



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38806 (13) A

(51) 7 G01N33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ

(21) 2000105856

(22) 17.10.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Шевчук Іван Олексійович, Симонова Тамара  
Миколаївна, Гонтарь Олена Сергіївна

(73) Донецький національний університет

(57) Спосіб визначення цинку шляхом екстракції  
його з роданідних розчинів в присутності маскую-

чих речовин з подальшим комплексонометричним титруванням з ксиленоловим оранжевим, який відрізняється тим, що екстракцію здійснюють в присутності сульфату амонію при його концентрації 2,3-3,0 моль/дм<sup>3</sup>, а як екстрагент використовують ізопропіловий спирт при співвідношенні водної і органічної фаз 2,7:1 з наступним комплексонометричним визначенням цинку в органічній фазі.

Винахід відноситься до аналітичної хімії цинку та може бути використаний для екстракційно-комплексонометричного визначення цинку в сплавах на мідній, нікелевій основі та інших.

Для прискореного відділення цинку від елементів, які заважають під час комплексонометричного його визначення в сплавах, застосовують екстракцію хлоридних і роданідних комплексів метилізобутилкетону [1-3]. Недоліком цих методів є використання токсичних органічних розчинників, багатостадійність процесів екстракції і реекстракції.

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод визначення цинку, який включає екстракцію роданідних комплексів цинку метилізобутилкетонном в присутності маскуючих речовин [3]. Метод ґрунтується на розчиненні сплаву в суміші кислот, маскуванні елементів, які заважають, тіосечовиною, лимоннокислим амонієм і роданідом амонію, екстрагуванні комплексу цинку метилізобутилкетонном, реекстракції у водну фазу та титруванні цинку при рН 5,0-5,2 розчином комплексону III в присутності ксиленолового оранжевого. Метод вимагає двостадійного вилучення цинку метилізобутилкетонном в об'ємі 70 см<sup>3</sup> з наступним промиванням і реекстракцією. Титрування проводиться в двофазній системі з дотриманням рН розчину 5,0-5,2.

В основу винаходу поставлена задача створення способу визначення цинку, в якому за рахунок вилучення токсичного та дорогого органічного розчинника метилізобутилкетону поліпшуються умови праці, спрощується процес, підвищується точність і економічність методу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення цинку, який включає його екст-

ракцію з роданідних розчинів в присутності маскуючих речовин і подальшим комплексонометричним титруванням з ксиленоловим оранжевим, згідно з винаходом, екстракцію здійснюють в присутності сульфату амонію при його концентрації 2,3-3,0 моль/дм<sup>3</sup>, а як екстрагент використовують ізопропіловий спирт при співвідношенні водної і органічної фаз 2,7:1 з наступним комплексонометричним визначенням цинку в органічній фазі.

В порівнянні з прототипом витрати екстрагента зменшуються в сім разів, при цьому виключаються стадії промивання та реекстракції.

Приклад 1. В ділильну лійку ємністю 250 см<sup>3</sup> вміщують аналізований розчин, який містить 10 мг цинку (II), різні кількості розчину сульфату амонію, 1,5 см<sup>3</sup> розчину концентрованої сірчаної кислоти та добре перемішують. Потім додають 3 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> розчину роданіду амонію та доводять об'єм дистильованою водою до 27 см<sup>3</sup>. Потім додають 10 см<sup>3</sup> ізопропілового спирту. Екстрагують на протязі 4 хв. Результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі надані в табл. 1. Швидке та чітке розділення фаз спостерігається при концентрації сульфату амонію 2,3-3,0 моль/дм<sup>3</sup>. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю сульфату амонію у воді. При концентрації сульфату амонію менш 2,3 моль/дм<sup>3</sup> розділення фаз не спостерігається.

Результати досліджень по вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їхнього об'ємного співвідношення надані в табл. 2. Видно, що оптимальним є співвідношення 2,7:1, при якому об'єм органічної фази відповідає об'єму ізопропілового спирту, який вводиться. При співвідношенні фаз менше 2,7:1

(19) UA (11) 38806 (13) A

спостерігається добре розділення фаз, але об'єм органічної фази більше об'єму спирту, який вводиться. При співвідношенні фаз більше 2,7:1 також спостерігається добре розділення фаз, але об'єм органічної фази менше об'єму спирту, який вводиться.

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги потрібно 4 хв. (табл. 3).

Приклад 2. В ділильну воронку місткістю 250 см<sup>3</sup> вміщують розчин, який містить 10 мг цинку (II), 12,5 см<sup>3</sup> розчину сульфату амонію (5,7 моль/дм<sup>3</sup>), 1,5 см<sup>3</sup> розчину концентрованої сірчаної кислоти та перемішують.

Потім додають змінні кількості роданіду амонію та доводять об'єм дистильованою водою до 27 см<sup>3</sup>. Додають 10 см<sup>3</sup> ізопропілового спирту та екстрагують на протязі 4 хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють, верхній органічний шар переносять в конічну колбу для титрування та визначають вміст цинку комплексонометричним методом з індикатором ксиленоловим оранжевим. Ступінь вилучення цинку (II) в залежності від концентрації роданід-іонів у водній фазі надана в табл. 4. Максимальне вилучення цинку (II) спостерігається при концентрації 3-4 моль/дм<sup>3</sup>.

Результати проведених досліджень покладено в основу розробки екстракційно-комплексометричного визначення цинку в латунях.

Приклад 3. Наважку сплаву 0,5-1 г при масовій долі 3-30 % вміщують в стакан місткістю 250 см<sup>3</sup> і розчиняють при нагріванні в 25 см<sup>3</sup> суміші соляної та азотної кислоти в співвідношенні 3:1. Після повного розчинення наважки розчин доводять до кипіння для видалення оксидів азоту. Розчин охолоджують, переносять в вимірювальну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>, доливають до позначки дистильованою водою та перемішують. Аліквотну частину розчину

10 см<sup>3</sup> вміщують в ділильну ліжку ємністю 250 см<sup>3</sup>, додають 12,5 см<sup>3</sup> насиченого розчину сульфату амонію (5,7 моль/дм<sup>3</sup>), 1,5 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та добре перемішують. Після охолодження додають 0,1 г аскорбінової кислоти для відновлення заліза (III), 1 г тіосечовини для маскування міді та добре перемішують. Потім додають 3 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> розчину роданіду амонію та 10 см<sup>3</sup> ізопропілового спирту. Екстрагують на протязі 4 хв, що достатньо для досягнення екстракційної рівноваги. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу переносять в конічну колбу для титрування, додають по краплях розчин аміаку (1:1) до pH 5,5 (контроль за універсальним індикаторним папером), додають 10 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину з pH 5,5 і титрують 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчином комплексону III до переходу червоно-фіолетового кольору в жовтий.

При розрахуванні масової долі цинку (%) використовують практичний титр комплексона III за цинком (II).

Правильність розробленої методики аналізу оцінена аналізом стандартного зразка та порівнянням з іншим методом [3] (табл. 5, 6). В порівнянні з прототипом збільшується точність аналізу, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,002 (табл. 5, 6).

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування дорогого та токсичного екстрагента, при цьому зменшуються витрати екстрагента, покращуються умови праці за рахунок використання малотоксичного екстрагента. Спосіб може бути використаний для екстракційно-комплексометричного визначення цинку в сплавах на мідній, нікелевій та інших основах.

Таблиця 1

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз

| Концентрація<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>моль/дм <sup>3</sup> | 0,5                 | 1,0                 | 1,5                 | 2,0                 | 2,3                 | 2,5                 | 3,0                 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Розділення<br>фаз   | Розділення<br>немає | Розділення<br>немає | Розділення<br>немає | Розділення<br>немає | Розділення<br>добре | Розділення<br>добре | Розділення<br>добре |

Таблиця 2

Вплив об'ємного співвідношення водної і органічної фаз на їх розділення

| V <sub>водн.</sub> : V <sub>орг</sub> | 5,4:1               | 4,1:1   | 3,5:1   | 3,0:1   | 2,7:1   | 2,5:   | 2,3:1  |
|---------------------------------------|---------------------|---|---|---|---|--|--|
| Розділення<br>фаз                     | Розділення<br>немає | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>органічної<br>фази<br>менший<br>від об'єму<br>спирту,<br>який<br>вводиться | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>органічної<br>фази<br>менший<br>від об'єму<br>спирту,<br>який<br>вводиться | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>органічної<br>фази<br>менший<br>від об'єму<br>спирту,<br>який<br>вводиться | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>відповідає<br>об'ємові<br>спирту,<br>який<br>вводиться | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>органічної<br>фази<br>більший<br>від об'єму<br>спирту,<br>який<br>вводиться | Розділення<br>добре.<br>Об'єм<br>органічної<br>фази<br>більший<br>від об'єму<br>спирту,<br>який<br>вводиться |

Таблиця 3

Вплив часу екстракції на вилучення роданідних комплексів цинку (II)

|                       |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Час контакту фаз, хв. | 0,25 | 0,5  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| R, %                  | 93,1 | 93,8 | 95,3 | 95,6 | 95,8 | 96,0 | 96,0 |

Таблиця 4

Вплив концентрації роданід-іонів у водній фазі на вилучення цинку (II)

|   |     |     |      |      |      |      |      |      |
|---|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Концентрація $\text{NH}_4\text{SCN}_3$ моль/дм <sup>3</sup> | 0,2 | 0,5 | 1,0  | 1,5  | 2,0  | 2,5  | 3,0  | 4,0  |
| R, %  | 2,0 | 7,8 | 49,2 | 63,2 | 81,0 | 89,2 | 96,0 | 96,0 |

Таблиця 5

Оцінка правильності аналізом стандартного зразка  $m = 0,5$  г,  $n = 13$ 

| Назва і номер СЗ  | Атестований вміст, % | C, %  | S <sub>r</sub> | C+δ (P = 0,95), % |
|---|----------------------|-------|----------------|-------------------|
| М 377-X<br>(Cu 80,01,<br>Bi 0,0018,<br>Fe 0,090,<br>Sb 0,0053,<br>P 0,0043) | 19,82±0,27           | 19,83 | 0,001          | 19,83±0,02        |

Таблиця 6

Оцінка правильності в порівнянні з іншим методом  $m = 1$  г,  $n = 3$ 

| Об'єкт аналізу | Знайдено               |            |                |                         |            |                |
|----------------|------------------------|------------|----------------|-------------------------|------------|----------------|
|                | запропонованим методом |            |                | стандартним методом [3] |            |                |
|                | C, %                   | C±δ, %     | S <sub>r</sub> | C, %                    | C±δ, %     | S <sub>r</sub> |
| Латунь М 143-4 | 10,12                  | 10,12±0,05 | 0,002          | 10,29                   | 10,29±0,13 | 0,005          |

Джерела інформації:

1. Патент ПНР № 94466, МКИ G01N33/20. Способ быстрого комплексонометрического определения цинка в цинксодержащих материалах / Ztybiewska K., Wicher S., Miszak R.- Опубл. 31.12.74.

2. Анализ металлов / Под ред. К. Вандельбурга. - М.: Металлургия, 1984. - С.93-97.

3. ГОСТ 24978-91 (ИСО 4740-89). Сплавы медно-цинковые: Методы определения цинка.-М.: Изд-во стандартов, 1991. - С. 1-11 (прототип).

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22