ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56858— 2016

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли цинка

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 февраля 2016 г. № 48-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 Характеристики показателей точности измерений 2
4 Трилонометрический метод 3
5 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии 6
Библиография 11

Поправка к ГОСТ Р 56858—2016 Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Методы измерений массовой доли цинка

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 2	—	ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия
Подраздел 4.1 Второй абзац, после перечисления: «- аммоний сернокислый по ГОСТ 3769;»	—	- аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;

(ИУС № 4 2019 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли цинка

Copper and complex ores and products of their processing.
Methods of zinc weight fraction measurement

Дата введения — 2017—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на медесодержащие и полиметаллические руды и продукты их переработки и устанавливает следующие методы измерений массовой доли цинка: трилонометрический (в диапазоне от 0,50 % до 12,0 %) и метод атомно-абсорбционной спектрометрии (в диапазоне от 0,010 % до 8,0 %).

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений, контролю точности результатов измерений — по ГОСТ 32221, ГОСТ Р 53198, отбор и подготовка проб для измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3117—78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3769—78 Реактивы. Аммоний сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4518—75 Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 22867—77 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27067—86 Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия

ГОСТ 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОС 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 32221—2013 Концентраты медные. Методы анализа

ГОСТ 33208—2014 Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Измерение массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, сурьмы методом атомно-абсорбционной спектрометрии

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода лабораторная для анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53198—2008 Руды и концентраты цветных металлов. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

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 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли цинка соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли цинка при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли цинка	Показатель точности ± Δ	Предел (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,020 включ.	0,006	0,005	0,008
Св. 0,020 » 0,040 »	0,010	0,010	0,015
» 0,040 » 0,100 »	0,027	0,025	0,038
» 0,10 » 0,20 »	0,04	0,03	0,06
» 0,20 » 0,40 »	0,04	0,04	0,06
» 0,40 » 1,00 »	0,08	0,08	0,12
» 1,00 » 3,00 »	0,17	0,16	0,24
» 3,00 » 6,00 »	0,21	0,20	0,30
» 6,00 » 12,00 »	0,42	0,40	0,58

4 Трилонометрический метод

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- pH-метр любого типа;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- стекло часовое;
- колбы мерные 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—250—19/26 ТХС, Кн-2—500—29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—250 ТХС, В-1—400 ТХС, Н-1—400 ТХС, В-1—600 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронки В-36—80 ХС по ГОСТ 25336;
- щипцы стальные для тиглей;
- шпатели;
- мензурки, цилиндры по ГОСТ 1770;
- бюретки по ГОСТ 29251.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный в соотношении 1:1;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную в соотношении 1:1, 2:98;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную в соотношении 1:1;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 2:3;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61, разбавленную в соотношении 1:3;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор массовой концентрации 150 г/дм^3;
- аммоний сернокислый по ГОСТ 3769;
- аммоний фтористый по ГОСТ 4518 и раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- ксиленоловый оранжевый, индикатор по [2]; смесь с азотнокислым калием (смешивают ксиленоловый оранжевый с азотнокислым калием в соотношении 1:100) или раствор массовой концентрации 5 г/дм^3 (срок хранения 1 мес);
- калий азотнокислый по ГОСТ 4217;
- буферный раствор pH 5,6—5,8;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61, разбавленную в соотношении 1:1;
- соль динатриевую этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652; раствор молярной концентрации 0,025 моль/дм^3 и 0,0125 моль/дм^3;
- аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные;
- цинк по ГОСТ 3640 марки не ниже ЦВ.

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.

4.2 Метод измерений

Метод основан на титровании ионов цинка раствором трилона Б при уровне pH 5,6—5,8 в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Мешающие определению свинец, железо, марганец и алюминий предварительно отделяют осаждением их в виде труднорастворимых соединений (сульфата свинца, гидроксидов железа, алюминия, марганца). Остаточный алюминий связывают во фторидный комплекс фторидом натрия. Медь комплексуют тиосульфатом натрия.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 При приготовлении буферного раствора с уровнем pH 5,6—5,8 к раствору уксуснокислого аммония приливают уксусную кислоту до получения необходимого значения pH (на 1 дм^3 раствора требуется примерно 30 см^3 ледяной уксусной кислоты), уровень pH раствора проверяют с помощью pH-метра. При необходимости корректируют уровень pH добавлением аммиака или уксусной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца.

4.3.2 При приготовлении раствора соли динатриевой этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водной (трилона Б, комплексона III) молярной концентрации 0,0125 (0,025) моль/дм^3 навеску соли массой 4,652 (9,305) г помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют в 200 см^3 воды при нагревании до температуры от 50 °С до 60 °С. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют. Срок хранения раствора — один год.

4.3.3 При приготовлении смеси соляной и азотной кислот смешивают две части соляной кислоты с тремя частями предварительно прокипяченной азотной кислоты. Смесь кислот применяют свежеприготовленной.

4.3.4 Установление массовых концентраций 0,0125 (0,025) моль/дм^3 растворов трилона Б

При установлении массовой концентрации 0,0125 (0,025) моль/дм^3 растворов трилона Б три навески цинка массой от 0,020 до 0,030 г помещают в конические колбы вместимостью 500 см^3 или стаканы вместимостью 600 см^3, приливают 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и растворяют при нагревании до температуры от 40 °С до 60 °С до полного растворения цинка. Раствор разбавляют водой до 200 см^3, прибавляют 8 г сернокислого аммония, от 20 до 50 г фтористого аммония, от 20 до 50 мг индикатора ксиленолового оранжевого или две-три капли его раствора и нейтрализуют аммиаком, разбавленным в соотношении 1:1, до появления бледно-розовой окраски. Прибавляют от 30 до 40 см^3 буферного раствора и титруют цинк соответственно раствором трилона Б молярной концентрации 0,0125 (0,025) моль/дм^3 до перехода окраски раствора из фиолетовой в желтую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б C, выраженную в граммах цинка на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

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

где m — масса навески цинка, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

Титрованный раствор устойчив в течение месяца.

4.4 Порядок выполнения измерений

Через все стадии измерений проводят холостой опыт на загрязнение реактивов.

Навеску пробы массой 0,5000—1,0000 г, взятую с точностью до четвертого десятичного знака после запятой в соответствии с таблицей 2, помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см^3, смачивают водой и далее продолжают разложение одним из изложенных ниже способов.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой доли цинка, %	Масса навески, г	Молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3
От 0,5 до 2,0 включ.	1,0	0,0125
Св. 2,0 » 6,0 »	0,5	0,025
» 6,0 » 12,0 »	0,5	0,025

а) приливают от 10 до 15 см^3 соляной кислоты и нагревают раствор в течение 5 мин, упаривая до объема 3—5 см^3. Раствор охлаждают, приливают от 5 до 10 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом, выдерживают без нагревания до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота, затем помещают колбу (стакан) на горячую плиту, нагревают до полного разложения навески;

б) приливают от 10 до 20 см^3 смеси кислот, закрывают часовым стеклом и выдерживают на холоде до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота; затем помещают колбу (стакан) на горячую плиту, нагревают до полного разложения навески.

После разложения навески пробы одним из предложенных способов часовое стекло снимают, обмывают водой, приливают в колбу 10 см^3 серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, и нагревают до появления паров серной кислоты и еще 2—3 минуты (до удаления паров из нижней части колбы). Если раствор приобретает темную окраску и если в растворе остаются корольки серы черного цвета, то для их окисления, в момент выделения паров серной кислоты, прибавляют по каплям азотную кислоту или небольшими порциями прибавляют от 0,02 до 0,05 г азотнокислого аммония до удаления корольков серы. Раствор охлаждают, осторожно обмывают стенки колбы водой и повторяют выпаривание до выделения паров серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают от 60 до 70 см^3 воды, кипятят от 5 до 10 мин до растворения растворимых сульфатов. Раствор с осадком охлаждают в проточной воде и оставляют на 2—3 ч (можно оставить до следующего дня).

Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности (синяя лента) или через фильтробумажную массу, вложенную в конус воронки в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Фильтр с осадком промывают два-три раза раствором серной кислоты, разбавленной в соотношении 2:98, восемь-десять раз водой до отрицательной реакции промывных вод на ион железа с раствором роданистого аммония. Осадок может использоваться для измерения массовой доли свинца.

К фильтрату добавляют аммиак до начала выпадения гидроксида железа, растворяющегося при взбалтывании, прибавляют от 0,3 до 0,5 г надсернокислого аммония, доводят раствор до кипения и кипятят в течение 5—10 мин. Раствор слегка охлаждают и вновь прибавляют аммиак до полного осаждения гидроксидов и приливают избыток 10 см^3. Раствор с осадком выдерживают при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 10—15 мин до коагуляции осадка и фильтруют через неплотный фильтр в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Колбу и осадок на фильтре промывают горячим раствором хлористого аммония, затем пять-шесть раз горячей водой.

Фильтрат кипятят до удаления запаха аммиака и уменьшения объема раствора до 70—200 см^3. К охлажденному раствору приливают 10 см^3 раствора фтористого аммония, 10 см^3 раствора тиосульфата натрия и 20 см^3 буферного раствора, перемешивая раствор после добавления каждого реактива. Прибавляют три-четыре капли индикатора и титруют раствором трилона Б до изменения окраски из малиновой в желтую.

Допускается применение других способов разложения навески, обеспечивающих переведение аналита в раствор.

4.5 Обработка результатов измерений

4.5.1 Массовую долю цинка X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV100}{m}, \qquad (2)$$

где C — массовая концентрация раствора трилона Б, по цинку, г/см^3;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование цинка, с учетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостого опыта, см^3;

m — масса навески продукта, г.

4.5.2 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 таблице 1.

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

4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. 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 (пункт 5.3.3).

5 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источниками излучения на цинк;
- компрессор воздушный;
- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- шкаф сушильный с электрообогревом и терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 110 °С;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева не менее 350 °С или аналогичную;
- дозатор пипеточный с диапазоном объема дозирования от 2000 мкл до 10000 мкл с относительной погрешностью объема дозирования не более 1,0 %;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1100 °С;
- колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- мензурки или цилиндры по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- щипцы стальные для тиглей;
- посуда (чашки, тигли) из стеклоуглерода марки СУ-2000 по [4];
- тигли кварцевые Н-50 по ГОСТ 19908;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563;
- стандартные образцы (СО) состава раствора ионов цинка с относительной погрешностью аттестованного значения ($P = 0,95$) не более 1 %.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501;
- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^2$ — $6 \cdot 10^2$ Па;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную в соотношении 1:1 или 5:95;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную в соотношении 1:1 и молярной концентрации 1 моль/дм^3;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1;
- цинк по ГОСТ 3640;
- аммоний фтористый по ГОСТ 4518;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484, разбавленную в соотношении 1:10;
- кислоту борную по ГОСТ 9656 марки х. ч.;
- натрий углекислый по ГОСТ 83;
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные;
- кислоту хлорную по [5].

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.

5.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий цинка при длине волны 213,9 нм после введения анализируемого раствора в пламя «ацетилен — воздух» или «пропан — бутан — воздух». Переведение пробы в раствор осуществляют кислотной обработкой навески пробы, при необходимости с доплавлением нерастворимого остатка. Диапазон измерений массовой доли цинка от 0,010 % до 8,0 %.

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Подготовка прибора к выполнению измерений

Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

5.3.2 Приготовление растворов

5.3.2.1 Приготовление растворов известной концентрации из металлического цинка

Приготовление раствора цинка А массовой концентрации 1 мг/см^3: навеску цинка массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, растворяют при нагревании до температуры от 40 °С до 60 °С. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации 0,1 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора А не более одного года, раствора Б не более трех месяцев, раствор В применяют свежеприготовленным.

5.3.2.2 Приготовление растворов известной концентрации из стандартных образцов

Раствор Б массовой концентрации 0,1 мг/см^3 готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 СО раствора ионов цинка (1 мг/см^3) и доливают азотной кислотой молярной концентрации 1 моль/дм^3 до метки.

Срок хранения раствора не более трех месяцев.

5.3.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию градуировочных растворов в соответствии с таблицей 3. В ряд мерных колб, вместимостью 100 см^3 каждая, помещают аликвоты растворов цинка (таблица 3), приливают 5 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Допускается после добавления аликвоты доливать до метки соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Измерение значения абсорбции цинка в градуировочных растворах, построение градуировочных графиков, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и настраивают управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Градуировочные растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен».

Выполняют не менее двух измерений аналитических сигналов измеряемого компонента в каждом градуировочном растворе.

Градуировочные графики получают в координатах: по оси абсцисс — массовая концентрация цинка в градуировочных растворах, выраженная в миллиграммах на сантиметр кубический, по оси ординат — соответствующие значения аналитических сигналов.

Примечание — Допускается выражать концентрацию градуировочных растворов в других массовых единицах.

Таблица 3

Аликвота раствора цинка с массовой концентрацией 0,0001 г/см^3	Массовая концентрация цинка, мг/см^3	Массовая доля цинка, % (из расчета 0,1 г пробы в 100 см^3 раствора)
0	0	0
0,5	0,0005	0,01
1,0	0,001	0,02
2,0	0,002	0,04
5,0	0,005	0,10
10,0	0,010	0,2
Примечание — Концентрации градуировочных растворов носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать три-семь градуировочных растворов, но не менее трех.		

5.3.4 Приготовление смеси для сплавления

Натрий тетраборнокислый десятиводный (бура) обезвоживают следующим образом: соль нагревают до температуры 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 0,5 ч.

Приготовление смеси для сплавления: тщательно перемешивают одну весовую часть прокаленной буры с двумя частями безводного углекислого натрия. Смесь хранят в банке с притертой пробкой.

5.4 Порядок выполнения измерений

Масса навески пробы и объем разведения в зависимости от массовой доли цинка представлены в таблице 4. Через все стадии измерений проводят холостой опыт на загрязнение реактивов.

Таблица 4

Интервал определяемых концентраций, %	Рекомендуемая масса навески пробы, г	Рекомендуемое разведение, $см^3$
0,01—0,2	0,5	100
0,05—1	0,1	100
0,1—2,5	0,1	250
Свыше 2,5	0,1—0,2	100—250 с последующим разбавлением раствора
Примечание — Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности атомно-абсорбционного спектрометра, однородности анализируемого материала и т. д. Если необходимо, проводят дополнительное разбавление.		

Навеску пробы, взятую с точностью до четвертого десятичного знака после запятой (в соответствии с таблицей 4), растворяют одним из изложенных ниже способов:

а) навеску пробы помещают в стакан или колбу вместимостью 250 $см^3$, смачивают водой, добавляют 0,2 г фтористого аммония, приливают от 20 до 30 $см^3$ соляной кислоты, нагревают в течение 15—20 мин, затем добавляют от 10 до 20 $см^3$ азотной кислоты, нагревают до растворения навески пробы и выпаривают до влажных солей;

б) навеску пробы растворяют без нагревания в 15—20 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот (3:1). После бурной реакции раствор нагревают до растворения навески пробы и раствор выпаривают досуха, не перекаливая остаток. Сухой остаток обрабатывают 10 $см^3$ соляной кислоты, выпаривают досуха, не перекаливая осадок;

в) навеску пробы помещают в стеклоуглеродную чашку (тигель), смачивают водой, приливают от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты и от 5 до10 $см^3$ азотной кислоты. После завершения бурной реакции приливают от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 5 $см^3$ хлорной кислоты. Затем раствор нагревают до разложения основной массы навески пробы и продолжают нагревание до выделения густых паров хлорной кислоты. Чашку или тигель снимают с плиты, обмывают стенки водой и вновь нагревают раствор, выпаривая его досуха, не перекаливая осадок. Чашку охлаждают;

г) навеску пробы помещают в стеклоуглеродную чашку (тигель), приливают от 10 до 20 $см^3$ азотной кислоты. После завершения бурной реакции приливают кислоты: от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 5 $см^3$ хлорной кислоты. Затем раствор нагревают до разложения основной массы навески пробы и продолжают нагревание до выделения густых паров хлорной кислоты. Чашку или тигель снимают с плиты, обмывают стенки водой и вновь нагревают раствор, выпаривая его досуха, не перекаливая осадок. Чашку охлаждают.

Сухой остаток, полученный по одному из изложенных выше способов, охлаждают в посуде, в которой проводили разложение пробы, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, 10—20 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 (250) $см^3$. Если необходимо, то приливают соляную кислоту, разбавленную в соотношении 1:1, для создания ее кислотности 5 % по объему, доливают водой до метки и перемешивают.

При необходимости раствор фильтруют в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Допускается использование других способов разложения навески, обеспечивающих полное переведение аналита в раствор.

При присутствии в пробе кислото-нерастворимых соединений меди, цинка и свинца нерастворимый остаток сплавляют со смесью соды и буры и присоединяют к основному раствору.

Для чего раствор, полученный после растворения сухого остатка в кислоте и воде, фильтруют через один или два фильтра средней плотности. Осадок на фильтре промывают три или четыре раза соляной кислотой, разбавленной в соотношении 1:50, и горячей водой до исчезновения желтой или голубой окраски фильтра. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С. Сухой остаток сплавляют с 2 г смеси для сплавления при температуре от 950 °С до 1000 °С до получения однородного плава в течение от 5—10 мин. После охлаждения тигель обмывают водой и плав выщелачивают в основном растворе при нагревании. Полученный раствор (при необходимости) упаривают до объема 70 см^3, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 (250) см^3 (таблица 4), доливают водой до метки и перемешивают.

Измерение величины абсорбции цинка проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект атомно-абсорбционного спектрометра. Для этого включают спектрометр и управляющую программу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Анализируемые растворы распыляют в пламени «воздух — ацетилен». Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала цинка в каждом растворе при длине волны 213,9 нм, для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. В случае необходимости для уменьшения значения абсорбции допускается уменьшать оптический путь луча через измеряемую зону поворотом горелки.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом абсорбции раствора холостого опыта находят содержание цинка по градуировочному графику. Если концентрация определяемого компонента в анализируемом растворе превышает его концентрацию в растворах для построения градуировочного графика (значение абсорбции анализируемого раствора выше абсорбции последней точки графика), проводят разбавление анализируемого раствора. Для этого аликвоту анализируемого раствора помещают в колбу вместимостью 100 см^3, приливают соляную кислоту, для создания ее кислотности 5 % по объему, доливают водой до метки и перемешивают.

Допускается использовать для измерения массовой доли цинка метод ограничивающих растворов.

Допускается использовать для атомизации пробы пламя «пропан — бутан — воздух», если расхождения между параллельными определениями не превышают значений, указанных в таблице 1.

5.5 Обработка результатов измерений

5.5.1 Обработку и хранение результатов измерений массовой концентрации цинка в пробе проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект спектрометра.

5.5.2 Массовую долю цинка X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV100}{m\,1000} = \frac{CV}{m\,10}, \qquad (3)$$

где C — массовая концентрация цинка, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

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

$$X_1 = \frac{CVV_1100}{mV_2\,1000} = \frac{CVV_1}{mV_2\,10}, \qquad (4)$$

где C — массовая концентрация цинка, найденная по градуировочному графику, с учетом значения холостого опыта, мг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

V_1 — конечный объем анализируемого раствора, см^3;

V_2 — объем аликвоты раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

5.5.4 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 таблице 1.

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

5.5.5 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. 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 (пункт 5.3.3).

5.6 Допускается измерение массовой доли цинка по ГОСТ 33208 и ГОСТ 32221.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 4389-001-4330709—2008 — Плита нагревательная стеклокерамическая встраиваемая LOIP LH-304

[2] Технические условия ТУ 6-09-1509—78 — Ксиленоловый оранжевый, индикатор, чистый для анализа

[3] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

[4] Технические условия ТУ 1916-027-27208846—01 — Посуда лабораторная из стеклоуглерода марки СУ-2000

[5] Технические условия ТУ 6-09-2878—84 — Реактивы. Кислота перхлорная

УДК 622.343—15:546.77.06:006.354 ОКС 73.060.99

Ключевые слова: руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки, раствор, измерение массовой доли цинка, градуировочный график, диапазон измерений, показатель точности

Редактор *О.А. Стояновская*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.03.2016. Подписано в печать 17.03.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 32 экз. Зак. 771.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru