

СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ	СТАНДАРТ СЭВ	СТ СЭВ 3368—81
	УДОБРЕНИЯ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ Методы определения содержания цинка	Группа Л19

Настоящий стандарт СЭВ устанавливает методы определения содержания общего цинка:

фотометрический с применением дитизона — при содержании цинка от 0,1 до 0,2%;

атомно-абсорбционный — при содержании цинка от 0,1 до 0,3%;

полярографический — при содержании цинка от 0,005 до 0,5%.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. При испытании удобрений, в которых содержание цинка находится вне указанных в настоящем стандарте СЭВ пределов, допускается отбирать такую массу навески или аликвотную часть, чтобы концентрация испытуемого раствора соответствовала условиям испытания настоящего стандарта СЭВ.

1.2. Присутствующие в удобрениях органические вещества перед испытанием удаляют упариванием с серной кислотой.

1.3. В стандартах СЭВ на конкретный вид удобрения допускается уточнять условия разложения проб.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИЗОНА

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплекса цинка с дитизоном и фотометрическом измерении оптической плотности комплекса при длине волны 538 nm.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

2.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а) и дистиллированную воду.

2.2.2. Для проведения испытания применяют:

1) фотоколориметр или спектрофотометр с кюветами с соответствующей толщиной поглощающего свет слоя;

2) сито с квадратными отверстиями с размером стороны не более 0,25 мм или с круглыми отверстиями диаметром не более 0,30 мм;

3) аммиак водный, 25%-ный раствор; готовят по п. 2.3.1 СТ СЭВ 435—77;

4) раствор ацетатный буферный — pH 4,7; готовят по СТ СЭВ 808—77;

5) дитизон, 0,002%-ный раствор, готовят по п. 2.34 СТ СЭВ 435—77;

6) натрий серноватистокислый ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 10%-ный раствор, очищенный от следов металлов встряхиванием с раствором дитизона. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки;

7) раствор для промывки, готовят следующим образом: 10 см³ раствора ацетатного буфера и 10 см³ раствора серноватистокислого натрия отбирают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки;

8) кислоту соляную, растворы с (HCl) = 0,001 mol/dm³ (0,001 н) и 1+1;

9) цинк, основной раствор, содержащий 1 мг цинка в 1 см³ раствора, готовят по п. 2.1. 74 б СТ СЭВ 810—77;

10) цинк, раствор сравнения, содержащий 0,01 мг цинка в 1 см³ раствора; готовят следующим образом: 5 см³ основного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрацией 0,001 mol/dm³;

11) углерод четыреххлористый;

12) кислоту серную, раствор 1+1.

2.3. Подготовка к испытанию

2.3.1. Для испытания пробу массой 50—100 г растирают в ступке и просеивают через сито.

2.3.2. Для гигроскопичных и жидких удобрений метод подготовки пробы для испытания устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

2.3.3. При отсутствии в удобрении органических веществ 5 г пробы взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, переносят в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ воды, 20 см³ раствора соляной кислоты 1+1, нагревают до кипения и кипятят в течение нескольких минут, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки, перемешивают и, в случае необходимости, фильтруют через сухую фильтровальную бумагу средней плотности в сухую посуду — раствор А.

Отбирают 5 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки и перемешивают — раствор В.

Одновременно таким же образом, применяя те же реактивы и в тех же количествах, но без испытуемой пробы, готовят контрольные растворы:

раствор А' — эквивалент раствора А;

раствор В' — эквивалент раствора В.

2.3.4. При наличии в удобрении органических веществ 5 г пробы взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, переносят в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, добавляют 10 см³ раствора серной кислоты и упаривают до момента выделения белого густого дыма, охлаждают, добавляют 50 см³ воды, 5 см³ раствора соляной кислоты 1+1 и, поступая далее как указано в п. 2.3.3, получают раствор С.

Отбирают 5 см³ раствора С в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки и перемешивают — раствор Д.

Одновременно таким же образом, применяя те же реактивы и в тех же количествах, но без испытуемой пробы, готовят контрольные растворы:

раствор С' — эквивалент раствора С;

раствор Д' — эквивалент раствора Д.

2.3.5. Для построения градуировочного графика в пять делительных воронок отбирают 1, 2, 3, 4, 5 см³ раствора сравнения, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мг цинка, доводят водой до объема 25 см³, добавляют по 5 см³ ацетатного буферного раствора, 5 см³ раствора серноватисто-кислого натрия и экстрагируют раствором дитизона порциями по 10 см³ при встряхивании в течение 2 min до тех пор, пока зеленый цвет экстрагента не перестанет изменять свой цвет. Экстракты объединяют, промывают двумя порциями раствора для промывания по 5 см³ каждая и отделяют от водного слоя. Затем экстракты отмывают от избытка дитизона разбавленным раствором аммиака (1+100) (одна капля раствора аммиака в 25 см³ воды). Розовые растворы дитизоната цинка помещают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводят объем до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. В случае помутнения растворы фильтруют через бумажный фильтр, промытый разбавленным раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Измеряют оптическую плотность полученных растворов по отношению к раствору, приготовленному тем же способом, но не содержащему цинка. На основании полученных значений оптической плотности строят градуировочный график, отклады-

вая на оси абсцисс содержание цинка в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

2.4. Проведение испытания

Отбирают 10 см³ раствора В или Д, приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, в делительную воронку, разбавляют водой до объема 25 см³ и далее испытание проводят по п. 2.3.5. Оптическую плотность измеряют по отношению к четыреххлористому углероду.

На основании полученного значения оптической плотности по градуировочному графику определяют содержание цинка в испытуемом растворе в миллиграммах.

Одновременно проводят испытание контрольных растворов В' или Д', приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, таким же образом и с теми же реактивами, что и при испытании.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Содержание цинка (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100 \cdot 100}{M \cdot 1000 \cdot 5 \cdot 10} \cdot 100, \quad (1)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, г;

M_1 — содержание цинка в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, мг;

M_2 — содержание цинка в контрольном растворе, найденное по градуировочному графику, мг;

$\frac{100 \cdot 100}{5 \cdot 10}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

2.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на селективном поглощении резонансного излучения, испускаемого лампой с полым цинковым катодом при длине волны 213,8 нм атомами цинка, образующимися при распылении в ацетилено-воздушном пламени испытуемого раствора.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

3.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а.) и дистилли-

рованную воду, дважды перегнанную (бидистиллят) по п. 2.26 СТ СЭВ 435—77.

Все растворы хранят в полиэтиленовых бутылках. Полиэтиленовые бутылки и лабораторное стекло промывают раствором соляной кислоты 1+1, а затем три раза дистиллированной водой.

Для приготовления растворов рекомендуется применять одну и ту же посуду.

3.2.2. Для проведения испытания применяют:

- 1) спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа;
- 2) цинк, основной раствор, содержащий 1 мг цинка в 1 см³ раствора; готовят по п. 2.1. 74 б СТ СЭВ 810—77;
- 3) кислоту соляную, концентрированную и растворы 1+1 и с (HCl) = 0,001 mol/gm³ (0,001 н);
- 4) кислоту серную, концентрированную и раствор 1+1;
- 5) цинк, раствор сравнения, содержащий 0,01 мг цинка в 1 см³ раствора; готовят следующим образом: 10 см³ основного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 1 dm³ и доводят объем до метки раствором соляной кислоты концентрацией 0,001 mol/dm³. Раствор используют свежеприготовленным.

3.3. Подготовка к испытанию

3.3.1. При подготовке к измерению вкладывают в спектрофотометр цинковую лампу, устанавливают монохроматор на длину волны 213,8 нм, включают и стабилизируют. Далее устанавливают поток воздуха и ацетилен, регулируют чувствительность и щель для абсорбции цинка.

3.3.2. Для подготовки испытуемого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают 2 см³ раствора А или С, приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, и доводят объем водой до метки.

Одновременно таким же образом готовят контрольный раствор, отбирая 2 см³ раствора А' или С', приготовленного по пп. 2.3.3 или 2.3.4.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в четыре мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают 5, 10, 20, 30 см³ раствора сравнения, что соответствует 0,05; 0,10; 0,20; 0,30 мг цинка, при отсутствии органических веществ добавляют 0,4 см³ раствора соляной кислоты 1+1 или в случае присутствия органических веществ — 0,2 см³ раствора серной кислоты 1+1 и 0,1 см³ раствора соляной кислоты 1+1, и доводят объем водой до метки. Растворы устойчивы в течение 7 дней. В определенных по п. 3.3.1 оптимальных условиях устанавливают нуль абсорбции, фотометрируя раствор, приготовленный тем же способом, но не содержащий цинка,

а затем измеряют абсорбцию растворов. По полученным значениям абсорбции строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание цинка в растворах сравнения в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения абсорбции.

3.4. Проведение испытания

В определенных по п. 3.3.1 оптимальных условиях измерения абсорбции устанавливают нуль абсорбции, фотометрируя воду. Затем измеряют абсорбцию испытуемого и контрольного растворов, приготовленных по п. 3.3.2. После каждого измерения абсорбции спектрофотометр регулируют на нуль, фотометрируя воду. Для каждой серии измерений испытуемых и контрольных растворов проверяют соответствующие точки градуировочного графика. На основании полученных значений абсорбции испытуемого и контрольного растворов по градуировочному графику определяют содержание цинка в миллиграммах.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Содержание цинка (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{M \cdot 1000 \cdot 2} \cdot 100, \quad (2)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, г;

M_1 — содержание цинка в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, мг;

M_2 — содержание цинка в контрольном растворе, найденное по градуировочному графику, мг;

$\frac{100}{2}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

3.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на получении в определенных условиях полярографической волны, высота которой пропорциональна содержанию цинка в испытуемой пробе.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

4.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а.) и дистиллированную воду.

4.2.2. Для проведения испытания применяют:

- 1) полярограф с капельным ртутным электродом;
- 2) аммиак водный, 25%-ный раствор, готовят по п. 2.3.1 СТ СЭВ 435—77;
- 3) аммоний хлористый;
- 4) натрий сернокислый;
- 5) кислоту азотную концентрированную;
- 6) кислоту серную концентрированную;
- 7) кислоту соляную концентрированную, раствор 1+4;
- 10%-ный раствор, раствор с $(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ (0,001 н);
- 8) воду сероводородную, свежеприготовленную; готовят по п. 2.27 СТ СЭВ 435—77;
- 9) желатин, раствор; готовят следующим образом: 0,2 г желатина, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 50 см³ воды при температуре 80°C. Раствор используют свежеприготовленным;
- 10) раствор аммиачный смешанный; готовят следующим образом: 53,5 г хлористого аммония и 22,2 г сернокислого натрия, взвешенные с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 dm³, растворяют в 300 см³ воды, добавляют 78 см³ раствора водного аммиака, раствор желатина и доводят объем водой до метки. Раствор используют свежеприготовленным;
- 11) цинк, основной раствор, содержащий 1 мг цинка в 1 см³ раствора; готовят по п. 2.1 746 СТ СЭВ 810—77;
- 12) цинк, раствор сравнения, содержащий 0,05 мг цинка в 1 см³ раствора; готовят следующим образом: 50 см³ основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 dm³ и доводят объем до метки раствором соляной кислоты, концентрацией 0,001 mol/dm³;
- 13) азот.

4.3. Подготовка к испытанию

4.3.1. Для приготовления испытуемого раствора в чашке из термостойкого стекла взвешивают с погрешностью не более 0,001 г такое количество пробы, приготовленной по п. 2.3.1., чтобы в нем содержание цинка составило 0,5—10 мг. Затем добавляют 10—20 см³ воды, 10 см³ серной кислоты и выпаривают на песчаной бане до появления густого белого дыма, охлаждают и растворяют остаток в воде (около 15 см³), добавляют 5 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают до появления густого белого дыма. Добавляют 15 см³ концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Операцию повторяют дважды. Затем добавляют 1 см³ 10%-ного раствора соляной кислоты, выпаривают, приливают 15—20 см³ воды и кипятят до растворения осадка, количест-

венно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки.

В случае присутствия нитратов выпаривание с азотной кислотой не проводят.

Если в удобрении содержится медь и ее количество более, чем в 10 раз превышает содержание цинка, то медь удаляют осаждением сероводородом из подкисленного соляной кислотой раствора 1+4, мутный раствор фильтруют через плотную фильтровальную бумагу, фильтр промывают водой, а избыток сероводорода удаляют кипячением. Фильтрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки. Отбирают 10 см³ раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 50 см³ аммиачного раствора и доводят объем водой до метки.

Примечание. В случае испытания жидкого удобрения перед определением взвешенную пробу осторожно выпаривают и далее поступают, как описано выше

4.3.2. Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 100 см³ отбирают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ раствора сравнения, что соответствует 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 мг цинка, добавляют по 50 см³ аммиачного смешанного раствора и доводят объем водой до метки. 10 см³ приготовленного раствора помещают в полярографическую ячейку над ртутью, продувают азотом в течение 10 мин для удаления кислорода, вставляют капельный ртутный электрод и полярографируют с начальным потенциалом IV, снимая полярограмму каждого раствора и измеряя высоту полярографических волн. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание цинка в миллиграммах, а на оси ординат — высоту полярографической волны в миллиметрах.

4.4. Проведение испытания

10 см³ испытуемого раствора, приготовленного по п. 4.3.1, помещают в полярографическую ячейку и далее испытание проводят по п. 4.3.2. По полученному значению высоты полярографической волны на градуировочном графике определяют содержание цинка в испытуемом растворе в миллиграммах.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Содержание цинка (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{M_1 \cdot 100}{M \cdot 1000 \cdot 10} \cdot 100, \quad (3)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, г;

M_1 — содержание цинка в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, мг;

$\frac{100}{10}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

4.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождения между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения

К о н е ц

ИНФОРМАЦИОННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

При отсутствии соответствующих стандартов СЭВ используют нормативно-технические или другие документы в соответствии с национальными законодательствами стран—членов СЭВ участниц Конвенции

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Автор — делегация ПНР в Постоянной Комиссии по сотрудничеству в области химической промышленности
2. Тема 14 130 05.6—77
3. Стандарт СЭВ утвержден на 50 м заседании ПКС
4. Сроки начала применения стандарта СЭВ

Страны—члены СЭВ	Сроки начала применения стандарта СЭВ	
	в договорно правовых отношениях по экономическому и научно техническому сотрудничеству	в народном хозяйстве
НРБ	Январь 1984 г	Январь 1984 г
ВНР	Январь 1984 г	Январь 1985 г
СРВ		
ГДР	Январь 1983 г	Январь 1984 г
Республика Куба		
МНР		
ПНР	Январь 1983 г	Январь 1984 г
СРР	—	—
СССР	Июль 1983 г	—
ЧССР	Июль 1983 г	Январь 1984 г

5. Срок первой проверки — 1990 г, периодичность проверки — 5 лет