
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
58954—
2020

**РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ
И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ
ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

**Измерение массовой доли цинка
в минеральных формах**

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2020

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»
- 2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»
- 3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 августа 2020 г. № 470-ст
- 4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, оформление, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	3
4 Метод измерений	3
5 Точность (правильность и прецизионность) метода	3
6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы	4
7 Подготовка к выполнению измерений	5
7.1 Раствор трилона Б (соли динатриевой этилендиамина-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты) с молярной концентрацией 0,05 (0,025) моль/дм ³	5
7.2 Раствор диэтилдитиофосфата натрия (содового аэрофлота) с массовой концентрацией 40 г/дм ³	5
7.3 Спирт этиловый ректификованный, обезвоженный	6
7.4 Смесь Лоу	6
7.5 Хлоридно-аммиачный буферный раствор (рН 5,6—5,8)	6
7.6 Ксиленоловый оранжевый индикатор	6
7.7 Раствор фтористого аммония с массовой концентрацией 200 г/дм ³	6
7.8 Раствор хлорида аммония с массовой концентрацией 10 г/дм ³	6
7.9 Раствор гидроксида калия с массовой концентрацией 200 г/дм ³	6
7.10 Раствор серноватистокислового натрия (тиосульфата натрия) с массовой концентрацией 200 г/дм ³	6
7.11 Установление массовой концентрации раствора трилона Б	6
7.12 Приготовление растворов известной концентрации	7
7.13 Приготовление градуировочных растворов	7
7.14 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра к выполнению измерений	8
7.15 Отбор и подготовка проб	8
8 Подготовка материала проб для измерений	8
8.1 Растворение материала пробы для измерений массовой доли цинка в виде сульфатов	8
8.2 Растворение материала пробы для измерений массовой доли цинка в окисленных формах	9
8.3 Подготовка для измерения массовой доли цинка в виде сульфидов	10
9 Выполнение измерений	10
9.1 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли цинка	10
9.2 Титриметрический (комплексометрический) метод измерений массовой доли цинка	10
10 Обработка результатов измерений	11
11 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории	11
12 Оформление результатов измерений	12
Библиография	13

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Измерение массовой доли цинка в минеральных формах

Copper and complex ores, and products of their processing.
Methods for weight fraction measurement of zink in mineral forms

Дата введения — 2021—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический (комплексометрический) и атомно-абсорбционный методы измерений массовой доли цинка в минеральных формах в рудах медесодержащих и полиметаллических и продуктах их переработки.

Минеральные формы цинка и диапазон измерений массовой доли цинка представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Минеральные формы цинка

В процентах

Минеральные формы цинка	Массовая доля цинка
Сульфаты цинка	От 0,010 до 10,0 включ.
Окисленные минералы цинка: - оксиды (цинкит) - карбонаты (смитсонит) - силикаты (виллемит, каламин)	От 0,010 до 10,0 включ.
Сульфидные минералы цинка: - сфалерит - вюртцит - марматит	От 0,010 до 40,0 включ.

Общие требования к методике измерений, требования безопасности, контроль точности результатов измерений в соответствии с ГОСТ 32221.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксусноокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3769 Реактивы. Аммоний серноокислый. Технические условия

- ГОСТ 3773 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4518 Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия
ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 5955 Реактивы. Бензол. Технические условия
ГОСТ 8677 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия
ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 22867 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 27025 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний
ГОСТ 27068 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия
ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 32221 Концентраты медные. Методы анализа
ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ Р 8.563 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений
ГОСТ Р 8.753 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения
ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия
ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ Р 55878 Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия
ГОСТ Р 58144 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
СТ СЭВ 543 Числа. Правила записи и округления

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ 27025 и [1].

4 Метод измерений

4.1 Метод измерений массовой доли цинка в минеральных формах основан на селективном разделении минеральных форм цинка путем обработки пробы соответствующими растворителями с последующим измерением массовой доли цинка в полученных растворах атомно-абсорбционным или объемным (комплексометрическим) трилонометрическим методом.

4.2 Метод измерений массовой доли цинка в сульфатах основан на обработке проб водой.

В случае присутствия в руде значительных количеств оксидов и карбонатов, выделяющих цинк из водного раствора ее солей (оксидов кальция, магния, цинка, свинца или карбонатов этих металлов), а также металлического железа для растворения используют диэтилдитиофосфат натрия (содовый аэрофлот), с последующим извлечением цинка бензолом и разрушением образовавшегося комплекса кипячением с азотной кислотой.

4.3 Метод измерений свободных окисленных минералов цинка и сульфидов цинка основан на обработке пробы смесью Лоу по 7.4 с последующей фильтрацией. Фильтрат используют для определения окисленных форм цинка, а осадок на фильтре — для измерения массовой доли сульфидов цинка.

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

Точность измерений массовой доли цинка соответствует характеристикам, приведенным в таблицах 2 и 3 (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли цинка в медесодержащих и полиметаллических рудах и продуктах их переработки (за исключением цинковых концентратов)

В процентах

Диапазоны измерений массовой доли цинка	Показатели точности $\pm \Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,005	0,007
Св. 0,030 до 0,100 включ.	0,010	0,010	0,014
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,04	0,03	0,05
Св. 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,04	0,06
Св. 0,40 до 0,80 включ.	0,05	0,05	0,07
Св. 0,80 до 1,00 включ.	0,08	0,08	0,11
Св. 1,00 до 2,00 включ.	0,11	0,11	0,16
Св. 2,00 до 3,00 включ.	0,16	0,16	0,22
Св. 3,00 до 4,00 включ.	0,18	0,18	0,25
Св. 4,00 до 5,00 включ.	0,20	0,20	0,28
Св. 5,00 до 6,00 включ.	0,22	0,22	0,30
Св. 6,00 до 7,00 включ.	0,25	0,25	0,36
Св. 7,00 до 9,00 включ.	0,29	0,28	0,41

Окончание таблицы 2

Диазоны измерений массовой доли цинка	Показатели точности $\pm \Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
Св. 9,00 до 12,00 включ.	0,30	0,30	0,42
Св. 12,0 до 15,0 включ.	0,4	0,4	0,6

Т а б л и ц а 3 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли цинка в цинковых концентратах

В процентах

Диазоны измерений массовой доли цинка	Показатели точности $\pm \Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 15,0 до 25,0 включ.	0,3	0,3	0,4
Св. 25,0 до 30,0 включ.	0,3	0,4	0,4
Св. 30,0 до 40,0 включ.	0,3	0,4	0,5
Св. 40,0 до 45,0 включ.	0,4	0,5	0,5
Св. 45,0 до 55,0 включ.	0,4	0,5	0,6
Св. 55,0 до 60,0 включ.	0,5	0,6	0,6
Св. 60,0	0,5	0,6	0,7

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения на цинк;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью 0,0001 г;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- устройство механическое перемешивающее, обеспечивающее частоту колебаний платформы до 140 колебаний в минуту;
- титратор автоматический с фотометрической индикацией конечной точки титрования;
- рН-метр с комбинированным электродом с чувствительностью 0,05 единиц рН;
- баню водяную;
- колбы мерные 2—50—2, 2—100—2, 2—200—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—250—19/26 ТХС, Кн-2—500—29/32 ТХС, Кн-2—2000—29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—250 ТХС, В-1—1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- бюретки по ГОСТ 29251;
- мензурки по ГОСТ 1770;
- воронку делительную ВД-1—250 ХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- воронку Бюхнера по ГОСТ 9147;
- ступки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- посуду (чашки, тигли) из стеклоглерида марки СУ-2000;
- бумагу индикаторную универсальную;
- стандартные образцы (СО) состава раствора ионов цинка по ГОСТ Р 8.753;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:2, 1:9;
- аммоний фтористый по ГОСТ 4518, раствор 200 г/дм³;
- аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 10 г/дм³;
- аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
- аммоний сернокислый по ГОСТ 3769;
- бензол по ГОСТ 5955;
- воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 или воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144;
- диэтилдитиофосфат натрия (содовый аэрофлот), спиртовой раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³;
- квасцы железоаммонийные, раствор с массовой концентрацией 90 г/дм³;
- оксид кальция по ГОСТ 8677;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1 и раствор 1 моль/дм³;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61 и разбавленную 1:9;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- натрий уксуснокислый (натрия ацетат) по ГОСТ 199, раствор 200 г/дм³;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;
- спирт этиловый технический по ГОСТ Р 55878, обезвоженный;
- соль динатриевую этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652; раствор с молярной концентрацией 0,05 (0,025) моль/дм³;
- цинк по ГОСТ 3640 марки не ниже ЦВ;
- бумагу фильтровальную марки ФС (ФМ) по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные;
- индикатор ксиленоловый оранжевый;
- смесь ксиленолового оранжевого индикатора с азотнокислым аммонием или хлористым натрием в соотношении 1:100;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор 200 г/дм³;
- раствор буферный хлоридно-аммиачный (рН 5,6—5,8);
- воздух, сжатый под давлением от $2 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^5$ Па.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Раствор трилона Б (соли динатриевой этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты) с молярной концентрацией 0,05 (0,025) моль/дм³

Навеску соли массой 18,61 (9,31) г растворяют в 200 см³ нагретой до температуры от 50 °С до 60 °С воды. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, перемешивают, охлаждают, доливают до метки прокипяченной и охлажденной водой и перемешивают. Срок хранения раствора — три месяца.

Примечание — Допускается готовить растворы трилона Б из стандарт-титров.

7.2 Раствор диэтилдитиофосфата натрия (содового аэрофлота) с массовой концентрацией 40 г/дм³

К 1000 см³ обезвоженного этилового ректифицированного спирта (по 7.3) прибавляют 40 г диэтилдитиофосфата натрия, насыщают по времени от 8 до 10 дней, периодически (4—5 раз в сутки)

перемешивая раствор. Затем отфильтровывают спиртовой раствор через сухой фильтр на воронке Бюхнера. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения — три месяца.

7.3 Спирт этиловый ректификованный, обезвоженный

В сухую колбу вместимостью 2000 см³ помещают от 50 до 100 г оксида кальция и приливают 1000 см³ этилового спирта, оставляют на срок от двух до трех дней, периодически перемешивая раствор. Отфильтровывают обезвоженный спирт через сухой фильтр и сохраняют в сосуде с притертой пробкой. Срок хранения — три месяца.

7.4 Смесь Лоу

Навеску хлорида аммония массой 110 г помещают в стакан вместимостью 1000 см³, растворяют в 400 см³ воды, затем приливают 400 см³ аммиака, доливают водой до объема 1000 см³ и перемешивают. Срок хранения — три месяца.

7.5 Хлоридно-аммиачный буферный раствор (рН 5,6—5,8)

Навеску хлорида аммония массой 20 г помещают в стакан вместимостью 1000 см³, приливают 100 см³ воды, затем приливают 100 см³ аммиака, доливают водой до объема 1000 см³ и перемешивают. Контролируют показатель рН раствора с помощью рН-метра. При необходимости приливают раствор уксусной кислоты, разбавленной 1:9, или раствор аммиака, разбавленный 1:9 до значения рН 5,6—5,8. Срок хранения — три месяца.

7.6 Ксиленоловый оранжевый индикатор

Навеску индикатора массой 1 г растирают в тонкий порошок в ступке с навеской азотнокислого аммония или хлористого натрия массой 100 г. Срок хранения — один год.

7.7 Раствор фтористого аммония с массовой концентрацией 200 г/дм³

Навеску фторида аммония массой 20 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают от 50 до 70 см³ воды, перемешивают до растворения соли, доливают водой до объема 100 см³ и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение трех месяцев.

7.8 Раствор хлорида аммония с массовой концентрацией 10 г/дм³

Навеску хлорида аммония массой 10 г помещают в стакан вместимостью 1000 см³. Приливают от 150 до 200 см³ воды, перемешивают до растворения соли, доливают водой до объема 1000 см³ и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения — один год.

7.9 Раствор гидроксида калия с массовой концентрацией 200 г/дм³

Навеску гидроксида калия массой 20 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ приливают от 50 до 70 см³ воды, перемешивают до растворения соли, доливают до объема 100 см³ и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения — один год.

7.10 Раствор серноватисто-кислого натрия (тиосульфата натрия) с массовой концентрацией 200 г/дм³

Навеску серноватистого натрия массой 200 г помещают в стакан вместимостью 1000 см³, растворяют в 800 см³ воды, доливают водой до объема 1000 см³ и перемешивают. Срок хранения — три месяца.

7.11 Установление массовой концентрации раствора трилона Б

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают следующим образом: навеску цинка массой 0,1 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и оставляют в теплом месте на 1—2 ч до полного растворения цинка. Раствор разбавляют водой до 200 см³, прибавляют 8 г сернокислого аммония, 10 см³ раствора фтористого аммония, 5 см³ раствора тиосульфата натрия, от 0,05 до 0,1 г ксиленолового оранжевого индикатора. Раствор нейтрализуют добавлением по каплям серной кислоты, разбавленной 1:1, до появления бледно-розовой окраски. Затем приливают от 30 до

40 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора с рН от 5,6 до 5,8 и титруют цинк раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ до перехода окраски от малиновой в лимонно-желтую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б, С, выраженную в граммах цинка на 1 см³ раствора, г/см³, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где m — масса навески цинка, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

Раствор трилона Б устойчив в течение одного месяца.

7.12 Приготовление растворов известной концентрации

7.12.1 Раствор А ионов цинка с массовой концентрацией 1 мг/см³

В стакан (колбу) вместимостью 250 см³ помещают навеску металлического цинка массой 1,0000 г и растворяют в 60 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при умеренном нагревании до растворения навески. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/см³: раствор А разбавляют водой в 10 раз.

Раствор В ионов цинка с массовой концентрацией 0,01 мг/см³: раствор Б разбавляют водой в 10 раз.

Срок хранения раствора А — один год, раствора Б — три месяца, раствор В — применяют свежеприготовленным.

7.12.2 Раствор стандартного образца состава раствора ионов цинка

Раствор ионов цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ готовят в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов растворов ионов.

При приготовлении раствор доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

Раствор ионов цинка с массовой концентрацией 0,01 мг/см³ готовят разбавлением раствора ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 1:5.

7.13 Приготовление градуировочных растворов

7.13.1 Для построения градуировочной характеристики готовят серию градуировочных растворов.

7.13.2 В ряд мерных колб вместимостью 100 см³ приливают аликвоты растворов цинка, 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают, доливают водой до метки и перемешивают.

7.13.3 Данные для приготовления градуировочных растворов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Номер раствора	Исходный раствор	Аликвота, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация, мг/см ³
6	А	2	100	20
5	А	1	100	10
4	Б	5	100	5
3	Б	3	100	3
2	Б	1	100	1
1	В	1	100	0,1

Примечание — Массовые концентрации цинка в градуировочных растворах носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочной характеристики допускается использовать 3—7 градуировочных растворов, но не менее трех.

7.13.4 В зависимости от возможности программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрофотометра, допускается построение градуировочной характеристики как в координатах «значение абсорбции анализируемого раствора» — «массовая концентрация цинка», так и в координатах «значение абсорбции анализируемого раствора» — «массовая доля цинка».

7.13.5 Построение градуировочной характеристики, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрофотометра.

7.13.6 Построение градуировочной характеристики проводят каждый раз при выполнении измерений.

7.14 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра к выполнению измерений

7.14.1 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра осуществляют в соответствии с паспортом прибора и/или инструкцией по эксплуатации.

7.14.2 Градуировочные растворы по 7.13 распыляют в пламени «воздух-ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитических сигналов цинка в каждом градуировочном растворе.

7.14.3 Аналитическая линия, рекомендуемая для выполнения измерений, 213,9 нм.

Примечание — Допускается применение других аналитических линий при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.

7.15 Отбор и подготовка проб

7.15.1 Отбор и подготовку проб для измерений проводят в соответствии с нормативными документами на конкретную продукцию.

7.15.2 Одновременно через стадии подготовки проб проводят не менее двух холостых опытов для внесения поправки в результат измерения на чистоту реактивов.

8 Подготовка материала проб для измерений

8.1 Растворение материала пробы для измерений массовой доли цинка в виде сульфатов

8.1.1 Навеску пробы массой от 3 до 10 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ воды, перемешивают, закрывают пробкой, устанавливают на перемешивающее механическое устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. Полученную суспензию фильтруют через 1—2 слоя фильтра «синяя лента» или фильтровальной бумаги марки ФС (ФМ) в коническую колбу вместимостью 500 см³, промывая колбу, в которой проводили растворение, и фильтр от трех до четырех раз горячей водой.

Примечания

1 Допускается проводить растворение без механического перемешивания, оставляя раствор на 12 ч.

2 Допускается проводить фильтрование раствора под вакуумом через воронку Бюхнера с 1—2 фильтрами «синяя лента».

Далее определение массовой доли цинка в виде сульфатов проводят в соответствии с 8.1.3 или 8.1.4.

8.1.2 В случае присутствия в пробе значительного количества оксидов и карбонатов для растворения проб используют сухой содовый аэрофлот или спиртовой раствор содового аэрофлота с массовой концентрацией 40 г/дм³.

При применении сухого аэрофлота в колбу вместимостью 250 см³ помещают от 0,1 до 0,2 г аэрофлота, приливают от 100 до 200 см³ воды, помещают навеску пробы массой от 1 до 5 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, перемешивают, закрывают пробкой, устанавливают на перемешивающее механическое устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. В колбу приливают от 15 до 20 см³ бензола и снова устанавливают на перемешивающее механическое устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч.

При использовании спиртового раствора аэрофлота в широкогорлую колбу вместимостью 500 см³ приливают от 100 до 200 см³ воды, 2 см³ спиртового раствора аэрофлота и помещают навеску пробы, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, массой 5,0 г (при массовой доле водорастворимых форм цинка не более 0,1 %), 2,0 г (при массовой доле сульфата цинка свыше 0,1 % до 0,4 %) или 1,0 г (при массовой доле сульфата цинка свыше 0,4 %). Колбу устанавливают на перемешивающее механическое устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. Приливают от 10 до 15 см³ бензола и снова устанавливают на перемешивающее механическое устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера через фильтр «синяя лента», тщательно обмывая колбу водой. Осадок на фильтре промывают два раза порциями бензола от 4 до 5 см³ (в момент

приливания бензола водоструйный насос следует отключить). Бензольно-водный фильтрат переносят в делительную воронку и оставляют до полного расслаивания водного и бензольного слоев. Бензольную вытяжку сливают в колбу вместимостью от 50 до 100 см³. В делительную воронку приливают от 5 до 10 см³ воды, перемешивают в течение 1—2 мин, и повторно оставляют до полного расслаивания водного и бензольного слоев. Полученную бензольную вытяжку присоединяют к основному бензольному раствору. Отгоняют бензольную вытяжку на водяной бане до объема от 3 до 5 см³. К остатку приливают от 5 до 8 см³ азотной кислоты, добавляют около 1 г надсернистого аммония и кипятят под стеклом в течение от 15 до 20 мин.

Раствор охлаждают, приливают 2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают досуха. Остаток охлаждают, приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей. Далее подготовку раствора проводят по 8.1.3 или 8.1.4.

8.1.3 Для измерения массовой доли цинка в сульфатных минеральных формах атомно-абсорбционным методом раствор по 8.1.1 упаривают до объема 90 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор, полученный по 8.1.2, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

После отстаивания осадка полученный раствор поступает на измерение по 9.1.

Примечание — При необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

8.1.4 Для измерения массовой доли цинка в сульфатных минеральных формах титриметрическим (комплексометрическим) методом к фильтрату, полученному по 8.1.1 или 8.1.2, приливают от 3 до 4 см³ раствора железоаммонийных квасцов и аммиак до начала выделения гидроксида железа, прибавляют фторид аммония до растворения образовавшихся гидроксидов и добавляют в избыток до pH = 7, при этом контролируют pH раствора по универсальной индикаторной бумаге (pH = 7).

8.2 Растворение материала пробы для измерений массовой доли цинка в окисленных формах

8.2.1 Навеску пробы массой от 1 до 2 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают от 50 до 100 см³ (в соотношении на 1 г — 50 см³) смеси Лоу, закрывают часовым стеклом и нагревают в течение 2 ч при температуре от 50 °С до 60 °С, перемешивая и добавляя аммиак, разбавленный 1:2, по мере упаривания раствора, поддерживая первоначальный уровень раствора в колбе. Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают от четырех до шести раз теплым раствором хлорида аммония концентрацией 10 г/дм³ и от двух до трех раз горячей водой. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 см³. В полученном фильтрате определяют массовую долю цинка в окисленных минеральных формах по 8.2.2 или 8.2.3.

Осадок после фильтрования переносят на фильтр полностью, протирая стенки колбы кусочком фильтра. Осадок сохраняют для определения цинка в виде сульфидов по 8.3.

8.2.2 Для измерения массовой доли цинка в окисленных минеральных формах атомно-абсорбционным методом фильтрат по 8.2.1 кипятят до исчезновения запаха аммиака и упаривают до уменьшения объема раствора до примерно от 60 до 80 см³. Раствор охлаждают, приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доливают до метки водой, перемешивают. Полученный раствор поступает на измерение по 9.1.

8.2.3 Для измерения массовой доли цинка в окисленных минеральных формах титриметрическим методом фильтрат, полученный в 8.2.1, упаривают до объема от 100 до 120 см³. Охлаждают, приливают аммиак до начала выпадения гидроксида железа, прибавляют фторид аммония до растворения образовавшихся гидроксидов и добавляют избыток до pH = 7, контролируя pH раствора по универсальной индикаторной бумаге (pH = 7). Далее подготовку и измерение раствора проводят по 9.2.

8.2.4 Если в фильтрат после обработки смесью Лоу переходит свинец, то подготовку проб продолжают следующим образом: фильтрат, полученный в 8.2.1, упаривают до объема 50 см³, охлаждают, приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и дважды доводят до сернистых паров, обмывая стенки стакана водой. Затем приливают 50 см³ воды, нагревают до кипения, оставляют на 3 ч и отфильтровывают осадок сульфата свинца через фильтр «синяя лента». Промывают от трех до пяти раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают и продолжают подготовку раствора по 8.2.2 или 8.2.3.

8.3 Подготовка для измерения массовой доли цинка в виде сульфидов

8.3.1 Фильтр с осадком, полученный по 8.2.1, озоляют при температуре от 600 °С до 650 °С. Осадок переносят в стеклоглеродную чашку (тигель) и продолжают подготовку материала пробы по 8.3.2 или 8.3.3.

8.3.2 При измерении массовой доли цинка в виде сульфидов атомно-абсорбционным методом в стеклоглеродную чашку (тигель) приливают 5 см³ азотной кислоты, 10 см³ соляной кислоты, прибавляют 3 г фторида аммония или 5 см³ фтористоводородной кислоты. Содержимое чашки (тигля) выпаривают досуха и дважды обрабатывают соляной кислотой объемом по 10 см³, выпаривая раствор досуха. Полученный осадок растворяют при нагревании в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор поступает на измерение по 9.1.

Примечание — При необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

8.3.3 Если в пробе содержится свинец, то в стеклоглеродную чашку (тигель) приливают 5 см³ азотной кислоты, 10 см³ соляной кислоты, прибавляют 3 г фторида аммония или 5 см³ фтористоводородной кислоты, 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и дважды доводят до сернокислых паров, обмывая стенки чашки (тигля) водой. Затем приливают от 30 до 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, оставляют на 3 ч и отфильтровывают осадок сульфата свинца через фильтр «синяя лента». Промывают от трех до пяти раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают и продолжают подготовку раствора по 8.2.2 или 8.2.3.

9 Выполнение измерений

9.1 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли цинка

Анализируемый раствор вводят в пламя воздух-ацетилен атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют величину абсорбции атомов цинка при длине волны 213,9 нм. Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала и для расчета берут среднеарифметическое значение.

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показателя сигнала.

Рекомендованная максимальная величина измеряемой абсорбции примерно 0,4 Б. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или изменить угол разворота горелки.

Если концентрация цинка в анализируемом растворе превышает его концентрацию в растворе последней точки градуировочного графика, то проводят разбавление анализируемого раствора. Кислотность разбавленного анализируемого раствора создают добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:1, и она должна составлять 5 % по объему.

По найденному значению аналитического сигнала анализируемого раствора с учетом величины абсорбции раствора холостого опыта находят массовую концентрацию цинка по градуировочному графику.

Примечания

- 1 Допускается использовать для измерений массовой доли цинка метод ограничивающих растворов.
- 2 Допускается использовать для атомизации пробы пламя «пропан-бутан-воздух», если расхождения между параллельными определениями не превышают значений, указанных в таблицах 2 и 3.

9.2 Титриметрический (комплексометрический) метод измерений массовой доли цинка

К анализируемому раствору добавляют от 0,05 до 0,1 г ксиленолового оранжевого индикатора, приливают по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до появления желтого цвета раствора (рН = 5). К полученному раствору приливают 20 см³ раствора тиосульфата натрия концентрацией 200 г/дм³ (окраска раствора не изменяется), 20 см³ раствора уксуснокислого натрия концентрацией 200 г/дм³ (окраска раствора должна перейти в фиолетовый цвет, если цвет раствора остается желтым, то приливают по каплям раствор гидроксида калия массовой концентрации 200 г/дм³ до получения фиолетовой окраски раствора). Полученный раствор титруют раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетовой в лимонно-желтую.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Массовую долю цинка X , %, при измерении атомно-абсорбционным методом вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000} = \frac{C \cdot V}{m \cdot 10000}, \quad (2)$$

где C — массовая концентрация цинка, найденная по градуировочному графику, с учетом величины холостого опыта, мкг/см³;

V — объем анализируемого раствора, см³;

m — масса навески пробы, г.

10.2 Массовую долю цинка X_1 (при дополнительном разбавлении), %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C \cdot V \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2 \cdot 1000 \cdot 1000} = \frac{C \cdot V \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 10000}, \quad (3)$$

где C — массовая концентрация цинка, найденная по градуировочному графику, с учетом величины холостого опыта, мкг/см³;

V — объем анализируемого раствора, см³;

V_1 — конечный объем анализируемого раствора, см³;

V_2 — объем аликвоты раствора, см³;

m — масса навески пробы, г.

10.3 Массовую долю цинка X_2 , %, при измерении титриметрическим (комплексометрическим) методом, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C_{zn} \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где C_{zn} — массовая концентрация раствора трилона Б по цинку, г/см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование цинка, с учетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостого опыта, см³;

m — масса навески пробы, г.

10.4 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r , приведенных в таблицах 2 и 3.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подпункт 5.2.2.1).

10.5 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 2 и 3. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (пункт 5.3.3).

11 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории

11.1 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют для методик измерений с установленными показателями точности (правильности и прецизионности) и допущенными к применению в установленном порядке в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

11.2 При реализации методик измерений в лаборатории обеспечивают оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов измерений.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приводят во внутренних документах лаборатории.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

11.3 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) по ГОСТ Р 8.753 или аттестованные смеси (АС) по рекомендациям [2];

- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава;
- другие методики измерений с установленными показателями точности (контрольные методики измерений), с показателями точности не хуже, чем у применяемой методики.

11.4 Контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля (ОК) состоит в сравнении результата контрольного определения аттестованной характеристики образца для контроля \bar{X} с аттестованным значением C по рекомендациям [3]. При этом применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах анализируемых проб не должны вносить в результаты измерений статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

Если при проведении контроля применяют ОК, которые не использовались при установлении показателя точности результатов измерений, в случае превышения погрешности ОК одной трети погрешности методики измерений допускается норматив контроля K рассчитывать по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{AT}^2 + \Delta_{\bar{X}}^2}, \quad (5)$$

где Δ_{AT} — погрешность аттестованного значения ОК;

$\Delta_{\bar{X}}$ — значение показателя точности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению ОК.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \leq K_{rp}, \quad (6)$$

где C — аттестованное значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

X — найденное по градуировочному графику значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

K_{rp} — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики. Значения K_{rp} не должны превышать $0,5\Delta$ (погрешности анализа).

11.5 Оперативный контроль процедуры измерений с применением метода добавок или контрольной методики измерений реализуют в соответствии с алгоритмами, приведенными в рекомендациях [3]. Допускается использовать и другие способы оперативного контроля процедуры измерений.

11.6 Для проверки стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют процедуры контроля согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 и рекомендаций [3].

11.7 Выбор способа контроля зависит от анализируемых объектов и показателей, методов измерений, стоимости и длительности проведения измерений и т. п.

12 Оформление результатов измерений

12.1 За результат измерений принимают среднее арифметическое или медиану результатов параллельных определений.

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$), (где X — результат измерений, %; $\pm \Delta$ — характеристика погрешности измерений, %).

Примечания

1 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

2 При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2 Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

Библиография

- | | |
|---|--|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки |
| [2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60-2003 | Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке |
| [3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |

Ключевые слова: руды медесодержащие полиметаллические и продукты их переработки, минеральные формы, диапазоны измерений массовой доли цинка

БЗ 9—2020/21

Редактор *Е.А. Моисеева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Арьян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Половой*

Сдано в набор 10.08.2020. Подписано в печать 04.09.2020. Формат 60 × 84¹/₈. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 2,11.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
www.jurisizdat.ru y-book@mail.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru