

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 притертыми 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 рН 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 беззольный 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 содержит $1 \cdot 10^{-4}$ 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 $1 \cdot 10^{-5}$ г цинка.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Смесь хромовая: раствор с массовой долей 10 % двухромовокислового 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 серноватистокислового 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,

доливают водой до 8 см³, при перемешивании добавляют по 4 см³ буферного ацетатного раствора, по 1 см³ раствора серноватисто-кислого 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 вычитают оптическую плотность нулевого раствора и по полученным данным строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4. Обработка результатов

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	0,0005

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

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 волны 213,8 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы, растворы

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 % двуххромовокислого 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 двуххромовокислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3. Проведение анализа

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 волны 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. Обработка результатов

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. Сущность метода

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. Аппаратура, реактивы и растворы

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

Колбы мерные вместимостью 100 см³ с притертыми стеклянными пробками.

Цилиндры градуированные для колориметрирования с притертыми 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 и 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 $5,0 \text{ см}^3$ 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 см^3 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 рН 4,7: смешивают равные объемы 2 моль/дм^3 раствора уксуснокислого натрия и 2 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты. Буферный раствор очищают дитизоном так же, как очищали уксуснокислый натрий.

Перекись водорода ос.ч. 15—3.

Натрий серноватисто-кислый (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): $0,1 \text{ г}$ металлического цинка растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной $1 : 1$, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доводят водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ цинка.

Раствор Б: $10,0 \text{ см}^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит $1 \cdot 10^{-5}$ цинка.

Раствор В: $10,0 \text{ см}^3$ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит $1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ 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. Проведение анализа

4.3.1. Навеску олова массой $1,0000 \text{ г}$ помещают в низкий кварцевый стакан вместимостью 50 см^3 , прикрытый часовым стеклом, и растворяют в $7—10 \text{ см}^3$ смеси кислот для растворения.

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

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

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

Затем стакан обмывают 2 см^3 воды в два приема и присоединяют к испытуемому раствору. В цилиндр приливают 2 см^3 буферного раствора, $0,5 \text{ см}^3$ серноватисто-кислого натрия и перемешивают. После этого прибавляют 2 см^3 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 $0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 \text{ см}^3$ стандартного раствора В, приливают воду до получения объема 4 см^3 , 2 см^3 буферного раствора, $0,5 \text{ см}^3$ серноватисто-кислого натрия и перемешивают, после чего приливают 2 см^3 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. Обработка результатов

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

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

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 оверительной 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. Мищенко, 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. Нестерова*
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