

ОЛОВО

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

Издание официальное

ОЛОВО

Методы определения цинка

Tin. Methods for determination of zinc

ГОСТ
15483.9—78

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле цинка от 0,0003 до 0,002 %), атомно-абсорбционный (при массовой доле цинка от 0,001 до 0,002 %) методы определения цинка и визуальный колориметрический метод определения содержания цинка (при массовой доле цинка от 0,00001 до 0,00003 %).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 15483.0.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на фотометрировании окрашенного комплекса с дитизоном в четыреххлористом углероде. Пробу разлагают в смеси соляной и бромистоводородной кислот и брома. Олово отгоняют в виде бромида.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Воронки делительные вместимостью 50, 150 и 300—400 см³.Колбы мерные вместимостью 100 и 25 см³ с притертymi пробками.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261 и разбавленная 1 : 1.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения: 25 см³ соляной кислоты, 25 см³ бромистоводородной кислоты и 15 см³ брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1 : 200.

Перекись водорода по ГОСТ 10929.

Кислота уксусная особой чистоты по ГОСТ 18270.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199.

Буферный ацетатный раствор pH 4,7 : 136 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, приливают 60 см³ уксусной кислоты, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор очищают дитизоном, для чего 100 см³ раствора встряхивают с раствором дитизона с массовой долей 0,005 % в четыреххлористом углероде порциями по 2—3 см³ до тех пор, пока не перестанет изменяться цвет дитизона. Затем оставшиеся капли дитизона извлекают четыреххлористым углеродом и раствор фильтруют через небольшой бессольный фильтр.



Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), раствор с массовой долей 50 %. Очищают дитизоном так же, как буферный раствор.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по НТД, приблизительно раствор с массовой долей 0,05 % (запасной): 50 мг дитизона растворяют в 50 см³ четыреххлористого углерода, раствор переносят в делительную воронку и дважды встряхивают со 100 см³ раствора аммиака, разбавленного 1 : 200. Аммиачные растворы сливают вместе, приливают 100 см³ четыреххлористого углерода, прибавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1 : 1, до слабокислой реакции и встряхивают растворы до обесцвечивания водного слоя. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде переносят в чистую воронку, промывают, дважды встряхивая с водой, фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку из темного стекла. Раствор хранят в прохладном месте.

Дитизон: приблизительно раствор с массовой долей 0,005 %; готовят в день применения разбавлением запасного раствора четыреххлористым углеродом в 10 раз.

Цинк по ГОСТ 3640.

Растворы цинка стандартные.

Раствор А (запасной): 0,1000 г металлического цинка растворяют в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 · 10⁻⁴ г цинка.

Раствор Б; готовят в день применения: 10 см³ запасного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 1 · 10⁻⁵ г цинка.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Смесь хромовая: раствор с массовой долей 10 % двухромовокислого калия в концентрированной серной кислоте.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Посуду, необходимую для проведения анализа, моют последовательно хромовой смесью, соляной кислотой, водой и обмывают не менее двух раз дистиллированной водой.

2.3.2. Навеску олова массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ (или фарфоровую чашку вместимостью 100—150 см³), приливают 10 см³ смеси для растворения, накрывают часовым стеклом и оставляют без нагревания до полного растворения навески.

Затем обмывают часовое стекло 3 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха при умеренном нагревании. К охлажденному остатку приливают 5 см³ смеси и снова выпаривают досуха. Обработку 5 см³ смеси повторяют до полного удаления олова. К сухим солям приливают 5 см³ соляной кислоты, несколько капель перекиси водорода и выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой и перекисью водорода повторяют.

К сухому остатку приливают 4 см³ воды, накрывают часовым стеклом и подогревают до растворения солей. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 50 см³, обмывают стакан 4 см³ воды в два приема. К раствору в делительной воронке приливают 4 см³ буферного ацетатного раствора, 1 см³ серноватистокислого натрия, прибавляют 5 см³ раствора дитизона с массовой долей 0,005 % и встряхивают в течение 1 мин. После разделения слоев органический слой сливают в сухую мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см³. Экстракцию с 5 см³ дитизона повторяют до тех пор, пока новая порция дитизона не изменит свой цвет. Объединенные экстракты доводят до метки дитизоном, перемешивают и фильтруют раствор через сухой беззольный фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 540 нм или на фотоэлектроколориметре, пользуясь светофильтром с областью светопропускания 530—550 нм и кюветами с оптимальной толщиной слоя. В качестве раствора сравнения применяют раствор дитизона с массовой долей 0,005 %.

Из показаний оптической плотности анализируемого раствора вычитают показания оптической плотности контрольного опыта, проведенного через все стадии анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3.3. Построение градуировочного графика. В делительные воронки вместимостью 50 см³ отмеряют пипеткой или микробюреткой 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора Б,

С. 3 ГОСТ 15483.9—78

доливают водой до 8 см³, при перемешивании добавляют по 4 см³ буферного ацетатного раствора, по 1 см³ раствора серноватистокислого натрия, по 5 см³ раствора дитизона с массовой долей 0,005 % и далее проводят анализ, как указано в п. 2.3.2. В качестве раствора сравнения используют нулевой раствор.

Из оптической плотности градуировочных растворов вычитывают оптическую плотность нулевого раствора и по полученным данным строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

2.4.1. Массовую долю цинка (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса цинка, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески олова, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Массовая доля цинка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 0,0003	0,00015
Св. 0,0003 » 0,0005	0,0002
» 0,0005 » 0,001	0,0004
» 0,001 » 0,002	0,0065

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. С у щ и н о с т ь м е т о д а

Метод основан на избирательном поглощении света от стандартного источника атомами цинка. Раствор распыляют в ацетиленово-воздушное пламя атомно-абсорбционного спектрометра и измеряют абсорбцию при длине волн 213,8 нм.

3.2. А п п а р а т у р а, р е а к т и в ы, р а с т в о р ы

Спектрометр атомно-абсорбционный.

Стаканы из фторопласта вместимостью 50 см³.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная особой чистоты.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Смесь для растворения; готовят по ГОСТ 15483.2.

Смесь хромовая; раствор с массовой долей 10 % двухромовокислого калия в концентрированной серной кислоте.

Цинк по ГОСТ 3640.

Растворы цинка стандартные.

Раствор А: 0,1000 г цинка растворяют в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг цинка.

Раствор Б; готовят перед применением: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг цинка.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3. П р о в е д е н и е а н а л и з а

3.3.1. Посуду, необходимую для проведения анализа, подвергают предварительной обработке, как указано в п. 2.3.1.

3.3.2. Навеску образца массой 1,0000 г помещают в стакан из фторопласта вместимостью 50 см³ и приливают небольшими порциями 10 см³ смеси для растворения. Продолжают анализ по ГОСТ 15483.2.

Фотометрирование проводят при длине волн 213,8 нм в условиях, указанных в ГОСТ 15483.2.

Концентрацию цинка устанавливают по градуировочному графику, фотометрируя одновременно с анализируемыми растворами серию растворов с известным содержанием цинка.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ отмеривают 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора Б, приливают по 10 см³ смеси для растворения, доводят водой до метки и перемешивают.

Фотометрируют, как указано в п. 3.3.2. По полученным средним значениям абсорбции и известным концентрациям цинка строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4. О б р а т о к а р е з у л т а т о в

3.4.1. Массовую долю цинка (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C — концентрация фотометрируемого раствора, г/см³;

V — объем фотометрируемого раствора, см³;

m — масса навески олова, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать 0,0005 %.

4. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. С у щ н о с т ь м е т о д а

Метод основан на образовании комплексного соединения цинка с дитизоном (дитизонат цинка), интенсивность окраски которого определяют визуально по способу «смешанной окраски». Олово предварительно отделяют отгонкой в виде бромида.

4.2. А п п а р а т у р а, р е а к т и в ы и р а с т в о р ы

Воронки делительные вместимостью 50, 150 и 300—400 см³.

Колбы мерные вместимостью 100 см³ с притертymi стеклянными пробками.

Цилиндры градуированные для колориметрирования с притертymi стеклянными пробками.

Кварцевый перегонный аппарат.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, очищенная от следов тяжелых металлов перегонкой в кварцевом аппарате, и раствор 6 моль/дм³.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062, очищенная от следов тяжелых металлов перегонкой в кварцевом аппарате.

Бром по ГОСТ 4109, очищенный перегонкой в кварцевом перегонном аппарате.

Смесь кислот для растворения: 25 см³ соляной кислоты, 25 см³ бромистоводородной кислоты и 15 см³ брома.

Кислота уксусная особой чистоты по ГОСТ 18270, раствор 2 моль/дм³. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288, очищенный перегонкой в кварцевом перегонном аппарате.

Дитизон по НТД, приблизительно раствор с массовой долей 0,02 %: 20 мг дитизона растворяют в 50 см³ четыреххлористого углерода, переносят раствор в делительную воронку вместимостью 300—400 см³, приливают 50 см³ аммиака, разбавленного 1 : 200, и энергично встряхивают. Извлечение дитизона повторяют еще с 50 и 25 см³ аммиака. Все аммиачные экстракты сливают вместе, приливают 100 см³ четыреххлористого углерода и, встряхивая воронку, добавляют по каплям 6 моль/дм³ соляную кислоту до обесцвечивания водного слоя. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде переносят в чистую воронку, промывают, дважды встряхивая с водой, и фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку из темного стекла. Раствор хранят в темном прохладном месте.

Дитизон, приблизительно раствор с массовой долей 0,002 им 0,001 %; готовят из крепкого раствора дитизона, разбавляя его четыреххлористым углеродом в соотношении 1 : 10, 1 : 20 в день применения.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 2 моль/дм³, готовят и очищают при помощи дитизона: навеску соли массой 27,2 г растворяют в стакане в небольшом количестве воды, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Весь раствор

переводят в делительную воронку и экстрагируют несколько раз с 5,0 см³ раствора дитизона с массовой долей 0,002 %. Очистку заканчивают, когда порция дитизона после встряхивания остается зеленой. Оставшиеся капли дитизона извлекают встряхиванием несколько раз с 5 см³ четыреххлористого углерода. Промывку заканчивают, когда порция четыреххлористого углерода после встряхивания остается бесцветной.

Раствор фильтруют через небольшой беззольный фильтр для удаления капелек четыреххлористого углерода.

Буферный ацетатный раствор с pH 4,7: смешивают равные объемы 2 моль/дм³ раствора уксуснокислого натрия и 2 моль/дм³ раствора уксусной кислоты. Буферный раствор очищают дитизоном так же, как очищали уксуснокислый натрий.

Перекись водорода ос.ч. 15—3.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), раствор с массовой долей 50 % очищают дитизоном так же, как очищали уксуснокислый натрий.

Цинк металлический по ГОСТ 3640.

Растворы цинка стандартные.

Раствор А (запасной): 0,1 г металлического цинка растворяют в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 · 10⁻⁴ г цинка.

Раствор Б: 10,0 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 1 · 10⁻⁵ цинка.

Раствор В: 10,0 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 1 · 10⁻⁶ г цинка.

Растворы Б и В готовят в день применения.

Вода деминерализованная или бидистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная в кварцевом аппарате.

Аммиак водный особой чистоты по ГОСТ 24147, разбавленный 1 : 200.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.3. П р о в е д е н и е а н а л и з а

4.3.1. Навеску олова массой 1,0000 г помещают в низкий кварцевый стакан вместимостью 50 см³, прикрытый часовым стеклом, и растворяют в 7—10 см³ смеси кислот для растворения.

Содержимое стакана оставляют без нагревания до растворения навески. После растворения олова стекло обмывают 3 см³ соляной кислоты и выпаривают раствор на умеренно нагретой плитке до получения влажного остатка (2—3 капли). Обработку 5 см³ смеси кислот для растворения повторяют до полного удаления олова, выпаривая раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 5 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха.

Если после обработки сухого остатка соляной кислотой раствор имеет бурый цвет, то к полученному раствору добавляют 3 см³ соляной кислоты, несколько капель перекиси водорода и выпаривают досуха. При необходимости эту обработку повторяют еще раз.

Охлажденный стакан с сухим остатком обмывают 5 см³ воды. Раствор осторожно выпаривают до получения сухого остатка. Стакан охлаждают до 50—60 °C и приливают 2 см³ воды, после чего накрывают часовым стеклом, подогревают содержимое в течение 2—3 мин при 50—60 °C и затем переводят раствор в цилиндр для колориметрирования.

Затем стакан обмывают 2 см³ воды в два приема и присоединяют к испытуемому раствору. В цилиндр приливают 2 см³ буферного раствора, 0,5 см³ серноватистокислого натрия и перемешивают. После этого прибавляют 2 см³ раствора дитизона с массовой долей 0,001 %, энергично встряхивают цилиндр в течение 1 мин и сравнивают окраску экстрактов испытуемых и градуировочных растворов в отраженном свете на белом фоне, наблюдая сбоку.

Через все стадии анализа параллельно с пробой проводят контрольные опыты и вносят поправку на загрязнение реактивов при обработке результатов анализа.

4.3.2. Для приготовления шкалы градуировочных растворов в цилиндры для колориметрирования отмеривают 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 см³ стандартного раствора В, приливают воду до получения объема 4 см³, 2 см³ буферного раствора, 0,5 см³ серноватистокислого натрия и перемешивают, после чего приливают 2 см³ раствора дитизона с массовой долей 0,001 % и энергично встряхивают в течение 1 мин. Растворы применяют для колориметрирования в течение 1 ч.

4.3.1, 4.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.4. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

4.4.1. Массовую долю цинка (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса цинка, найденная при сравнении с градуировочными растворами, г;

m_2 — масса цинка в растворе контрольного опыта, найденная при сравнении с градуировочными растворами, г;

m — масса навески олова, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при овертильной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Массовая доля цинка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,00001 до 0,00003	0,00001

4.4.1, 4.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В.С. Баев, Т.П. Алманова, Г.М. Власова, В.С. Мешкова, Л.В. Мишенко, Л.Д. Савилова, Р.Д. Тресницкая

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13.12.78 № 3300

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15483.9—70

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 199—78	2.2; 4.2
ГОСТ 2062—77	2.2; 4.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3640—94	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 3760—79	2.2
ГОСТ 4109—79	2.2; 4.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4220—75	2.2; 3.2
ГОСТ 6709—72	2.2; 3.2
ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 11125—84	3.2
ГОСТ 14261—77	2.2; 4.2
ГОСТ 15483.0—78	1.1
ГОСТ 15483.2—78	3.2; 3.3.2
ГОСТ 18270—72	2.2; 4.2
ГОСТ 20288—74	2.2; 4.2
ГОСТ 24147—80	4.2

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (май 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в августе 1984 г., июне 1989 г. (ИУС 12—84, 10—89)

Редактор *Л.И. Нахимова*
 Технический редактор *Н.С. Гришанова*
 Корректор *В.Е. Несторова*
 Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 11.05.99. Подписано в печать 25.06.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,73.
 Тираж 134 экз. С 3202. Зак. 526.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
 Плр № 080102