

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ В СПЛАВІ-ГАРТІ¹

Бурхливий розвиток різних галузей промисловості, в тому числі і поліграфічної, вимагає на сьогоднішній день розробки нових швидких і точних методів контролю виробництва. Заводські лабораторії зобов'язані систематично перевіряти якість поліграфічних матеріалів, напівфабрикатів і вести контроль технологічних процесів. Для виконання цієї роботи застосовуються різні методи вагового, об'ємного і фізико-хімічного аналізів. Проте застосовувані методи аналізу не завжди дають можливість точно і швидко визначати елементи, особливо, коли вони знаходяться в малих кількостях.

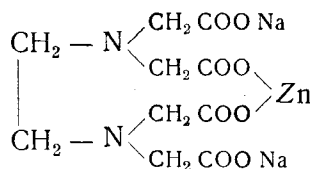
Ми поставили собі завдання розробити новий метод кількісного визначення цинку в типографському сплаві-гарті, метод, який не вимагав би складної апаратури, приладів і великої затрати часу. Типографські сплави застосовуються для виготовлення друкарських форм та їх елементів. Головні складники сплавів — це свинець, сурма і олово, а цинк та інші елементи знаходяться у вигляді домішок. Слід зауважити, що домішки цинку більші від 0,01% вже шкідливо впливають на типографські сплави. Ці незначні домішки підвищують температуру плавлення сплаву, роблять відливки крихкими і неоднорідними. Крім цього вони сильно понижують якість нікельованих деталей, особливо стереотипів.

Ми зупинилися на розробці комплексометричного методу кількісного визначення цинку. Дотепер в нашій літературі описані тільки вагові, полярографічні і калориметричні методи визначення цинку. Н. А. Кисельова [1] подає вагове визначення цинку у вигляді подвійної солі $ZnNH_4PO_4$, а також і полярографічний метод. Ваговий метод не вигідний тим, що для відділення інших елементів вживається ряд складних операцій з застосуванням сірководню і для малих кількостей цинку цей метод недостатньо точний. Полярографічний метод, звичайно, точніший, проте для проведення аналізу необхідний спеціальний прилад — полярограф і при визначенні вживається капельний ртутний катод, що створює важкі умови праці. В ГОСТ 5255—63 [3] подається калориметричний метод аналізу із застосуванням дитизону як органічного реактиву. Італійські хіміки Боваліні і Казіні [5] в своїх роботах встановили, що визначення катіонів за допомогою дитизону дають великі помилки, які досягають 4%. Чеський хімік Пршибил [5] знову ж характеризує дитизон, як реактив великої чутливості, але дуже низької селективності. В лужних розчинах дитизон реагує приблизно з 10 катіонами, а в кислотах з 5—6 катіонами. А. І. Темкіна [2] описує методи капельного експрес-аналізу визначення лише граничних концентрацій цинку в електролітах за допомогою кольорової реакції з метиловим фіолетовим і в

¹ В роботі брали участь студенти Н. Л. Рудник, М. В. Лесів.

сплавах за допомогою пірамідону. Крім цього відомі спектральні і термоелектричні методи аналізу, які відносяться до чисто фізичних методів і вимагають спеціальних приладів.

Для визначення цинку ми застосували комплексометричне титрування, де в характері робочого розчину вживали 0,02 н. розчин комплексу III, відомого під хімічною назвою динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Цей реактив з цинком, а також з іншими катіонами утворює дуже стійкі внутрікомплексні сполуки, які майже не дисоціюють. Константа нестійкості комплексу цинку дорівнює $3,2 \cdot 10^{-17}$; структурна формула має такий вигляд:



Точку еквівалентності при титруванні цинку ми фіксували за допомогою так званого металіндикатора ксиленолового оранжевого. Цей індикатор здатний утворювати з катіонами розчинні інтенсивно забарвлені сполуки червоно-фіолетового кольору. Сам індикатор в кислих розчинах забарвлюється в лимонно-жовтий колір, а в лужних розчинах в червоно-фіолетовий. Визначення цинку в присутності ксиленолового оранжевого ми проводили при $pH=5 \div 6$. Для створення відповідного pH -розчину ми вживали буферний розчин уротропіну такого складу: 400 г уротропіну, 100 мл концентрованої соляної кислоти і решта до 1000 мл дистильованої води.

Слід згадати про роботи хіміків Флашка і Страффорда [6], які комплексометричним мікротитруванням визначали 0,2 мг цинку з точністю 0,002 мг. За останні роки фінські хіміки Киннунен, Веннестренд і Меріканто [5] розробили ряд методів екстракції, які настільки дозволяють збагатити досліджуваний розчин відносно визначуваного елемента, що комплексометричне його визначення не справляє труднощів. Наприклад, вони визначали домішки цинку в солях нікелю (NiSO_4) та інших речовинах, екстрагуючи цинк із сильно кислого розчину у вигляді роданідного комплексу за допомогою різних органічних розчинників. Радянські хіміки І. Г. Шафран і Т. К. Зеленова [4] також визначали малі кількості цинку в солях кобальту і кадмію, екстрагуючи роданідний комплекс цинку ізоаміловим спиртом.

Суть нашого методу полягає в тому, що основні складові частини сплаву олово і сурму виділяють у вигляді нерозчинних сполук за допомогою азотної кислоти, свинець виділяють у виді осаду PbSO_4 , а цинк екстрагують у вигляді роданідного комплексу, маскуючи при цьому іони міді, нікелю і заліза відповідними речовинами і далі цинк визначають комплексометричним титруванням, розбавляючи органічний екстракт водою і ацетоном.

Хід аналізу. Наважку 5 г сплаву розчиняють при нагріванні в 50 мл азотної кислоти (30 мл концентрованої азотної кислоти і 20 мл дистильованої води).

Після утворення білого осаду доливають ще 20 мл розбавленої азотної кислоти (1 : 20) і продовжують нагрівати 5 хв. Виділені в осад метаоловяну і сурм'яну кислоти відфільтровують на горячо через фільтр з синьою стрічкою. Осад на фільтрі промивають декілька разів горячою розбавленою азотною кислотою (1 : 20). Осад відкидають, а до фільтрату доливають 30 мл 2 н. розчину сірчаної кислоти для осадження іонів свинцю. Виділений осад PbSO_4 відфільтровують і осад на фільтрі промивають холодною водою, підкисленою 2 н. розчином сірчаної кислоти.

Якщо в пробі багато заліза, то іони заліза видаляють з розчину за допомогою концентрованого розчину аміаку. Разом з гідроокисом заліза виділяються також ще й інші невиділені іони, особливо свинцю. Осад гідроокисів відфільтровують і промивають слабким розчином аміаку. Отриманий розчин нейтралізують 2 н. розчином сірчаної кислоти і після цього ще доливають 1—2 мл надлишку цієї кислоти. Для маскування іонів міді і нікелю до розчину доливають 10 мл насиченого розчину тіосечовини і далі цинк переводять у роданідний комплекс $[Zn(CNS)_4]$, доливаючи 15 мл 50%-ного розчину роданіду амонію. Якщо при цьому появляється ще червоне забарвлення від залишків заліза, то додають твердий фторид натрію або амоній аж до знебарвлення розчину.

Розчин переливають в діляльну лійку на 250 мл і для екстрагування роданідного комплексу цинку доливають суміш 10 мл ізоамілового спирту та 30—40 мл ефіру. (Можна також екстрагувати лише самим ізоаміловим спиртом). Після 3 хв перемішування нижній шар рідини зливають, а верхній органічний шар промивають 50 мл суміші: 200 мл води, 50 мл 50%-ного розчину роданіду амонію і 2 мл 2 н. розчину сірчаної кислоти. Отриманий екстракт зливають в конічну колбу на 250 мл і доливають 100 мл води, 20 мл ацетону та 10 мл буферного розчину уротропіну. Розчин в колбі титрують 0,02 н. розчином комплексу III в присутності 5 краплин 0,2%-ного водню розчину ксиленолового оранжевого аж до появи жовтого забарвлення.

Для титрування ми брали мікробюретку на 2 мл. Розрахунки: 1 мл 0,02 н. розчину комплексу III відповідає 0,0006538 г цинку.

При визначенні цинку в сплаві ми вели паралельно визначення цинку у виготовленій суміші із стандартних розчинів.

Результати аналізу відображені в таблицях.

Таблиця 1

Результати аналізу цинку у виготовленій суміші

Взято, мг			Знайдено, мг	Відхилення, мг	Взято, мг			Знайдено, мг	Відхилення, мг
Cu	Ni	Zn	Zn	Zn	Cu	Ni	Zn	Zn	Zn
1	1	1	1,11	0,11	5	2	1	1,10	0,10
1	1	1	1,05	0,05	5	5	1	1,06	0,06
5	2	1	1,08	0,08	5	5	1	1,05	0,05

Таблиця 2

Результати аналізу цинку в лінотипному сплаві (наважка сплаву — 5 г)

Хімічний склад основних складників згідно з ГОСТ 5235—50, %			Хімічний склад домішок, %					Знайдено, %	Відхилення, %
Sb	Sn	Pb	Cu	Ni	Fe	Al	Zn	Zn	Zn
11—12	4,3—4,8	Решта	0,06	0,02	0,05	0,01	0,01	0,011	0,001
								0,011	0,001
								0,013	0,003
								0,011	0,001
								0,010	0,000
								0,011	0,001

Результати аналізу, одержані нашим методом, є точними, тому що абсолютна помилка аналізу дорівнює 0,001%, а відкриваючий мінімум — 0,01 мг цинку в 20 мл об'єму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Киселева. Химический анализ полиграфических материалов. «Искусство», М., 1958.
2. А. И. Темкина. «Полиграфия», № 1, 28, 1969.
3. ГОСТ 5255—63. Сплавы типографские, методы испытания. М., 1964.
4. Химические реактивы и препараты. Сборник статей, вып. 24, Госхимиздат, М., 1961.
5. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, М., 1960.
6. Frank J. Welcher. Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego, Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa, 1963.

I. I. KURNITSKII

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF ZINC IN THE TYPE-METAL

Summary

In order to improve the mentioned zinc determination a sample of type-metal is treated with nitric acid, then the insoluble tin and antimony compounds are filtered out, the lead ions in form of $PbSO_4$ and these of iron in the shape of $Fe(OH)_3$ are precipitated in the filtrate and zinc ions in the shape of rhodanide complex using the organic solvent are extracted, with following complexometric titration.
