

До 25,0 мл водної витяжки ґрунту додають дві краплини фенолфталеїну і, якщо розчин набув рожевого кольору, титрують його 0,01н розчином НСІ до знебарвлення. Вміст розчинних карбонатів розраховують у мг-еквівалентах на 100,0 г ґрунту. Потім для визначення загальної лужності до того ж розчину додають дві краплини метилового оранжевого і титрують тим же розчином до переходу забарвлення у рожеве. Загальну лужність виражають також у мг-еквівалентах на 100,0 г ґрунту

2.3. Визначення вмісту K^+ , Na^+ у ґрунті

Вміст K^+ і Na^+ визначають методом фотометрії полум'я. Для цього будують градувальний графік у діапазоні від 5,0 до 100,0 мг/мл K^+ , Na^+ . Визначення вмісту K^+ проводять безпосередньо із водної витяжки. При визначенні наявності Na^+ , вміст якого у ґрунтах значно вищий ніж K^+ , порцію водної витяжки розбавляють у 5-20 разів у залежності від кількості Na^+ .

Деяким студентам викладач може запропонувати провести визначення вмісту K^+ , Na^+ методом іонометрії, тобто за допомогою високочутливих та селективних електродів, оборотних до кожного з цих іонів

Питання колоквиуму з теми "Аналіз ґрунту"

1. Формування ґрунтів у земній корі та їх класифікація.
2. Загальна характеристика хімічного та гранулометричного складу ґрунтів.
3. Органічні та неорганічні компоненти ґрунтів.
4. Ґрунт як сорбент та іонообмінник.
5. Методи визначення деяких компонентів, що характеризують біологічну якість ґрунту.
6. Загальний хімічний аналіз ґрунту.

Тема 5. Аналіз нерудних копалин

До нерудних копалин належать силікати, карбонатні породи (вапняки, доломіти), сірка, фосфати, сульфати, фтор і фториди, бор і борати та інші природні солі.

Карбонатні породи являють собою складний мінеральний комплекс, в якому розрізняють три групи компонентів: 1) безпосередньо карбонатні мінерали; 2) силікати та кварц; 3) інші мінеральні вclusions.

Усі карбонатні мінерали розчиняються у кислотах з виділенням вуглекислого газу.

Існує велика кількість кристалічних силікатних порід мінералогічно достатньо складних. У середньому силікатні породи вміщують такі компоненти:

SiO_2 - 59,83%; Al_2O_3 - 15,02%; CaO - 4,78%; MgO - 3,74%; Na_2O - 3,37%; K_2O - 3,05%; FeO - 3,43%; Fe_2O_3 - 2,62%; TiO_2 - 0,79 %; CO_2 - 00,49 %; P_2O_5 - 00,29 % та ін.

Лабораторна робота 3

Неповний технічний аналіз вапняків

При неповному технічному аналізі карбонатних порід (вапняків) визначають суму оксидів ($CaO+MgO$), кількість нерозчинного у кислотах силікатного залишку та суму полоторних оксидів.

3.1. Визначення вмісту нерозчинного силікатного залишку

Наважку вапняку масою 1,0 г переносять у фарфорову чашку і змочують 20,0 мл гарячої води. Потім обережно додають 30,0 мл $HCl_{конц.}$. По закінченні бурхливої реакції розчин нагрівають та окислюють 3-4 мл $HNO_{3конц.}$. Потім його випаровують до сухих солей і витримують при $t = 120 - 130^\circ C$ упродовж 10-15 хв. Далі сухі солі розчиняють спочатку у 10,0 мл $HCl_{конц.}$, потім додають 30-40 мл гарячої води, нагрівають при перемішуванні скляною паличкою до повного розчинення всіх солей і відфільтровують нерозчинений у кислоті залишок через беззольний фільтр (біла стрічка). Осад на фільтрі промивають спочатку водою з 1%-ним вмістом HCl до зникнення реакції на Fe^{3+} (проба на Fe^{3+} з $KCNS$), а потім гарячою водою до

вилучення Cl^- -іонів (реакція з $AgNO_3$). Осад прожарюють при $t = 900 - 1000^\circ C$, зважують і обчислюють вміст нерозчинного залишку у процентах за формулою

$$\text{Нерозч. зал., \%} = \frac{\text{Вага осаду, г}}{\text{Наважка, г}} \times 100\%.$$

Фільтрат і промивні води (до початку промивання на Cl^- -іони) збирають і випаровують до об'єму 100-150 мл.

3.2. Визначення суми полуторних оксидів

Фільтрат (100-150 мл) нагрівають до кипіння і обережно осаджують $Al(OH)_3$ і $Fe(OH)_3$ розчином $NH_4OH_{\text{конц.}}$, доливаючи осаджувач невеликими порціями до надлишку у розчині. Осаду дають відстоятись і потім фільтрують його через пористий беззольний фільтр (червона стрічка). Осад на фільтрі промивають гарячою водою до повного вилучення Cl^- -іонів. Далі осад переносять у тигель і прожарюють при $t = 700^\circ C$ протягом 40-50 хв.

Суму полуторних оксидів розраховують за формулою

$$\Lambda \left(Al_2O_3 + Fe_2O_3 \right), \% = \frac{\text{Вага осаду, г}}{\text{Наважка, г}} \times 100\%.$$

3.3. Визначення суми оксидів CaO і MgO

Студенти самостійно розробляють методику знаходження сумарного вмісту (CaO+MgO) і проводять визначення.

Лабораторна робота 4

Кількісне визначення вмісту кремнезему у силікатних породах

Першим етапом аналізу є руйнація силікатної породи, переведення її у розчинний стан. Найчастіше для цього вдаються до сплавлення проби силікатної породи з карбонатами лужних металів (сплавлювання з Na_2CO_3).

Хід сплавлення.

Наважку масою 0,5-0,8 г добре подрібненої породи змішують у платиновому тиглі з 5-6 частинами соди. У муфелі тигель спочатку нагрівають при невисокій температурі до спікання суміші, а потім сплавають суміш при $t = 700 - 800^{\circ}\text{C}$ впродовж 20-40 хв. Про кінець сплавлення свідчить припинення виділення бульбашок вуглекислого газу. Після охолодження сплаву до кімнатної температури тигель зі сплавом обробляють у фарфоровому стакані спочатку водою, а потім розбавленою HCl . При цьому кремнієва кислота виділяється у вигляді білих дражеподібних пластівців.

Другим етапом аналізу є виділення кремнієвої кислоти випаровуванням з кислотами.

Отриманий сплав розчиняють у соляній кислоті у фарфоровій чашці під склом. Щоб прискорити процес розчинення сплаву, його перемішують скляною паличкою. Коли сплав повністю зруйнується, скло знімають, обмивають водою і розчин випаровують на водяній бані або на плиті до сухих солей. Потім підсушують солі при 110°C протягом 10-15 хв. Далі сухий залишок змочують HCl (1:1), дають настоятись 10-15 хв., а потім розчин нагрівають до кипіння, додають 100-120 мл киплячої води, перемішують і через кілька хвилин відфільтровують кремнієву кислоту, промиваючи гарячою водою до повного вилучення Cl^- -іонів. Фільтр з осадом кремнієвої кислоти вміщують у платиновий тигель, висушують у муфелі, озолують і прожарюють при $t = 900^{\circ}\text{C}$ протягом 20-30 хв. та зважують. Загальна вага сухого залишку SiO_2 у тиглі дозволяє визначити процентний вміст кремнезему у силікатній породі:

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{\text{Вага осаду SiO}_2, \text{ г}}{\text{Наважка, г}} \times 100\%.$$

Питання колоквіуму з теми "Аналіз нерудних копалин"

1. Характеристика та класифікація карбонатних порід (вапняків).
2. Якісна та кількісна діагностика вапняків.
3. Неповний та повний технічний аналіз вапняків.
4. Спеціальний технічний аналіз вапняків.

5. Характеристика та класифікація силікатів за вмістом кремнезему.

6. Способи руйнації силікатних порід.

7. Методи кількісного визначення вмісту кремнезему у силікатних породах.

Тема 6. Аналіз мінералів і руд чорних металів

У цій темі розглядаються методи аналізу мінералів та руд заліза, марганцю, хрому, нікелю і кобальту.

Залізо є одним з найбільш розповсюджених елементів на Землі. У природі воно представлено у вигляді залізної руди, до якої належать усі гірські породи, що за вмістом заліза та формою його знаходження можуть бути використані для промислового видобування металу. Найбільш цінними у промисловому відношенні є руди, в яких переважають безводні оксиди заліза - магнетит і гематит.

Магнетит, або магнітний залізник $FeO \times Fe_2O_3$, вміщує 72,36% Fe . Різновидами магнетиту є титаномангнетит з вмістом TiO_2 до 25%, магномангнетит $(Mg, Fe)O \times Fe_2O_3$, де частина заліза ізоморфно заміщена магнієм.

Гематит, або залізний блиск Fe_2O_3 , (69,96% Fe) містить як домішки FeO , SiO_2 (до 15%) і TiO_2 .

Магнетит і гематит розчиняються у соляній кислоті, але розчинення відбувається повільно (особливо для гематиту). Загалом вміст заліза у рудах коливається у широких межах - від 25 до 70%.

Головні природні мінерали марганцю - це піролюзит (MnO_2), гаусманіт (Mn_3O_4), магналіт ($MnO_2 \times Mn(OH)_2$) та інші, які добре розчиняються у мінеральних кислотах.

Головні мінерали хромових руд - це хроміти з загальною формулою $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$; хроміти розчиняються тільки під дією суміші хлорної, сірчаної та фосфорної кислот.

До первинних мінералів, які вміщують нікель, належать:

- 1) сульфіди - мілерит NiS , пентландит $(Ni, Fe, Cu)S$;
- 2) арсеніди і сульфоарсеніди - нікелевий колчедан або нікелін

$NiAs_2$, нікелевий блиск $NiAsS$; 3) силікати - гарнієрит $(Ni, Mg)O \times SiO_2 \cdot H_2O$ і ревдинскіт $(Ni, Mg)O \times 2SiO_2 \times 2H_2O$.

Більшість мінералів нікелевої руди добре розчиняються під дією соляної кислоти. Деякі із силікатів нікелю, які не розчиняються у HCl , обробляють сумішшю плавикової і сірчаної кислот.

Кобальт досить рідко зустрічається у природі у значних кількостях. Частіше він є супутником нікелю і завжди міститься у нікелевих мінералах, як відповідно нікель - у кобальтових рудах. Для кобальтових мінералів характерний зв'язок з миш'яком: кобальтовий блиск $CoAsS$, шмальтик $CoAs_2$, еритрик $Co_3(AsO_4)_2 \times H_2O$ та ін.

Сульфідні руди кобальту розчиняють азотною або соляною кислотами або ж обжарюють для виділення більшої частки сірки і миш'яку, а потім розчиняють у царській горілці.

Лабораторна робота 5

Аналіз залізної руди на вміст заліза (III) і (II), нерозчинного залишку

5.1. Визначення вмісту закису заліза (II) у легкокорозинних рудах

Визначення вмісту проводять із окремої наважки руди. Наважку розчиняють кислотою, виключаючи можливість окислення заліза (II) киснем повітря.

В отриманому розчині титрують залізо (II) розчином окисника.

Хід визначення.

Наважку руди масою 0,5-1,0 г переносять у конічну колбу ємністю 300-500 мл, змочують водою, додають у колбу грудочки чистого мармуру, який не містить заліза (3-5 г). Далі додають 20,0 мл $HCl_{конц.}$, накривають колбу годинниковим скельцем і при підігріванні повністю розчиняють наважку у 150-200 мл дистильованої води. Швидко охолоджують колбу з розчином під струменем води з крану, додають 5,0 мл розчину H_3PO_4 (1:2), 2-

3 краплини розчину дифеніламіну і титрують 0,1н розчином $K_2Cr_2O_7$ до появи синього забарвлення.

5.2. Комплексонометричний метод визначення вмісту заліза (III) у руді

Наважку руди масою 0,1-0,3 г розчиняють соляною кислотою або спікають з содою. Якщо руда містить залізо (II), то при розчиненні руди кислотами воно має бути повністю окислене.

Отриманий солянокислий розчин заліза (III) нейтралізують аміаком до появи осаду гідроксидів; при цьому змінюється забарвлення розчину. Для розчинення осаду додають 1-2 краплини $HCl_{конц.}$, розбавляють водою до 100,0 мл, додають 3 краплини 20%-го розчину сульфосаліцилової кислоти і титрують 0,1н розчином трилону Б до переходу червоно-фіолетового забарвлення у лимонно-жовте. Замість сульфосаліцилової кислоти можна використовувати як індикатор роданід амонію. У цьому разі до досліджуваного розчину додають 5 мл 40%-го розчину NH_4SCN і титрують 0,05% розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення у жовте.

5.3. Визначення вмісту нерозчинного залишку

Наважку руди масою 0,5-1,0 г (попередньо прожарену, якщо руда містить сульфіді і органічні речовини), переносять у чашку або склянку, додають 20-25 мл $HCl_{конц.}$, накривають годинниковим скельцем і нагрівають не дуже сильно до повного розчинення руди. Після розчинення руди знімають скельце і випаровують розчин до сухих солей. Після охолодження до сухого залишку солей додають 15-20 мл HCl (1:1), накривають скельцем і дають постояти до повного розчинення солей. Потім доливають 70-80 мл гарячої води, перемішують, фільтрують і промивають осад кремнієвої кислоти гарячою водою до відсутності реакції на Cl^- -іон. Вологий фільтр з осадом переносять у зважений платиновий тигель, обережно озолують і прожарюють до постійної ваги.

Питання колоквиуму з теми "Аналіз мінералів і руд чорних металів"

1. Характеристика хімічного вмісту залізних руд, руд і мінералів кольорових металів, поліметалічних руд.
2. Головні і вторинні компоненти, домішки руд.
3. Характеристика засобів видобування та збагачення руд.
4. Технологія отримання промислових продуктів із руд.
5. Методи визначення головних компонентів у рудах чорних, кольорових металів, шлаків. Держстандарти.
6. Вміст залізних руд. Природні сполуки.
7. Розкладання залізних руд.
8. Методи визначення загального вмісту заліза та супутних йому елементів.
9. Повний аналіз залізних руд.
10. Визначення малих кількостей заліза.

Тема 7. Методи аналізу металів та сплавів

До металів відносять речовини, які мають деякі характерні властивості: добра електро- і теплопровідність, висока пластичність та ін. Сукупність перелічених властивостей характеризує металевий стан речовини і пояснюється наявністю рухомих електронів, котрі постійно переміщуються від одного атома металу до іншого.

У техніці залізо та його сплави - чавун і різні види сталей - називають чорними металами, а алюміній, кальцій, свинець, мідь, золото, кадмій, нікель, кобальт і решту металів, а також їх сплави - кольоровими металами.

Кольорові метали згідно з їх властивостями поділяють на легкі (титан, алюміній, магній, лужні і лужноземельні метали); важкі (мідь, свинець, нікель, цинк, олово); рідкісні метали, до яких належать благородні і радіоактивні, а також вольфрам, молібден і ванадій. Зараз рідкісні метали знайшли широке використання у виробництві спеціальних сталей і феросплавів: наприклад, ферованадій (ГОСТ 4760-49) містить до 35% ванадію, феровольфрам (ГОСТ 4758-55) - від 65 до 80% вольфраму, феромолібден (ГОСТ 4759-49) - не менше 55% молібдену, феротитан (ГОСТ 4761-59) - 23% титану.

Велика спроможність металів до взаємного розчинення, утворення численних сполук різного типу створюють сприятливі умови для отримання значної кількості сплавів, різних за

структурою, з найрізноманітнішими властивостями. У сплаві завжди превалує один метал, а інші метали або елементи присутні у невеликих кількостях. Так, у сталі головна складова частина - залізо, а інших компонентів - 1-2%. Деякі сплави, особливо кольорові, містять значну кількість різних металів. Наприклад, латунь містить 60% Cu і 40% Zn, бронза - 90% Cu та 10% Sn. Речовини, що входять до складу сплаву, можуть являти собою механічну суміш, якщо його компоненти не вступають у хімічну взаємодію, наприклад, залізо і графіт у чавуні.

Часто компоненти сплавів взаємодіють між собою, утворюючи загальну кристалічну решітку при деякому співвідношенні компонентів або хімічну сполуку - наприклад, карбід заліза Fe_3C . У деяких випадках компоненти сплаву можуть розчинитись одне в одному і зберігати однорідність у твердому стані, тобто утворювати твердий розчин.

Широке застосування знайшли також леговані сталі, які отримують, додаючи значну кількість інших металів з метою поліпшення механічних властивостей цих сплавів. Якщо вміст доданих металів у сумі не перевищує 3%, то таку сталь називають низьколегованою. До високолегованих сталей відносять, наприклад, марганцеву сталь, яка містить 12-15% марганцю.

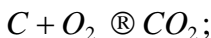
Важливим етапом у виробництві сплавів з заданими властивостями є їх аналіз на вміст деяких компонентів, що обумовлюють ці властивості.

1. Визначення загального вмісту вуглецю у сплавах

Від кількості вуглецю у сплаві залежать властивості металу. Зі збільшенням вмісту вуглецю знижується температура плавлення металу і зростає його текучість. При вмісті $C > 2\%$ підвищується твердість і сталість металу. Вуглець у сплавах може знаходитись у таких формах: у вигляді елементарного вуглецю - графіту або аморфного вуглецю; у зв'язаному стані - у формі карбідів різних металів - Fe_3C , Mn_3C , Cr_3C_2 та ін.; у вигляді твердого розчину; у газовій формі - у вигляді оксидів вуглецю і вуглеводнів.

Загальний вміст вуглецю визначають методом спалювання наважки сплаву з флюсом в атмосфері кисню при

$t = 1250 - 1400^{\circ}\text{C}$. При цьому весь вуглець окислюється до CO_2 :



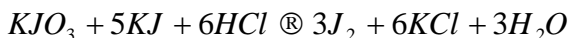
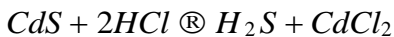
Об'єм утвореного CO_2 визначають газооб'ємним, ваговим, баритовим або потенціометричним методом.

2. Головні методи визначення вмісту сірки у сплавах

Необхідність детального аналітичного контролю за вмістом сірки у сплавах обумовлена шкідливим впливом сірки на механічні якості сплавів. Сірка знаходиться в сплавах у вигляді сульфідів: MnS , FeS , Al_2S_3 та ін. Сірчане залізо FeS , розчинене у рідкій сталі, при твердінні порушує зв'язки між кристалами заліза, що стає причиною крихкості металу у нагрітому стані. Ця властивість називається червоноламкістю. Сірка підвищує здатність до корозії, знижує кислотостійкість.

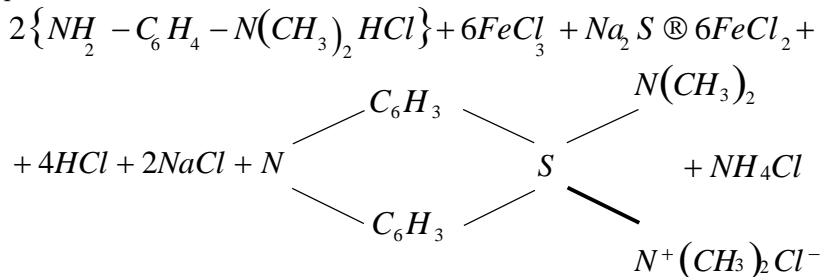
Вміст сірки у чавунах має бути у межах 0,02-0,08%, у сталях - 0,03-0,04%. Для визначення вмісту сірки існують кілька методів. Деякі з них описано нижче.

Метод відгонки. Пробу розчиняють у соляній кислоті, сірководень, що виділяється при цьому, поглинається розчином хлористого кадмію, який потім відділяють і розчиняють у соляній кислоті, а сірководень, що вивільнюється, титрують розчином іодид-іодат у присутності крохмалю. При цьому відбуваються такі реакції:

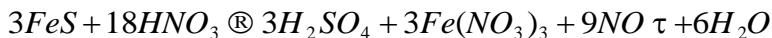


Фотокалориметричний метод. Це найбільш точний метод, який використовують для визначення вмісту сірки в малих

кількостях ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$). Його поєднують з використанням диметилпарафенілендіаміна сірчаноокислотного методу. Проводять фотометричне визначення інтенсивності забарвлення метиленової сині, яка утворюється у результаті такої реакції:



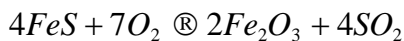
Ваговий метод. Цей метод застосовується найчастіше. Для визначення вмісту сірки ваговим методом наважку розчиняють у азотній кислоті або царській горілці. При цьому сульфід-іон окислюється до сірчаної кислоти:



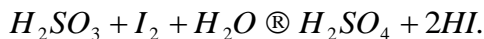
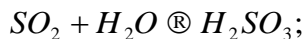
Потім сірку осаджують у вигляді $BaSO_4$, маса котрого і вказує на вміст сірки.

Метод спалювання наважки в атмосфері кисню з йодометричним закінченням аналізу. Цей метод є головним експресним, маркірувальним при визначенні вмісту сірки у сталях, сплавах та інших матеріалах.

Наважку спалюють в атмосфері кисню при $t = 1300 - 1400^\circ C$



Діоксид сірки поглинається водою з утворенням сірчистої кислоти, яку визначають титруванням йодом згідно з рівняннями



3. Методи визначення вмісту кремнію

Кремній у тій чи іншій кількості знаходиться практично у всіх сплавах, переходячи в них безпосередньо із руд та шихтових матеріалів (флюсів, феросплавів) внаслідок відповідних реакцій, що супроводжують плавку



Вміст кремнію як компонента сплаву вказаний відповідною маркою останнього і в деяких випадках досягає кількох відсотків і вище. У більшості сталей вміст Si у межах 0,1-1%, у чавунах 0,2-4,5%, а у силікошнігелі - 13%.

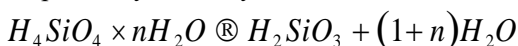
У сплавах кремній присутній у вигляді:

а) твердого розчину його у залізі;

б) силіцидів заліза, марганцю та інших елементів - $FeSi_2$, $FeSi$, $MnSi$, $FeMnSi$;

в) силікатів $2FeO \times SiO_2$; $2MnO \times SiO_2$; $Al_2O_3 \times SiO_2$.

Під час розчинення наважки проби, що аналізується, мінеральними кислотами усі перелічені сполуки кремнію руйнуються і перебувають у розчині у колоїдному стані. Тому головним завданням кількісного аналізу є переведення силікозоля у нерозчинний стан, що досягається дегідратацією кремнекислоти при $125 - 150^\circ C$ і переходом її у практично нерозчинну метакремнієву кислоту:



При більш високих температурах ($900 - 1050^\circ C$) кремнієва кислота повністю обезводнюється і стає кремнеземом:



На підставі цього, головними для кількісного визначення кремнію стали вагові методи, де осаджуваною формою є H_2SiO_3 , а ваговою аналітичною - SiO_2 . Оскільки умова (температурний режим) обезводження кремнієвої кислоти залежить від властивостей мінеральної кислоти, що використовується в аналізі, розрізняють соляно-, сірчано- і хлорнокислотні методи кількісного визначення вмісту Si.

Фотометричний метод визначення вмісту Si базується на реакції утворення жовтої форми 12-кремнемолібденової гетерополікислоти (ГПК) $H_4SiMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ (ультрофіолетова ділянка спектра) або ж подальшого відновлення жовтої форми ГПК до гетерополісіні $H_6SiMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ (видима ділянка спектра).

Лабораторна робота 6

Аналіз металів та сплавів

6.1. Кількісне визначення вмісту сірки методом спалювання наважки сплаву в атмосфері кисню з йодометричним завершенням аналізу

Наважку сплаву масою 0,5-1,0 г (в залежності від вмісту сірки) вносять у попередньо прожарений човник.

Температура печі для спалювання чавунів та слабколегованих сталей повинна становити $1250 - 1300^\circ C$, а для високолегованих сталей $1350 - 1400^\circ C$.

Перед спалюванням наважки поглинальну посудину і посудину "Свідок" завбачливо наповнюють на половину об'єму водою і розчином крохмалю (5 г/л) і зафарбовують розчином йоду до блідо-блакитного кольору.

Човник з наважкою вміщують у фарфорову трубку, яку швидко закривають пробкою, і пропускають струмінь кисню з такою швидкістю, щоб рідина у поглинальній посудині здавалась ніби кип'ячою.

Коли під дією сірчистого газу, який надходите з печі у поглинальну посудину, почне знебарвлюватися нижній рівень рідини, із бюретки починають приливати розчин йоду з такою швидкістю, щоб рідина весь час була блідо-блакитного кольору. Спалювання наважки можна вважати закінченим, якщо при проходженні кисню забарвлення розчину у поглинальній посудині зберігається упродовж двох хвилин. Тоді припиняють подачу струменя кисню, відкривають пробку і витягують човник. Зливають рідину з поглинальної посудини, промивають її водою і знову заповнюють для нового визначення.

Вміст сірки визначають за формулою

$$S, \% = \frac{V \times T \times 100}{G},$$

де - T - титр розчину йоду у грамах сірки;

V - кількість розчину йоду, мл;

G - наважка зразка, г.

6.2. Ваговий метод визначення вмісту кремнію у чавуні (солянокислий метод)

У залежності від вмісту кремнію наважку масою від 0,5-2,0 г розчиняють у 30-50 мл HCl (1,19 г/см³). Після розчинення проби додають 3-5 мл HNO_3 (1,40 г/см³), яка руйнує карбіди. По закінченні виділення оксидів азоту розчин випаровують до повного зникнення запахів кислот, а потім осад прожарюють при $t - 110^\circ\text{C}$ упродовж 10-15 хв. Додають 15,0 мл HCl (1,19 г/см³), підігрівають і доливають 100,0 мл гарячої дистильованої води до повного розчинення солей.

Гарячий розчин з осадом кремнієвої кислоти фільтрують, осад кількісно переносять на фільтри (біла стрічка) і відмивають гарячою HCl (5:95) від іонів Fe^{3+} . Далі осад кремнієвої кислоти озолують у платиновому тиглі і прожарюють при $1100 - 1200^\circ\text{C}$ до постійної ваги.

Прожарену SiO_2 обробляють кількома краплями H_2SO_4 (1:4) і додають 10 крапель HF . Надлишок кислот випаровують і сухий залишок у платиновому тиглі прожарюють при 1100°C до постійної ваги.

Різниця між вагою тигля з осадом до і після обробки кислотами і є масою чистої кремнієвої кислоти. Вміст кремнію обчислюють за формулою

$$Si, \% = \frac{(A - B) \times 0,4672 \times 100}{G},$$

де A - вага тигля з осадом кремнієвої кислоти до обробки кислотами, г;

B - вага тигля після обробки HF , г;

G - наважка зразка чавуну, г;

0,4672 - фактор перерахунку.

6.3. Фотометричне визначення вмісту марганцю у бронзах у вигляді $KMnO_4$

Наважку бронзи 0,3-0,5 г розчиняють в 10,0 мл HNO_3 (1:1) і 3,0 мл $H_3PO_{4конц.}$. Потім розчин кількісно переносять у мірну колбу на 100,0 мл. Відбирають аліквоту (від 5,0 до 20,0 мл) у мірну колбу на 50,0 мл, додають 2 невеликі лопатки (~0,2 г) сухого періодату калію (KJO_3). Сухий періодат змивають дистильованою водою у мірну колбу і підігрівають на водяній бані протягом 20-25 хв. до повного окислення Mn^{2+} в MnO_4^- . Потім розчин у колбі охолоджують, доводять до мітки і фотометрирують, використовуючи зелений світлофільтр у кюветі з товщиною шару $l = 2\text{ см}$ в залежності від інтенсивності забарвлення.

6.4. Фотометричний метод визначення вмісту фосфору у сплавах

Для аналізу беруть три наважки по 1,0 г:

- дві зі сплаву, котрий аналізують;
- одну зі стандартного сплаву.

Наважки сплавів вміщують у хімічні склянки на 250,0 мл і розчиняють кожну в 20,0 мл суміші ($HCl + HNO_3 + H_2O_2$). Склянки з розчинами нагрівають до повного розчинення наважок. До отриманих розчинів доливають по 1,0 мл H_2O_2 і кип'ятять 3 хв. до повного вилучення оксидів азоту. Далі приливають до розчину стандартного сплаву та до одного із розчинів проби, що аналізується, по 10,0 мл ванадієвокислого амонію та молібденовокислого амонію. Другий розчин проби залишають як контрольний без введення ванадату і молібдату. Потім розчин охолоджують, переводять у мірні колби на 50,0 мл і доливають дистильованою водою до мітки.

Вимірюють оптичну густину розчинів проби та стандартного розчину в кюветі з товщиною шару $l = 3\text{ см}$ на фотоелектрокалориметрі з синім світлофільтром при $\lambda = 434\text{ нм}$ відносно розчину контрольної проби.

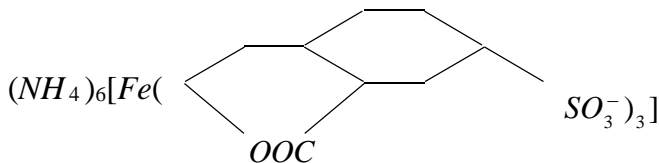
Результат аналізу розраховують за стандартним згідно із співвідношенням

$$C_x = \frac{A_x \times C_{cm}}{A_{cm}}$$

Даний метод базується на утворенні жовтого фосфорно-ванадієвомолібденового комплексу і вимірюванні його оптичної густини без відділення фосфору.

6.5. Фотометричний метод визначення вмісту заліза в алюмінієвому сплаві

Метод базується на взаємодії іонів Fe^{3+} із сульфосаліциловою кислотою в аміачному середовищі з утворенням забарвленої у жовтий колір комплексної сполуки:



Алюміній в аміачному середовищі утворює безбарвний комплекс. Мідь відділяється при розчиненні сплаву у сірчаній кислоті і утворює нерозчинний залишок.

Хід аналізу.

Наважку сплаву масою 0,1 г розчиняють у 15,0 мл сірчаної кислоти (1:5) при нагріванні. Далі розчин швидко фільтрують у мірну колбу ємністю 100,0 мл, промиваючи залишок нерозчиненої міді гарячою водою. Розчин розбавляють до мітки водою і після перемішування відбирають 5,0 мл у мірну колбу ємністю 100,0мл. До розчину приливають 5,0 мл 25%-го розчину NH_4Cl , 20,0 мл 20%-го розчину сульфосаліцилової кислоти, перемішують і додають 15,0 мл 25%-го розчину аміаку. Розчин розбавляють до мітки водою, а потім визначають оптичну густину на фотоелектрокалориметрі з синім світлофільтром у кюветі з товщиною шару $l = 5 \text{ см}$ проти розчину порівняння,

який містить усі компоненти, крім сульфосаліцилової кислоти. Вміст заліза (III) розраховують за градувальним графіком.

Лабораторна робота 7

Аналіз цинкових сплавів

7.1. Кількісне визначення вмісту міді

Для визначення міді наважку сплаву масою 0,2-0,5 г розчиняють у H_2SO_4 (1:4). Губчату нерозчинену мідь відфільтровують на червоний стрічці, промивають водою і розчиняють у HNO_3 (1:1). Потім розбавляють водою і беруть аліквоту для аналізу на Cu^{2+} . До взятого для аналізу розчину додають 3 мл H_2SO_4 (1:1), випаровують до виділення SO_3 і нейтралізують розчином NH_4OH (1:1) до початку виділення осаду $Cu(OH)_2$, потім, додаючи по краплинах концентровану оцтову кислоту, роблять рН розчину рівним 4. Далі вміст міді визначають йодометричним методом.

7.2. Кількісне визначення вмісту заліза (III)

Його проводять фотометричним методом, використовуючи як реагент сульфосаліцилову кислоту.

7.3. Кількісне визначення марганцю здійснюють фотометричним методом через забарвлену аналітичну форму MnO_4^- .

7.4. Кількісне визначення вмісту алюмінію Al (III)

Метод базується на утворенні комплексної сполуки Al^{3+} з трилоном Б. Алюміній витискується із комплексної сполуки фторидом натрію, вивільнену кількість трилону Б, еквівалентну вмісту Al^{3+} , титрують розчином $ZnCl_2$.

Хід аналізу.

Наважку сплаву масою 0,5 г розчиняють у 20,0 мл HCl (1:4). Розчин фільтрують для відокремлення нерозчиненої міді і промивають водою до нейтральної реакції.

До фільтрату з промивними водами додають 80,0 мл 5%-го розчину трилону Б і нагрівають до 40–45°C. Далі додають кілька крапель фенолфталеїну і аміаку (1:1) до появи рожевого забарвлення. Обережно, по краплинах додають HCl (1:4) (зникнення забарвлення), після чого доливають 20,0 мл оцтової буферної суміші (рН=5,5-6,0), нагрівають до кипіння впродовж 2-3 хв., охолоджують, додають 0,10 г ксиленолового оранжевого і титрують розчином Zn^{2+} (0,1 моль/л) до переходу жовтого забарвлення в рожеве. Далі додають до проби 20-30 мл насиченого розчину фториду натрію, кип'ячать 2-3 хв., доки розчин стане жовтим. Розчин охолоджують і вивільнений трилон Б титрують розчином Zn^{2+} до рожевого забарвлення. Вміст алюмінію обчислюють за формулою

$$Al, \% = \frac{T \times V \times 100}{G},$$

де T – титр 0,1М розчину Zn^{2+} по Al^{3+} , г;

V - об'єм 0,1М розчину Zn^{2+} , що пішов на титрування;

G - наважка сплаву, г.

Питання колоквиуму з теми "Методи аналізу металів та сплавів".

1. Класифікація та загальна характеристика сталей та чавунів, феросплавів та сплавів кольорових металів.
2. Методи відбору проб металів та їх сплавів.
3. Методи кількісного аналізу компонентів металів та їх сплавів.
4. Кількісне визначення вмісту вуглецю об'ємним волюмометричним, об'ємним баритовим і ваговим методами.
5. Кількісне визначення вмісту сірки методами: об'ємним йодометричним, відгонкою та ваговим баритовим,
6. Визначення вмісту фосфору молібдатним (ваговим та фотометричним) методом.
7. Визначення вмісту кремнію ваговим (сірчанокислотним, солянокислотним), фотометричним методами.
8. Визначення вмісту марганцю об'ємним, персульфатним і фотометричним методами.

9. Визначення вмісту хрому об'ємним, персульфатним, перманганатним і фотометричним методами.

10. Визначення вмісту нікелю ваговим диметілгліоксиматним, ваговим електролітичним методами та методом амперометричного титрування.

11. Визначення вмісту міді ваговим електролітичним, об'ємним йодометричним, полярографічним методами.

12. Загальний аналіз феросплавів та шлаків. Класифікація шлаків. Визначення сумарного вмісту оксидів у шлаках.

13. Загальний аналіз алюмінієвих, цинкових та мідних шлаків.

14. Методи розділення компонентів сплавів кольорових металів при виконанні їх аналізів.

15. Методи визначення окремих компонентів у найбільш широко використовуваних у техніці сплавів. Держстандарти.

Тема 8. Аналіз твердого палива

У твердому паливі розрізняють такі компоненти: суху паливну, умовну органічну маси та мінеральну частину і вологу.

Суха маса - це вся тверда частина палива без вологи. До умовно органічної маси належать такі елементи: вуглець, водень, кисень, азот і частина сірки. Органічна маса з паливною сіркою, що входять до складу мінеральної частини, утворюють паливну масу.

Мінеральна частина палива - це суміш різних неорганічних речовин (силікатів лужних, лужноземельних металів, заліза, алюмінію, сульфатів і сульфідів цих металів та ін.). При спалюванні його мінеральна частина палива практично повністю переходить у золу, склад котрої не повторює складу мінеральної частини робочого палива.

Негорюча частина твердого палива є баластом, до якого відносять мінеральні речовини, вологу, кисень, азот і частину водню. Топливо з високим вмістом баласту відносять до низькосортних.

Якість палива встановлюють шляхом елементарного або технічного аналізу. При елементарному аналізі палива визначають вміст вуглецю, водню, кисню, азоту і сірки, подаючи його у відсотках, а при технічному аналізі твердого палива - вміст сірки, вихід летких речовин, вологість і зольність палива (теж у відсотках).

Лабораторна робота 8

Аналіз твердого палива

8.1. Визначення вмісту вологи у паливі

Вміст вологи розраховують до маси робочого палива.

Хід аналізу.

Пробу бурого вугілля або торфу сушать у сушильній шафі при 50°C впродовж 3годин, а кам'яного вугілля - 3 годин. Під час просушування пробу 3-4 рази перемішують. Сушіння усіх видів палива продовжують до тих пір, доки різниця двох послідовних зважувань не буде перевищувати 1 г.

Вміст вологи в паливі розраховують за формулою

$$W = \frac{g_2}{g_1} \times 100\%,$$

де W - вміст вологи, %;

g_1 - маса наважки палива, г;

g_2 - зменшення маси при висушуванні, г.

8.2. Визначення вмісту золи у твердому паливі

Наважку твердого палива масою 2,0-5,0 г вміщують у прожарений фарфоровий тигель і ставлять у нагрітій не більш як до 300°C муфель.

Паливо спалюють у муфелі з відчиненими дверцятами, а потім поступово (упродовж 1,5-2 год.) підвищують температуру у муфелі до 800°C, де і прожарюють наважку при цій температурі упродовж двох годин.

Тигель з золюю охолоджують у ексикаторі і зважують на аналітичних терезах. Після цього знову прожарюють його ще упродовж 30 хв. і зважують. Так повторюють до тих пір, доки маса не стане зменшуватись менше ніж на 0,1%.

Зольність палива Z розраховують за формулою

$$Z = \frac{g_2}{g_1} \times 100\%,$$

де g_2 - маса золи, г;

g_1 - маса наважки, г.

Питання колоквіуму з теми "Аналіз твердого палива".

1. Компоненти твердого палива.
2. Елементарний та технічний аналіз твердого палива.
3. Види вологи у твердому паливі.
4. Методи визначення вологи і золи у твердому паливі.
5. Визначення теплотворної спроможності твердого палива.
6. Визначення вмісту сірки і вуглецю у твердому паливі.
7. Визначення виходу летких речовин з твердого палива.

Список рекомендованої літератури

Основна:

1. Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Е.Ю. Технический анализ. –М.: Высш. шк., 1967.-415с.
2. Дымов А.М. Технический анализ. –М.: Metallургия, 1964.-335с.
3. Шаевич А.В. Аналитическая служба как система. –М.: Химия, 1981.-264с.

Додаткова:

1. Степин В.В., Силаева Е.В. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. –М.: Химия, 1964.-498с.
2. Базанова Л.А., Штутман М.Н. Стандартные образцы в черной металлургии. –М.: Metallургия, 1972.-146с.