



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59962 (13) A

(51) 7 G01N30/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СТАНУМУ У ЦИНКОВИХ СПЛАВАХ

1

2

(21) 2002129978

(22) 11 12 2002

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Запорожець Ольга Антонівна, Іванько Ліонель
Степанівна(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) 1 Спосіб спектроскопічного визначення стану
муму у цинкових сплавах, що включає розчинення
сплаву у кислотах у присутності хлориду натрію тапероксиду водню, сорбційне концентрування ста-
нуму з розчину твердофазним носієм з наступним
вимірюванням оптичних характеристик стануму у
концентраті, який відрізняється тим, що як твер-
дофазний носій застосовують силікагель L 5/40-
100/250 ("Chemapol"), модифікований кверцети-
ном, з наступним вимірюванням коефіцієнта ди-
фузного відбиття (поглинання) сорбенту2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що кон-
центрування стануму проводять з розчину при рН
1,8-2,2 у присутності хлориду натрію

Запропонований винахід відноситься до аналітичної хімії та стосується способу сорбційно-спектроскопічного визначення 0,06 - 2,0 мг/дм³ стануму, що може бути використано при аналізі продуктів металургійного виробництва, зокрема цинкових сплавів та цинку високої чистоти при масовій доп. стануму $\geq 0,0014\%$

Одним з найефективніших є спосіб атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією [1-2]. Однак, цей спосіб передбачає попереднє екстракційне відділення та концентрування визначуваного елемента. Як альтернативний для визначення стануму у сплавах запропонований також спосіб з використанням методу диференційної імпульсної полярографії [3] з попереднім концентрування стануму на мікрокристалічному нафталіні. Межа виявлення стануму становить 0,15 мг/дм³. Найважливіший з недоліків способу - екологічна небезпечність, пов'язана з необхідністю застосування для концентрування високотоксичної матриці.

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, є спосіб фотометричного визначення стануму з фенілфлуороном [4, 5]. Спосіб включає такі основні операції: розчинення сплаву в кислотах, співосадження стануму з MnO₂, розчинення осаду в H₂SO₄, випаровування отриманого розчину до сухих солей, розчинення залишку, додавання маскуючих агентів, ацетону, стабілізатора (желатини), реагенту та вимірювання оптичної густини (забарвлення роз-

вивається впродовж 1 год) псевдокопідного розчину. Межа виявлення стануму дорівнює 0,2 мкг/см (5*10⁻⁴%) Метод є дуже трудомістким, включає 32 операції, потребує великих витрат часу та залучення кваліфікованого персоналу.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу визначення стануму, шляхом заміни способу вилучення та концентрування стануму, а також способу детектування аналітичного відгуку, що дозволяє забезпечити підвищення чутливості, скорочення процедури одиничного елементовизначення, а також підвищення екологічної безпечності визначення стануму у цинкових сплавах.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі визначення стануму у цинкових сплавах, що включає розчинення сплаву у кислотах у присутності хлориду натрію та пероксиду водню, наступне концентрування стануму з розчину твердофазним носієм, та подальше вимірювання оптичних характеристик стануму у концентраті, причому згідно з винаходом як носій використовують силікагель L 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікований кверцетином, а вилучення стануму з розчину здійснюють при рН 1,8-2,2 у присутності хлориду натрію з наступним вимірюванням коефіцієнту дифузного відбиття (поглинання) концентрату.

Використання способу спектроскопічного визначення стануму у цинкових сплавах, що заявляється, дає позитивний ефект у порівнянні з відомим способом, який полягає у підвищенні чут-

(13) A
(11) 59962
(19) UA

ливості визначення стануму у 3 рази (межа виявлення стануму становить $1.4 \cdot 10^{-4}$ % замість $5.0 \cdot 10^{-4}$ % за прототипом), зменшення кількості основних операцій у 3 рази, а тривалості аналізу - у 10 разів. Крім того, спосіб, що заявляється є простим у виконанні, а отже не потребує залучення висококваліфікованого персоналу, що робить його використання економічно вигідним.

Оптимальні умови визначення стануму у цинкових сплавах

Сорбент - силікагель Л 5/40 - 100/250 "Chemapol", модифікований кварцетином, з ємністю за реагентом 10 мкмоль/г

Концентрація хлориду натрію - 1.0 моль/дм³

pH визначення - 1.8-2.2

Об'єм розчину - 10 см³, маса сорбенту - 0.1 г, час перемішування - 10 хв

Визначенню не заважають іони (кратні кількості) K⁺, Na⁺ (500000), Mg²⁺ (20000), Ca²⁺ (50000), Cl⁻, SO₄²⁻ (100000), Br⁻, F⁻, HCO₃⁻, BO₃²⁻ (1000), Zn(II) (100000), Cu(II) (100), Mo(VI) (1), Co(II) (10), Fe(III) (20 у присутності аскорбінової кислоти), Ni(II), Al(III), Cd(II) (1000), Cr(III), Pb(II), Ti(IV) (10)

Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрації стануму у розчині 0.06 - 2.0 мг/дм³. Межа виявлення стануму становить 0.06 мг/дм³ ($1.4 \cdot 10^{-4}$ % при масі наважки сплаву для одиничного елементно-визначення 0.4000 ± 0.0001 г)

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу є те, що концентрування стануму проводиться сорбцією у статичних умовах із застосуванням силікагелю Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікованого кварцетином.

Кращі результати отримали у випадку сорбції при pH 1.8 - 2.2 у присутності хлориду натрію.

Застосування для визначення стануму у цинкових сплавах силікагелю Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікованого кварцетином, при pH 2.8-3.2 у присутності хлориду натрію у літературі не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна", "винахідницький рівень". Винахід є промислово придатним оскільки може бути використаний для визначення стануму у цинкових сплавах при його вмісті ≥ 0.0014 %.

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Сорбент силікагель Л 5/40 - 100/250, модифікований кварцетином, з ємністю за реагентом 10 мкмоль/г отримували таким чином. 0.5 г силікагелю перемішували упродовж 2 хв з 50.0 см³ ацетону-гексанового (1:4) розчину кварцетину з концентрацією 20 мкмоль/дм³. Сорбент відокремлювали центрифугуванням, висушували при кімнатній температурі та зберігали в темній склянці з притертим корком в сухому темному місці.

Наважку сплаву (2.0000 ± 0.0001 г) розчиняли в 6.0 см³ концентрованої HCl з додаванням 1.0 см³ 50% H₂O₂. Розчин кип'ятили до розкладу надлишку H₂O₂, охолоджували, переносили у мірну колбу ємністю 50.0 см³ та доводили до мітки 1.0 моль/дм³ NaCl. До аліквотної частини розчину об'ємом 10.0 см³ додавали 1.5 см³ насиченого розчину аскорбінової кислоти, перемішували та залишали на 1-2 хв. Далі виконували всі операції,

як вказано у прикладі 1. Вміст стануму (IV) у розчині розраховували за градувальним графіком і перераховували на вміст стануму у сплаві.

Для побудови градувального графіка для визначення стануму використовували серію розчинів об'ємом 10.0 см³ з pH 2.0, 1.0 моль/дм³ відносно NaCl, 0.8 моль/дм³ відносно Zn(II), 0.01 моль/дм³ відносно HCl та концентрацією Sn, мкмоль/дм³ 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 0 та 10. Далі проводили всі операції, як вказано вище. Градувальний графік будували у координатах "функція Гуревича-Кубелки-Мунка при $\lambda = 430$ нм концентрація стануму, мг/дм³". Рівняння градувального графіка має вигляд

$\Delta F(R)_{430} = (-0.03 \pm 0.05) + (2.66 \pm 0.01) C(\text{мг/дм}^3)$, ($r = 998$). Межа виявлення стануму становить 0.06 мг/дм³ ($1.4 \cdot 10^{-4}$ % при масі наважки сплаву для одиничного елементно-визначення 0.4000 ± 0.0001 г).

Приклади 2-6 Вплив концентрації цинку (II) у розчині на правильність визначення стануму

До розчинів об'ємом 10.0 см³, що містять 4.0 мкмоль/дм³ Sn, додавали всі компоненти, як при побудові градувального графіка у прикладі 1, крім розчину Zn(II), який вводили у кількостях, моль/дм³ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст стануму у розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у табл. 1. Видно, що оптимальна концентрація Zn(II) становить $0.7-0.9$ моль/дм³.

Приклади 7-8 Визначення стануму у модельних розчинах

У табл. 2 наведено статистичну обробку результатів визначення стануму у модельних розчинах, що містять крім стануму іони металів, які також присутні у цинкових сплавах (мкмоль/дм³) Pb(II) - 4.8, Cd(II) - 376, Fe(III) - 30, Cu(I) - 2.

Результати табл. 2 свідчать про задовільну правильність та повторюваність методики та можливість її застосування для аналізу цинкових сплавів.

Приклади 9-10 Визначення стануму у стандартних зразках сплавів

У табл. 3 наведено результати визначення стануму у стандартних зразках сплавів. Дані табл. 3 підтверджують достатню точність методики [5] та її придатність для аналізу зразків такого типу.

Таблиця 1

Вплив концентрації Zn(II) на правильність визначення стануму у розчині

Приклад №	Концентрація Zn(n), моль/дм ³	Правильність визначення Sn, %
2	0.0	31
3	0.2	48
4	0.4	68
5	0.6	95
1	0.8	100
6	1.0	92

Таблиця 2

Статистична обробка результатів визначення стануму у модельних розчинах ($n=5$, $P=0,95$)

Приклад №	Вміст стануму, мкг/проба		Sr
	Введено	Знайдено	
7	4 75	4 76±0 09	0 02
8	6 80	6 8±0 1	0 02

Таблиця 3

Визначення стануму у стандартних зразках сплавів ($n=5$, $P=0,95$)

Приклад №	Зразок	Вміст Sn за паспортом, %	Знайдено Sn, %	Sr
9	ЦВО	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0 018
10	Ц1	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0 030

Практичне застосування способу, що заявляється, полягає у збільшенні чутливості визначення стануму у 3 рази (межа виявлення стануму становить 1 410-4 % замість 5 0104 % за прототи-

пом), спрощенні процедури аналізу, зокрема зменшенні кількості основних операцій у 3 рази, а тривалості одиничного елементовизначення - у 10 разів. Крім того, спосіб, що заявляється не потребує використання висококваліфікованого персоналу, що робить його використання економічно вигідним.

Джерела інформації

1 Tominaga M, Umezaki J, Anal Chem Acta, 110 (1992) 55

2 Cabon J Y, Leblhan A Influence of experimental parameters in electrothermal atomic-absorption spectrometry on a-priori calculated instrumental detection limits // Analyst, 1997 - V 122, №11 Pp 1335-1341

3 Taher M A, Pun B K Differential pulse polarographic determination of tin in alloys and environmental samples after pre-concentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by column method // Talanta, 1999 - V 48, № 3 - P 355

4 Анализ металлов / Под ред. Вандельбурга К, Пер с нем - М. Металлургия, 1984 -152 с

5 ГОСТ 19251 5-79 Цинк Методы определения олова Взамен ГОСТ 19251 5-73 Введен 1 01 1980