УДК 669.15'293-198 : 546.47.06 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОНИОБИЙ

Метод определения содержания цинка

ГОСТ 15933.17—70

Ferroniobium. Method for the determination of zinc content

Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР от 6/V 1970 г. № 626 срок введения установлен с 1/VII 1971 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на ферониобий и устанавливает фотоколориметрический метод определения содержания цинка (при содержании цинка от 0,0005 до 0,0050%).

Метод основан на выделении цинка тиоацетамидом на коллекторе — азотнокислой меди из аммиачного раствора в присутствии комплесообразователя с последующей сорбцией его на анионите ЭДЭ-10П с десорбцией 0,02 н раствором соляной кислоты. Цинк извлекают дитизоном в виде внутрикомплексного соединения дитизоната цинка, окрашенного в красный цвет, и фотометрируют.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на ферониобий.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 15933.0—70.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—63.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Аммоний лимоннокислый двузамещенный по ГОСТ 3653—70.

Аммоний лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 9264—59.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—67.

Раствор комплексообразователя; готовят следующим образом. к 1 *л* 40%-ного двузамещенного или трехзамещенного раствора лимоннокислого аммония добавляют 1 *л* насыщенного на холоду раствора щавелевокислого аммония и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64 и разбавленный 1 : 3, 1 : 100.

Медь азотнокислая по ГОСТ 4163—48, 1%-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65 и 1%-ный раствор, очищенный дитизоном. Для этого 300 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина нейтрализуют аммиаком до pH 6—7, переводят в делительную воронку вместимостью 500 *мл* и добавляют по 10 *мл* 0,1%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция дитизона останется темно-зеленого цвета. Избыток дитизона извлекают четыреххлористым углеродом до тех пор, пока последняя порция дитизона останется прозрачной и бесцветной.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Смесь соляной и азотной кислот (царская водка); готовят следующим образом: к 900 *мл* концентрированной соляной кислоты приливают 300 *мл* концентрированной азотной кислоты и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и 2; 1,5; 0,5 и 0,02 н раствор.

Ионообменная колонка, наполненная анионитом ЭДЭ-10П в хлорформе. Подготовка анионита: 50 *г* анионита ЭДЭ-10П помещают в стакан вместимостью 300—500 *мл*, промывают декантацией 3—4 раза водой для удаления пылевидных частиц, заливают 300 *мл* 2 н раствора соляной кислоты и оставляют на сутки для полного набухания зерен анионита и извлечения основной массы железа. Кислоту сливают, промывают анионит декантацией еще несколько раз 2 н раствором соляной кислоты до полного удаления катионов железа (проба с роданидом аммония или калия) и 0,5 н раствором соляной кислоты до исчезновения окраски в промывной жидкости. Затем анионит промывают несколькими порциями по 100—150 *мл* дистиллированной воды, перемешивают и порциями переводят в колонку, в нижнюю часть которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным, без пузырьков воздуха.

Высота колонки 50 *см*, диаметр 10 *мм*. Высота слоя анионита 25—30 *см*.

Феноловый красный 0,1%-ный раствор в 20%-ном растворе спирта.

Четыреххлористый углерод по ГОСТ 5827—68.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165—62, 0,1%-ный раствор в четыреххлористом углероде; готовят следующим образом: 0,1 *г* дитизона растворяют на холоду в 30—50 *мл* четыреххлористого углерода в стакане вместимостью 100 *мл*. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 500 *мл*, приливают 200 *мл* разбавленного 1 : 100 аммиака и энергично встряхивают. Дитизон переходит в аммиачный слой (раствор окрашивается в красный цвет), а продукты его окисления остаются в органическом слое, придавая ему зеленую окраску; органический слой отбрасывают.

Водную вытяжку 2—3 раза промывают встряхиванием с 5—10 *мл* четыреххлористого углерода, сливая последний после отстаивания. Затем приливают 100 *мл* четыреххлористого углерода и 1,5 н раствор соляной кислоты до изменения окраски водного слоя. Раствор энергично встряхивают 1—2 *мин* для полного извлечения дитизона в кислый слой. Водная фаза при этом должна обесцветиться. После расслаивания раствор дитизона сливают в другую делительную воронку и встряхивают его 3—4 раза со 100 *мл* воды по 1 *мин*. Водную фазу после расслоения отбрасывают, а раствор дитизона фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку из темного стекла с притертой пробкой.

Раствор хранят в темном, прохладном месте не более двух недель.

0,005%-ный раствор дитизона готовят в день применения соответствующим разбавлением четыреххлористым углеродом 0,1%-ного раствора.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—68, 1 н раствор.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—69, 1 н раствор.

Буферный раствор; готовят следующим образом: 300 *мл* 1 н раствора уксуснокислого натрия в 1 н растворе уксусной кислоты помещают в делительную воронку вместимостью 500 *мл*, приливают 10—15 *мл* 0,1%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают. Очистку продолжают до тех пор, пока очередная порция дитизона останется темно-зеленого цвета. Избыток дитизона извлекают встряхиванием с четыреххлористым углеродом до тех пор, пока последняя порция его не останется прозрачной.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 4215—66, 25%-ный раствор.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053—66, 1 и 0,05%-ные растворы. 0,05%-ный раствор (промывную жидкость) готовят в день применения соответствующим разбавлением водой 1%-ного раствора.

Стандартные растворы цинка.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 *г* металлического цинка, х. ч., растворяют в 10 *мл* соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 *л*, доливают до метки водой и перемешивают.

1 *мл* раствора А содержит 0,1 *мг* цинка.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 *мл* раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 *л*, доливают до метки 0,01 н раствором соляной кислоты и хорошо перемешивают. Раствор готовят в день применения.

1 *мл* раствора Б содержит 0,001 *мг* цинка.

Универсальная индикаторная бумага.

Платиновая чашка по ГОСТ 6563—58.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску ферониобия 1 *г* помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 3 *мл* фтористоводородной кислоты и осторожно, по каплям, избегая сильного вспенивания, прибавляют концентрированную азотную кислоту до полного растворения навески. Стенки чашки обмывают водой и выпаривают раствор до начала образования кромки солей. В чашку добавляют 30 *мл* раствора комплексообразователя и переводят ее содержимое в стакан вместимостью 300 *мл*, всего расходуя 100 *мл* раствора комплексообразователя. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Затем нейтрализуют раствор аммиаком до pH 8 по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 1 *мл* 1%-ного раствора азотнокислой меди, 2 *г* солянокислого гидроксиламина, нагревают до кипения, приливают 10 *мл* 2%-ного раствора тиоацетамида и выдерживают раствор в течение 10 –15 *мин* при 80—90°С. После этого приливают еще 10 *мл* тиоацетамида и оставляют раствор на 2 ч при 40—50°С для лучшей коагуляции осадка.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая» или «желтая лента» и промывают 7—8 раз теплой водой с добавлением тиоацетамида, разбавленного 1 : 200, для возможно более полного отмывания от ниобия и железа. Осадок растворяют на фильтре в 10 *мл* горячей царской водки, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, где производилось осаждение. Фильтр помещают в платиновый тигель и сжигают в муфеле. Золу добавляют к испытуемому раствору и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток обрабатывают дважды 5 *мл* концентрированной соляной кислоты для удаления азотной кислоты, затем растворяют его в 20 *мл* 2 н раствора соляной кислоты и после охлаждения пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П со скоростью 0,5 *мл/мин*. Предварительно через колонку пропускают 100 *мл* 2 н раствора соляной кислоты со скоростью 1 *мл/мин*. Затем че-

рез колонку пропускают 100 *мл* 2 н раствора соляной кислоты и 50—70 *мл* 0,5 н раствора соляной кислоты для полного вымывания железа (проба на роданистый аммоний или калий).

Цинк вымывают 100 *мл* 0,02 н раствора соляной кислоты и 50 *мл* горячей воды со скоростью 1 *мл/мин*. Элюат выпаривают до получения влажных солей, смачивают соли водой, добавляют одну каплю фенолового красного, 2 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина и по каплям аммиак, разбавленный 1 : 3, до перехода окраски из желтой в розовую. Раствор подкисляют 1,5 н раствором соляной кислоты и приливают 0,5 *мл* ее в избыток, после чего переводят раствор в делительную воронку, добавляют 2—3 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона и встряхивают 2 *мин* для извлечения меди. Дитизонат меди отбрасывают. Извлечение меди повторяют до тех пор, пока органический слой не примет зеленую окраску. Избыток дитизона извлекают, встряхивая раствор с 3—5 *мл* четыреххлористого углерода.

После извлечения меди раствор осторожно, по каплям, нейтрализуют аммиаком, разбавленным 1 : 3, и подкисляют 1—2 каплями 1,5 н раствором соляной кислоты до перехода окраски из розовой в желтую. Затем прибавляют 5 *мл* буферного раствора, 1 *мл* 25%-ного раствора серноватистокислого натрия, 2—3 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона и встряхивают до образования красного дитизоната цинка. После расслоения жидкости дитизонат сливают во вторую делительную воронку. Извлечение цинка дитизоном повторяют до тех пор, пока очередная порция дитизона не образует сероватую окраску, характерную для смешанной окраски дитизоната цинка и свободного дитизона. Затем добавляют 0,5 *мл* раствора дитизона и убеждаются, что весь цинк извлечен. Для удаления избытка дитизона раствор встряхивают с 3—5 *мл* четыреххлористого углерода. Объединенные экстракты дитизоната цинка очищают от избытка дитизона встряхиванием в делительной воронке с 5—7 *мл* 0,05%-ного раствора сульфида натрия. Обработку повторяют до получения бесцветной водной вытяжки. Раствор дитизоната цинка промывают встряхиванием с водой для удаления избытка сульфида натрия и затем переводят его в сухой цилиндр или колбу с притертой пробкой. Извлечение цинка дитизоном и особенно промывание дитизоната цинка нужно производить не прерываясь, т. к. сернистый натрий разрушает дитизонат цинка. Дитизонат цинка нужно защищать от света.

Растворы дитизоната цинка во всех пробирках или колбах доводят до одинакового объема четыреххлористым углеродом, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 530 *нм*) в кюветах с толщиной слоя 5 *мм*.

В качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

Одновременно через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

3.1. Построение калибровочного графика

В стаканчики вместимостью по 50 *мл* пипеткой отмеривают: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10,0 *мл* стандартного раствора Б, что соответствует 1; 3; 5; 7 и 10 *мкг* цинка. В один стакан цинк не прибавляют. Затем во все стаканы добавляют по одной капле фенолового красного, по 2 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина и по каплям аммиак, разбавленный 1 : 3, до перехода окраски раствора в розовую. После этого раствор подкисляют 1,5 *мл* раствором соляной кислоты до желтого цвета, добавляют 5 *мл* буферного раствора, 1 *мл* 25%-ного раствора серноватистокислого натрия, переводят в делительную воронку, добавляют 2—3 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают до образования красного дитизоната цинка. Извлечение цинка проводят через все стадии анализа, как указано в разд. 3. По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им концентрациям цинка строят калибровочный график.

4. ПОДСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

4.1. Содержание цинка (X) в процентах вычисляют по формулам:

при построении калибровочного графика

$$X = \frac{g \cdot 100}{G \cdot 1000},$$

где:

g — количество цинка, найденное по калибровочному графику, в *мг*;

G — навеска в *г*;

при сравнении со стандартным раствором цинка

$$X_1 = \frac{g\,(D - D_1) \cdot 100}{(D_2 - D_1) \cdot G},$$

где:

g — количество цинка в стандартном растворе, взятом для колориметрирования, в *г*;

D — оптическая плотность анализируемого раствора;

D_1 — оптическая плотность раствора контрольного опыта;

D_2 — оптическая плотность стандартного раствора цинка;

G — навеска пробы в *г*.

4.2. Допускаемые расхождения между результатами анализа не должны превышать величин, указанных в таблице.

Содержание цинка в %	Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа в абс. %
От 0,0005 до 0,0010	0,0002
Св. 0,0010 „ 0,0020	0,0003
„ 0,0020 „ 0,0050	0,0005

gost.e-ecolog.ru