физико-химические условия образования сурмяно-ртутного оруденения*. М.: Наука, 144 с.

Choi, S. S., D. G. Tuck (1962). A neutron-activation study of the solubility of mercury in water. *J. Chem. Soc.* N 797, pp. 4080-4088.

Clever, H. L. (1987). *Mercury in liquids, compressed gases, molten salts, and other elements*. Pergamon Press, 245 p.

Glew, D. N., D. A. Hames (1971). Aqueous nonelectrolyte solutions. Mercury solubility in water. *Canad. J. Chem.* Vol. 49, N 19, pp. 3114-3118.

Kuntz, R. R., G. J. Mains (1964). The solubility of mercury in hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* Vol. 68, N 2, pp.408-410.

Moser, H. C., A. F. Voight (1957). Dismutation of mercurous dimer in dilute solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 79, N 8, pp.1837-1841.

Okouchi, S., S. Sasaki (1983). Chemical and Physical behavior of mercury in water. *Rept. Coll. Eng. Hosei Univ.* N 22, pp. 57-106.

Onat, E. (1974). Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 36, N 9, pp. 2029-2032.

Pariand, J. C., P. Archinard (1952). Sur la solubilité des métaux dans l'eau. *Bull. Soc. Chim. France*. F. 5/6, pp. 454-456.

Reichardt, H., K. F. Bohoeffer (1931). Über das Absorptionsspektrum von gelostem Quecksilber. *Ztsch. Phys.* Bd. 67. H. 11/12, ss. 780-789.

Stook, A., F. Cucuel, F. Gerstner et al. (1934). Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxidation des metallischen Quecksilber. *Ztschr. Anorg. Und allg. Chem.* Bd. 217. H.3, s. 241.