

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»**

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ

**Методические указания
к лабораторным работам**

Чебоксары 2010

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторным работам

Чебоксары 2010

УДК 546.31/.9:543 +
+546.1/.2:543

Составители: Е.В. Турусова
Е.И. Додин

Анализ металлов: метод. указания к лабораторным работам /
сост. Е.В. Турусова, Е.И. Додин; Чуваш. ун-т. Чебоксары, 2010.
88 с.

Приведены сведения о металлах и способах их определения в различных сплавах, методика проведения лабораторных работ, вопросы для самоконтроля, задачи для самостоятельной работы и тестовые задания.

Для студентов V курса дневного и вечернего отделений химико-фармацевтического факультета.

Утверждено Методическим советом университета

Ответственный редактор канд. техн. наук, профессор Е.И. Додин

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторным работам

Чебоксары 2010

УДК 546.31/.9:543 +
+546.1/.2:543

Составители: Е.В. Турусова
Е.И. Додин

Анализ металлов: метод. указания к лабораторным работам /
сост. Е.В. Турусова, Е.И. Додин; Чуваш. ун-т. Чебоксары, 2010.
88 с.

Приведены сведения о металлах и способах их определения в различных сплавах, методика проведения лабораторных работ, вопросы для самоконтроля, задачи для самостоятельной работы и тестовые задания.

Для студентов V курса дневного и вечернего отделений химико-фармацевтического факультета.

Утверждено Методическим советом университета

Ответственный редактор канд. техн. наук, профессор Е.И. Додин

Необходимые исходные сведения

Предмет технического анализа. Задачи технического анализа

Анализ металлов представляет собой раздел технического анализа, занимающегося анализом металлов и руд. Технический анализ – приложение методов аналитической химии к анализу промышленных объектов. Технический анализ имеет большое значение для народного хозяйства. При производстве металлов надо контролировать качество поступающего сырья, готовых изделий и полупродуктов. Требуемое качество устанавливается на основании соответствия их химического состава определенным нормам, предусмотренным ГОСТом и техническими условиями.

Наряду с контролем сырья, полупродуктов и готовых изделий важное значение имеет также контроль отдельных технологических процессов. К числу этих постадийных способов контроля относится плавочный контроль в металлургии. Плавочный контроль помогает технически правильно вести данный процесс, способствует повышению качества продукции и полноценному использованию сырья.

Производственная характеристика методов анализа

В условиях контроля производства методы анализа принято классифицировать в отношении их практического назначения на следующие виды: маркировочные, экспрессные, контрольные и арбитражные.

Маркировочные методы анализа применяются для установления химического состава различных материалов, потребляемых предприятием в качестве сырья, или производимых им полуфабрикатов и готовых изделий.

Ускоренные (экспрессные) методы применяются преимущественно для контроля за течением технологического процесса на отдельных наиболее ответственных его фазах.

Контрольные методы применяются для проверки и уточнения результатов, полученных с помощью маркировочных анализов, или для установления содержания какого-либо компонента для особо ответственных целей.

Арбитражные анализы выполняются в тех случаях, когда между производителем и потребителем возникают разногласия относительно точности результатов выполненных анализов или относительно примененного метода.

Черные металлы. Чугуны и стали. Их состав и маркировка. Ферросплавы

К черным металлам относятся железо и его сплавы. Железо, сталь, чугун отличаются содержанием примесей и углерода. В железе углерода меньше 0,12%, в сталях до 2%, в чугунах 2...4%.

Известно несколько марок железа. Техническое железо содержит до 1,4% примесей. Более чистое железо – армко-железо содержит всего 0,00016% примесей.

Углеродистая сталь содержит до 2% углерода, 0,3...0,7% марганца, 0,2...0,4% кремния и в небольших количествах фосфор и серу.

Чугун содержит 2...4% углерода, 0,3...5% кремния, а также марганец, серу и фосфор, т.е. те же примеси, что и углеродистая сталь. Иногда в чугун вводят хром, никель, медь, вольфрам, молибден и некоторые другие элементы. Такие чугуны называются легированными.

По применению легирующие стали делятся:

- 1) на конструкционные стали (для изготовления деталей);
- 2) инструментальные стали (для изготовления инструмента);
- 3) стали с особыми свойствами (нержавеющие, кислотоупорные, жаропрочные и др.).

Для обозначения марок сталей по ГОСТу принята буквенно-цифровая система. Согласно ей буквами обозначают легирующие элементы: никель – Н, хром – Х, молибден – М, вольфрам – В, ванадий – Ф, кобальт – К, кремний – С, марганец – Г, медь – Д, фосфор – П, титан – Т, алюминий – Ю. Цифрами показывают содержание углерода и легирующих элементов. Первые две цифры в начале обозначения марки указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Цифры, стоящие после буквы, приблизительное, округленное до целых процентов, содержание легирующего элемента. Если оно составляет 1% или меньше, то содержание цифрами не указывают. Если в конце марки стоит буква А, то это означает, что сталь чистая по сере и фосфору.

Ферросплавы – это, как правило, сплавы железа с другими элементами, используемые как промежуточные шихтовые материалы в производстве легированных сталей. Ферросплавами называют также сплавы кремния с металлами (силикохром, силикоцирконий, силикокальций и др.). В черной металлургии используется большое количество различных ферросплавов: феррохром, ферромарганец, феррованадий, ферромolibден, ферровольфрам, феррониобий, ферросилиций, ферробор, феррофосфор, ферротитан, ферроцирконий и некоторые другие.

Углерод

Углерод является одним из наиболее важных компонентов сталей и сплавов, определяя их многие физические свойства. Содержание углерода колеблется от 0,03...0,04%.

Содержащийся в сталях и сплавах углерод может находиться в различных формах:

- 1) в виде карбида железа Fe_3C (цементита), а также в виде карбидов различных легирующих элементов (простых и сложных): марганца – Mn_3C ; хрома – Cr_3C_2 , Cr_5C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 , вольфрама – WC , W_2C , $\text{W}_2\text{C} \cdot 3\text{Cr}_2\text{C}$ и других карбидообразующих элементов;
- 2) твердого раствора углерода в α - и γ -железе;
- 3) свободного углерода – графита;
- 4) углерода отжига;
- 5) в газообразной форме, в виде окиси углерода или углеводородов.

Отношение этих разновидностей углерода к обработке кислотами различно.

Углерод, находящийся в свободном состоянии (графит, углерод отжига), не реагирует с разбавленными кислотами и после растворения металлической части в кислоте полностью оказывается в остатке.

Карбиды различных металлов при действии на них кислот ведут себя неодинаково. Например, карбид марганца растворяется даже в разбавленных кислотах. Карбид железа (цементит) на холоду в разбавленных неокисляющих кислотах (серной и соляной) не растворяется; большая часть карбида остается в виде осадка черного или темно-бурого цвета, однако он легко растворяется в присутствии окислителей, даже кислорода воздуха.

При действии концентрированных кислот – соляной или серной – карбид железа разлагается с выделением летучих углеводородов различного состава. В процессе растворения навески стали в холодной азотной кислоте (1:1) карбиды остаются в виде бурого осадка, который при нагревании переходит в раствор.

Карбиды большинства легирующих элементов характеризуются трудной растворимостью в кислотах. Для их количественного разложения применяются некоторые специальные приемы, например:

1) навеску стали обрабатывают соляной или серной кислотой при нагревании до полного растворения металлической части, после чего разрушают карбиды осторожным прибавлением азотной кислоты;

2) раствор навески стали при наличии устойчивых карбидов перед окислением азотной кислотой выпаривают до начала выделения паров серной кислоты, а затем прибавляют азотную кислоту и при необходимости вторично выпаривают до паров серной кислоты;

3) в присутствии весьма устойчивых карбидов навеску стали обрабатывают при нагревании соляной и азотной кислотами, а затем нагревают с хлорной кислотой при температуре ее испарения ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$);

4) углерод в сталях и чугунах обычно определяют газообъемным методом, основанным на измерении объема углекислого газа, образующегося при сжигании навески пробы в атмосфере кислорода в специальных трубчатых печах. Для определения небольших количеств углерода применяются баритовый, потенциометрический, кондуктометрический и кулонометрический методы.

Для полного окисления углерода в углекислоту требуются различные минимальные температуры, зависящие от состава стали и сплавов. Углеродистые стали и железо хорошо сгорают при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, высоколегированные стали и сплавы, содержащие много хрома и никеля, требуют температуры не ниже $1250\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и применения специальных присадок, облегчающих окисление анализируемого металла.

Марганец

Марганец входит в качестве легирующего компонента во многие марки сталей, алюминиевых, магниевых, медных, никелевых и кобальтовых сплавов, а в виде примесей может находиться во всех металлах и сплавах.

Для анализа сталей при определении массовой доли марганца используют оксидиметрические и фотометрические методы.

В основе оксидиметрического метода определения марганца лежит окисление Mn^{+2} до ионов MnO_4^- персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и титрование MnO_4^- растворами различных восстановителей.

Фотометрическое определение марганца в сталях и сплавах основано на измерении оптической плотности раствора марганцовой кислоты.

Хром

Хром часто встречается в низко-, средне- и высоколегированных сталях. Содержится также в легированном чугуна. Хром входит в состав конструкционных, инструментальных сталей и сталей с особыми свойствами: нержавеющих, жаростойких, жаропрочных, кислотоупорных и т.д. В цветных металлах и их сплавах хром может содержаться лишь в виде примесей в небольших количествах.

В железных сплавах и в сплавах на основе других металлов хром может содержаться в виде твердого раствора в железе (т.е. в металлическом состоянии), в форме карбидов, силицидов, нитридов и в форме оксида Cr_2O_3 .

Металлический хром растворяется в соляной кислоте, разбавленных серной и хлорной кислотах. В азотной кислоте хром и многие его сплавы практически не растворяются вследствие пассивации, т.е. поверхностного окисления металла с образованием тончайшей пленки оксида хрома.

Для разложения карбидов и нитридов надо применять концентрированную азотную кислоту. Для растворения сплавов с высоким содержанием хрома можно применять смесь концентрированных серной и фосфорной кислот в соотношении 30 : 70.

Хром – элемент, обладающий переменной валентностью. Он проявляет валентность +2, +3, +6. Ион Cr^{+2} очень неустойчив, быстро окисляется в ион трехвалентного хрома. Последний дает ионы Cr^{+3} или CrO_2^- (хромит-ион). Ион CrO_2^- устойчив лишь в сильнощелочных растворах. Ион Cr^{+3} – бесцветный, но гидратированный ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, окрашен в слабый фиолетовый цвет. Комплексные ионы $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и $[Cr_2(H_2O)_5SO_4]^{4+}$ окрашены в зеленый цвет.

Для анализа сталей и сплавов при определении массовой доли хрома могут быть использованы как титриметрические, так и оптические методы. Наибольшее распространение среди титриметрических методов анализа получили оксидиметрические методы.

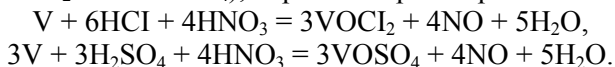
Оксидиметрическое определение хрома основано на окислении хрома (III) до двуххромовой кислоты и титровании последней раствором соли Мора с редокс-индикаторами. В качестве окислителей можно применять: персульфат аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора; перманганат калия в сернокислой среде; перекись натрия в щелочной среде; хлорную кислоту.

Фотометрическое определение хрома основано на окислении Cr (III) до Cr (VI) и на взаимодействии Cr (VI) с дифенилкарбазидом.

Ванадий

Ванадий является довольно распространенным легирующим компонентом сталей и в большинстве случаев присутствует вместе с хромом. Содержание ванадия обычно ниже, чем хрома, и составляет 0,2...0,3 %. Быстрорежущие стали Р 18 и Р 9 содержат ванадий в пределах 1...2,5 %.

Ванадий в железных сплавах и в сплавах на основе других металлов может содержаться в виде твердого раствора в железе, карбидов, нитрида и оксида V_2O_3 . Карбиды ванадия очень устойчивы по отношению к разбавленным серной и азотной кислотам. Поэтому при растворении навески сталей весь ванадий может остаться в нерастворимом остатке наряду с карбидами других элементов – хрома, молибдена, вольфрама и титана. Разложение карбидов ванадия достигается окислением их концентрированной кислотой. При растворении навески сплава в соляной кислоте или в разбавленной серной кислоте в присутствии азотной кислоты ванадий переходит в раствор в виде солей ванадия ($VOCl_2$ или $VOSO_4$), окрашивая раствор в синий цвет:



Для анализа сталей и сплавов при определении массовой доли ванадия применяются оксидиметрические и фотометрические методы.

Для оксидиметрического определения ванадия и хрома при их совместном присутствии можно использовать следующее

различие в их свойствах. Ион VO^{2+} в кислом растворе окисляется перманганатом калия в VO_3^- , а хром (III) в этих условиях практически не окисляется в двуххромовую кислоту (если перманганат калия введен в небольшом избытке). Таким образом, ванадий (IV) можно титровать раствором перманганата калия в присутствии хрома (III) при комнатной температуре.

Для фотометрического определения ванадия в качестве реагентов могут быть использованы N-фенилбензогидроксамовая кислота (метод основан на образовании окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения ванадия (V) с реагентом в растворе соляной кислоты концентрации 8 моль/дм³, $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$, $\varepsilon = 5,7 \cdot 10^3$) и ацетонгидразид антрониловой кислоты (метод основан на образовании окрашенного в малиновый цвет комплексного соединения ванадия (V) с реагентом в присутствии ацетона в растворе серной кислоты концентрации 0,2...0,9 моль/дм³, $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$, $\varepsilon = 5,2 \cdot 10^3$).

Никель

Никель является часто встречающимся легирующим компонентом сталей, чугунов и других сплавов; в виде примеси никель содержится почти во всех металлах и сплавах.

В низко- и среднелегированных сталях содержание никеля колеблется от нескольких десятых долей процента до 3...4 %, в углеродистой стали содержится до 0,3 % никеля. В высоколегированных сталях со специальными свойствами (нержавеющих, кислотоупорных, жаростойких, жаропрочных, магнитных и др.) содержание никеля достигает 8...25 %, а в некоторых сплавах (инвар, платинит, элинвар, нихромы и др.) 35...80 %.

В сталях и чугунах никель находится в виде твердого раствора в железе. Никель не образует карбидов.

Хромо-никелевые, хромо-никеле-вольфрамовые и другие сплавы можно растворять в концентрированной соляной кислоте, в соляной кислоте (1:1) или серной кислоте (1:4). Сплавы с высоким содержанием никеля и хрома можно растворить в смесях соляной и азотной или серной и азотной кислот.

Для определения никеля в сталях и сплавах используются гравиметрические, титриметрические и фотометрические методы анализа.

Гравиметрическое определение никеля диметилглиоксиматным методом основано на образовании осадка алого цвета диметилглиоксимата никеля. Никель осаждается в аммиачной среде, поэтому данный метод является избирательным. В аммиачной среде кроме никеля с диметилглиоксимом взаимодействует только палладий.

Комплексонометрическим титрованием никель определяют обычно в щелочной среде (рН 9) в присутствии индикатора мурексида. Определению мешают большие концентрации аммиака.

Для определения никеля в сталях при его концентрации меньше 1 % используют фотометрические методы. Наибольшее распространение получил диметилглиоксимный метод. В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом коричневатокрасный растворимый в воде комплекс состава $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$, где Dm – диметилглиоксим. В качестве окислителя применяют персульфат аммония или бром. Для окрашенного комплекса $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм, молярный коэффициент погашения $1,5 \cdot 10^4$.

При концентрациях никеля меньше 0,5 % металл образует с диметилглиоксимом суспензию алого цвета. Ее стабилизируют эфиром. Для окрашенного комплекса $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм, молярный коэффициент погашения $1,6 \cdot 10^3$. Метод малочувствителен, суспензия не устойчива и со временем выпадает в осадок. Поэтому чаще всего используется экстракционно-фотометрическое определение никеля в отсутствие окислителя. Комплекс никеля с диметилглиоксимом экстрагируют либо хлороформом, либо четыреххлористым углеродом. Экстракт комплекса окрашен в желтый цвет.

Молибден

Молибден содержится во многих конструкционных, инструментальных, жаростойких, кислотостойких, броневых и других сталях. Содержание молибдена в этих сталях может быть в пределах от 0,15...0,25 до 3...5 %. В некоторых сплавах для химической аппаратуры содержание молибдена может составить 17...30 % при одновременном высоком содержании никеля (55...60 %). Сплавы для радиотехнической промышленности содержат 25 % молибдена и 70 % никеля.

Молибден в сталях содержится в виде твердого раствора в железе, в виде карбидов и молибденида железа Fe_3Mo_2 . В сталях обычно определяют общее содержание молибдена.

Серная кислота растворяет молибден и его карбиды лишь при нагревании до выделения паров серной кислоты ($\approx 200^\circ\text{C}$). Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют молибден и его карбиды лишь в присутствии окислителей: концентрированной азотной кислоты, H_2O_2 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Разбавленная азотная кислота также растворяет молибден.

Во всех случаях растворения молибдена и его карбидов с применением указанных окислителей молибден окисляется до шестивалентного состояния, т.е. переходит в молибденовую кислоту H_2MoO_4 .

Молибденовая кислота растворяется в избытке концентрированных минеральных кислот вследствие образования ацидокомплексов.

В своих соединениях молибден может проявлять валентность от 2 до 6. В растворах более устойчивы соединения шестивалентного молибдена.

Для определения молибдена в сталях и сплавах используют титриметрические и фотометрические методы анализа.

Оксидиметрическое определение молибдена основано на восстановлении молибдена (VII) до молибдена (III) металлическим цинком и титровании молибдена (III) раствором перманганата калия, дихроматом калия или сульфатом церия (IV).

Для определения молибдена комплексонометрически рекомендуют устойчивый комплекс молибдена (V).

Фотометрическое определение молибдена основано на образовании пятивалентным молибденом с роданид-ионами окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса. Определение молибдена можно проводить двумя вариантами: безэкстракционным роданидным методом и экстракционно-фотометрическим роданидным методом.

При определении молибдена в сталях и сплавах фотометрически можно использовать дитиоловый метод.

Вольфрам

Вольфрам содержится в инструментальных сталях ряда марок, в числе которых особой известностью пользуются быстрорежущие (самозакаливающиеся) стали. Эти стали содержат $\approx 9\%$ (марка Р 9), $\approx 18\%$ (марка Р 18) и $1,5 \dots 5\%$ (другие марки) вольфрама.

Вольфрам в сталях содержится в виде твердого раствора в железе, в виде карбидов и вольфрамида железа Fe_3W_2 . Вольфрамовые стали хорошо растворяются в HCl и H_2SO_4 (1:4 или 1:6). При этом сам вольфрам не растворяется, а остается в виде темного порошкообразного осадка на дне стакана.

Металлический вольфрам и его карбиды – сильные окислители, окисляются в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , в результате вместо темного осадка образуется осадок серо-зеленого цвета, который при нагревании переходит в желтый осадок. Вольфрамовая кислота не растворяется в минеральных кислотах.

При определении вольфрама в сталях и сплавах наибольшее применение получили титриметрические и фотометрические методы.

Титриметрическое определение вольфрама основано на растворении осадка вольфрамовой кислоты в отмеренном объеме титрованного раствора гидроксида натрия и оттитровывании избытка щелочи раствором серной кислоты с индикатором фенолфталеином. Титриметрический метод применяют для ускоренного определения вольфрама при содержании его не ниже 1% .

Для фотометрического определения вольфрама в основном применяют два метода: роданидный и дитиоловый.

Фосфор

Определение фосфора в сталях и других сплавах является очень важным анализом, т.к. в большинстве случаев фосфор оказывает вредное влияние на качество сталей и сплавов. Массовая доля фосфора в сплавах $0,01 \dots 0,03\%$.

Определение фосфора практически во всех случаях основано на предварительном окислении его в фосфорную кислоту H_3PO_4 .

Для определения фосфора в сталях и сплавах в основном применяют фотометрический метод, основанный на образовании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты. Эту гетерополиокислоту используют для определения фосфатов в относительно больших количествах.

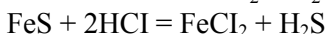
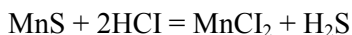
Сера

Подобно фосфору, сера относится к числу вредных примесей. В тех или иных количествах она обычно входит в состав всех чугунов и сталей, присутствуя в них в виде сульфидов, чаще всего марганца (MnS); при низком содержании марганца избыток серы связывается с железом (FeS).

Вредное влияние серы проявляется в хрупкости металла при нагреве (красноломкость), обусловленном низкой температурой плавления сернистого железа, располагающегося при затвердевании металла по границам зерен.

Содержание серы в сталях и чугунах обычно не превышает 0,08%, за исключением автоматной стали.

При действии неокисляющих кислот (соляной и серной) сульфиды этих металлов разлагаются с выделением летучего сероводорода:



Легирующие элементы также способны образовывать сульфиды, однако эти сульфиды в неокисляющих кислотах не растворяются. Азотная кислота (или смесь азотной и соляной кислот) окисляет серу до серной кислоты, которая может быть определена в виде сульфата бария весовым методом.

В настоящее время для определения серы используется метод сжигания навески металла в струе кислорода при 1250 – 1350 °C (в зависимости от состава стали).

Цветные металлы и сплавы. Маркировка

К группе широко применяемых цветных металлов относятся алюминий, титан, магний, медь, свинец, олово. Цветные металлы обладают целым рядом весьма ценных свойств, например, высокой теплопроводностью (Al и Cu), очень малой плотностью (Al и Sn), высокой коррозионной стойкостью (Ti и Al).

Основные физико-химические свойства металлов приведены в таблице:

Физические величины	Mg	Al	Ti	Cu
Относительная атомная масса	24,3	27,0	47,0	63,5
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,74	2,7	4,5	8,9
Температура плавления, °С	651	660	1668	1083
Атомный диаметр, нм	0,32	0,28	$d_{\alpha}=0,289^*$ $d_{\beta}=0,286^*$	0,256
Скрытая теплота плавления, Дж/г	293	405	358	205
Удельная теплоемкость при 20 °С, Вт/(м·К)	1391	225	18,85	387
Температурный коэффициент линейного расширения при 25 °С	26,0	24,3	8,15	16,8
Удельное электросопротивление при 20 °С, Ом·см·10 ⁶	4,5	2,7	45	1,72
Модуль нормальной упругости, мПа	45000	71000	112000	125000

* α - и β -модификации титана.

Алюминиевые сплавы. Введение легирующих элементов позволило создать целую группу алюминиевых сплавов с различными физико-механическими и технологическими свойствами.

По технологии изготовления полуфабрикатов и изделий, применяемых в промышленности, алюминиевые сплавы делятся на три группы: деформируемые, литейные и спеченные.

Деформируемые сплавы должны иметь высокую технологическую пластичность, т.к. используются для изготовления деталей различными способами пластической деформации (прокаткой, ковкой, прессованием и другими). Поэтому деформируемые сплавы должны иметь однородную структуру твердого раствора на основе алюминия.

Магниеые сплавы. Сплавы на магниевой основе отличаются малой плотностью, высокой удельной прочностью, хорошо обрабатываемые резаньем, способные воспринимать ударные и гасить вибрационные нагрузки. Поэтому эти сплавы широко применяются в машиностроении. Основными легирующими элементами магниевых сплавов являются алюминий, цинк, марганец. Для улучшения механических свойств при повышенной температуре (для обеспечения жаропрочности) магниевые сплавы легируют церием, неодимом, скандием, иттрием.

По способу производства магниевые сплавы подразделяют на деформируемые (их маркируют буквами МА) и литейные, предназначенные для получения фасонных отливок (их маркируют буквами МЛ, цифра обозначает порядковый номер сплава).

Титановые сплавы. Легирование позволяет значительно повысить механические свойства титана. Для получения сплавов титан легируют различными металлами – алюминием, хромом, железом, марганцем, молибденом, оловом и ванадием.

Легирующие элементы, входящие в состав промышленных титановых сплавов, образуют с титаном твердые растворы замещения и наряду с примесями изменяют температуру аллотропического (полиморфного) превращения титана.

Медные сплавы. Для повышения прочности свойств медь легируют цинком, оловом, алюминием, марганцем, железом, кремнием, никелем.

Наиболее распространена классификация медных сплавов по химическому составу:

1. Латунь. Латунями называют сплавы меди с цинком, а иногда с добавками небольшого количества некоторых других элементов. Латунь обозначают буквой Л, справа от которой пишут буквенные обозначения специально вводимых (кроме цинка) элементов, затем цифру, указывающую массовую долю меди и специальных элементов в той же последовательности, в которой записаны сами элементы. Элементы обозначают русскими буквами: О – олово, Ц – цинк, С – свинец, Ж – железо, Мц – марганец, Н – никель, К – кремний, А – алюминий и т.д.

По химическому составу латуни разделяют на простые (легированные только цинком) и специальные, которые помимо цинка содержат в качестве легирующих элементов свинец, олово, никель, марганец.

2. Бронзы. Бронзами называют сплавы меди с оловом (бронзы оловянные), алюминием, кремнием, бериллием, свинцом (бронзы безоловянные). Кроме основных указанных элементов бронзы дополнительно легируются фосфором, цинком, марганцем, железом, никелем, титаном.

Бронзы маркируют буквами Бр, справа пишут элементы, входящие в бронзу, и их массовую долю.

Титан

Титан является ценным конструкционным материалом. Применяют его в виде металла или титановых сплавов. Титан вводят в качестве легирующего компонента в некоторые марки сталей, сплавов на основе никеля и алюминия. Титан в них содержится в следующих количествах: титановый чугун до 0,7 %, нержавеющие и жаропрочные хромоникелевые, хромоникелетитановые стали до 2,9 %, алюминиевые сплавы до 0,2 %. В виде примесей титан может содержаться во многих металлах и сплавах.

Валентности титана: +2, +3, +4. Наиболее устойчивы соединения, в которых титан (IV).

После растворения сталей или ферротитана в соляной или серной кислотах титан находится в виде $Ti(III)$, окрашенного в фиолетовый цвет, поэтому его перед анализом переводят в $Ti(IV)$ окислением азотной кислотой.

Для определения титана в сталях и сплавах используются как классические, так и фотометрические методы. Среди классических методов наибольшее применение получили титриметрические методы определения. Среди них выделяют оксидиметрические и комплексонометрические методы определения.

Фотометрическое определение титана основано на образовании титаном окрашенного в желтый цвет комплекса с перекисью водорода состава 1:1 с $\lambda_{max} = 410$ нм и $\epsilon = 750$.

При фотометрическом определении титана в сталях и сплавах могут применяться методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений с диантипирилметаном и хромотроповой кислотой.

Медь

Массовая доля меди в сплавах и сталях может составлять 0,1...0,25 %. В железных сплавах медь находится в металлическом состоянии. Медь хорошо растворяется в азотной кислоте. При растворении сталей в разбавленных соляной и серной кислотах медь остается в нерастворенном остатке.

Большие количества меди в сплавах и сталях определяют титриметрически. Наибольшее распространение из них нашел иодометрический метод, основанный на взаимодействии

вии меди (II) с иодидом калия и оттитровывании выделившегося иода тиосульфатом натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Небольшие количества меди определяют фотометрическими методами: диэтилдитиокарбаминатный и бицихониновый.

Кремний

Кремний входит в состав всех сталей и сплавов на основе хрома, никеля, молибдена и других металлов. В большинстве марок сталей содержится от 0,1 % до 1 % кремния. В сталях кремний содержится в трех формах: в виде твердого раствора кремния в железе; в виде силицидов железа, марганца и других металлов; в виде силикатов.

В процессе растворения сталей в кислотах соединения кремния разлагаются, образуя кремниевую кислоту H_4SiO_4 , которая остается в растворе в коллоидном состоянии.

Для определения кремния в сталях и сплавах используются гравиметрические и фотометрические методы.

Гравиметрическое определение кремния в сталях и сплавах основано на переводе кремния в метакремниевую кислоту, не растворимую в воде путем обезвоживания при температуре 125 – 150 °С. Определяемой формой кремния в сталях и сплавах в гравиметрическом методе является оксид кремния SiO_2 . Для наиболее полного дегидрирования кислоты рекомендуют прокалить ее при температуре 1050 °С.

Фотометрическое определение кремния основано на реакции ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 с молибденовой кислотой с образованием α -формы гетерополикислоты желтого цвета и восстановлении ее до окрашенной в синий цвет β -формы.

Железо

Железо является основой железных сплавов – сталей. Железо входит в качестве легирующего компонента в сплавы меди, алюминия, никеля и титана. В виде примеси железо содержится во всех металлах и сплавах.

Для анализа цветных сплавов при определении массовой доли железа можно использовать как титриметрические, так и фотометрические методы. Из титриметрических методов

наибольшее распространение получили комплексометрические и оксидиметрические методы.

Комплексометрическое определение железа основано на титровании железа (III) раствором ЭДТА при $\text{pH} \approx 2$ в присутствии индикатора сульфосалициловой кислоты.

При использовании окислительного титрования определяют железо (II) или общее железо после восстановления всего железа до двухвалентного состояния. В качестве титрантов применяют перманганат калия, дихромат калия, реже ванадат аммония и сульфат церия (IV). При проведении титрования в солянокислой среде чаще всего в качестве титранта используется дихромат калия, если среда сернокислая – перманганат калия. В качестве восстановителя, необходимого для перевода железа (III) в железо (II), используется хлорид олова (II).

Из фотометрических методов определения железа в цветных сплавах наибольшее распространение получили роданидный, сульфосалицилатный и о-фенантролиновый методы.

Роданидный метод определения железа основан на образовании железом (III) с роданид-ионами комплексов различного состава, окрашенных в красный цвет. В водных растворах комплексное соединение железа (III) и роданид-иона не устойчиво и постепенно разлагается. Процесс разложения комплекса ускоряется действием света. Устойчивость комплекса сильно возрастает при его экстракции органическими растворителями, что приводит и к увеличению чувствительности определения (например, в гексане $\varepsilon = 2,4 \cdot 10^4$).

Сульфосалицилатный метод определения железа основан на образовании комплекса между железом (III) и сульфосалициловой кислотой при $\text{pH} 8 \dots 11$. Состав комплекса $\text{Fe}:\text{R}=1:3$. Комплекс окрашен в желтый цвет. $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм и $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$. Образуемый комплекс очень устойчив, даже в присутствии фосфатов и ацетатов.

о-Фенантролиновый метод определения железа основан на образовании железом (II) окрашенного в красный цвет комплекса с о-фенантролином состава $\text{Fe}:\text{R}=1:3$, с $\lambda_{\text{max}} = 522$ нм и $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$. Окрашенный комплекс образуется только двухва-

лентным железом при $\text{pH} \approx 5$. Окраску комплекса измеряют через 30 минут после приготовления окрашенного раствора. Определению мешает медь (осаждают роданид-ионами или маскируют тиомочевинной).

Алюминий

Алюминий входит в качестве легирующего компонента в стали и сплавы на основе меди, магния, титана, цинка и никеля. В виде примесей алюминий может содержаться почти во всех металлах и сплавах.

Алюминий коррозионностойкий металл. Образующаяся на его поверхности плотная пленка оксида алюминия (Al_2O_3) обладает очень хорошим сцеплением с металлом, малопроницаема для всех газов и предохраняет алюминий от дальнейшего окисления и коррозии. В зависимости от содержания примесей различают марки первичного алюминия: А999 (99,99 % алюминия), А995 (99,95 % алюминия), А99 (99,9 % алюминия), А97 (99,70 % алюминия) и другие.

Алюминиевые сплавы не растворимы в $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ и некоторых других органических кислотах (лимонной, уксусной). Хорошо растворяются в соляной, плавиковой кислотах и щелочах. Окись алюминия почти не растворяется даже при выпаривании до паров серной кислоты.

Для анализа сталей и сплавов на алюминий используют гравиметрические, титриметрические и фотометрические методы.

Гравиметрическое определение алюминия основано на осаждении алюминия аммиаком в присутствии большого количества солей аммония при $\text{pH } 5,0 \dots 5,5$. Полнота осаждения гидроксида алюминия достигается при $\text{pH } 5,2$. Для более точных анализов проводят переосаждение. Прокаливание осадка производят при 1100°C в платиновом тигле. В качестве определяемой формы выступает Al_2O_3 .

Среди титриметрических методов наибольшее распространение получили оксидиметрические и комплексонометрические методы.

Броматометрическое определение алюминия основано на осаждении иона Al^{3+} 8-оксихинолином в присутствии ацетата аммония с дальнейшим растворением осадка в растворе соляной кислоты и проведением реакции бромирования.

При комплексонометрическом определении алюминия в цветных сплавах к растворенной в кислотах пробе вводят избыток ЭДТА, который оттитровывают раствором хлорида цинка (или сульфата цинка) в присутствии индикатора кислородного оранжевого. Оттитрованный раствор обрабатывают фторидом; при этом разрушается комплексонат алюминия (комплексонаты остальных металлов не разрушаются) и освобождается ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству алюминия. Снова титруют раствором соли цинка; объем титранта в этом титровании эквивалентен содержанию алюминия.

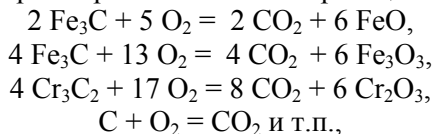
Фотометрическое определение алюминия основано на взаимодействии металла с различными органическими реагентами, в результате которого образуются окрашенные комплексные соединения. В качестве таких реагентов можно использовать эриохромцианин R, алюминон, хромазурол S и 8-оксихинолин.

Лабораторная работа 1

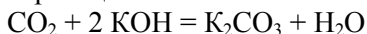
Газообъемный метод определения углерода

Цель работы: ознакомиться с методом газообъемного определения углерода в сталях и сплавах.

Сущность метода. Метод основан на том, что углекислота, образующаяся при сгорании металла по реакциям



вместе с избыточным кислородом собирается в специальную газоизмерительную бюретку-эвдиометр, в котором производят замер объема смеси (CO_2 и O_2), после чего пропускают газовую смесь через концентрированный раствор щелочи для поглощения углекислоты по реакции



Разность между первоначальным объемом смеси газов (CO_2 и O_2) и объемом после поглощения углекислоты (CO_2) равна объему поглощенной углекислоты.

Для удобства измерений первоначальный объем делают постоянной величиной, для чего уровень жидкости в бюретке после сжигания навески подводят к заранее установленному, постоянному (нулевому) делению, нанесенному на бюретке.

На результатах определения углерода может отразиться высокое содержание серы в анализируемом материале, т.к. образующийся по реакции $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ сернистый газ может поглощаться щелочным раствором; однако опыт показал, что при массовой доле серы до 0,25% употребление в качестве присадки металлического свинца не отражается на точности определения углерода этим методом.

В качестве добавок («плавней») для понижения температуры плавления металла и образующихся окислов и облегчения сгорания углерода, находящегося в виде тугоплавких карбидов, применяют свинец, медь, висмут, олово и их сплавы, а также чистое железо, оксид меди, свинца, висмута и их соли.

Необходимые реактивы и оборудование:

- 1) Схема установки для определения углерода.
- 2) Барометр-анероид.
- 3) Раствор гидроксида калия, 40%-ный.
- 4) Свинец переплавленный и гранулированный.
- 5) Стандартные образцы стали для контроля работы аппарата.

Подготовка прибора

Перед выполнением анализа необходимо проверить все соединения и краны прибора на герметичность. Для этого плотно закрывают фарфоровую трубку резиновыми пробками и, поочередно закрывая краны, разобщающие трубку с аппаратом, убеждаются в герметичности каждого участка установки по отсутствию пузырьков кислорода в промывных склянках. При наличии пузырьков кислорода стеклянные краны очищают и снова смазывают, а при продолжающейся утечке газа заменяют резиновые пробки и трубки.

Герметичность аппарата проверяют при двух положениях уравнильной склянки – ниже и выше аппарата. Поворотом крана соединяют бюретку с атмосферой и дают жидкости стечь в узкую часть, после чего закрывают кран и, опуская уравнильную склянку ниже уровня стола, наблюдают по шкале за постоянством уровня жидкости в бюретке.

Более надежным признаком герметичности прибора является постоянство уровня жидкости в бюретке при уравнильной склянке, поднятой выше. Такая двойная проверка соответствует условиям определения и гарантирует герметичность.

Убедившись в правильности сборки прибора, для контроля сжигают несколько навесок стандартных образцов, не принимая во внимание результаты первых двух-трех сожжений, т.к. они несколько занижены вследствие поглощения углекислого газа свежей жидкостью в уравнильной склянке.

Ход работы

Уравнильную склянку ставят на верхнюю полочку аппарата, поворотом крана соединяют трубку для сжигания с атмосферой и, закрыв трубку резиновой пробкой, пропускают кислород для вытеснения воздуха из всей установки.

В зависимости от ожидаемого содержания углерода взвешивают от 0,0500 до 0,2000 г (для низкоуглеродистых конструкцион-

ных сталей) анализируемой пробы стали (при анализе чугуна 0,2000 г) и возможно более компактно помещают в лодочку для сжигания. Проба для определения углерода должна быть приготовлена в виде тонких стружек (не толще 0,3 мм) или порошка.

Лодочку с навеской при помощи крючка вдвигают в фарфоровую трубку для сжигания и устанавливают в центральной, наиболее разогретой части (1200-1300 °С). После этого трубку плотно закрывают резиновой пробкой с краном, подводящим кислород, и приоткрывают кран, соединяющий трубку с бюреткой. Пропускают кислород, под давлением которого жидкость в бюретке начинает опускаться. Когда уровень жидкости в бюретке достигнет верха расширенной части, прекращают подачу кислорода в печь и ждут начала горения, что отмечается поднятием жидкости в бюретке.

С момента начала сгорания навески пропускают в печь поток кислорода так, чтобы жидкость в бюретке почти не меняла уровня. После полного сгорания навески уровень жидкости в бюретке начинает быстро опускаться. Когда жидкость подойдет к нижней части расширения бюретки, ставят уравнительную склянку на нижнюю полочку, одновременно прекращая ток кислорода.

Наблюдают за положением уровня жидкости в бюретке, переместившемся теперь в узкую часть. Если навеска сгорела полностью, уровень жидкости не изменяется, в противном случае уровень жидкости будет подниматься. Если же уровень жидкости понижается, необходимо повторить сжигание; понижение уровня означает, что система не герметична, где-то проходит воздух и необходимо еще раз проверить герметичность.

Если уровень жидкости не изменяется, можно закончить определение, т.е. замерить объем газа. Для этого пропускают слабый ток кислорода и останавливают его, закрыв кран перед печью, когда уровень жидкости будет находиться в пределах 15-20 делений шкалы. После этого открывают пробку и извлекают лодочку из печи, оставляя бюретку соединенной с фарфоровой трубкой.

Жидкость в бюретке и уравнительной склянке автоматически останавливается на одном уровне, соответствующем нулевому делению шкалы. Для правильности отсчета необходимо выждать, пока вся жидкость не стечет со стенок бюретки.

После этого поворотом крана гребенки отключают печь, соединяют бюретку с поглотителем и два раза пропускают газовую смесь (CO_2 и O_2) через поглотитель, содержащий раствор щелочи. Для этого поднимают уравнительную склянку выше аппарата и вытесняют содержимое бюретки в поглотитель.

Остаток газа, состоящий из кислорода, переводят обратно в бюретку, следя за тем, чтобы в поглотителе не оставалось пузырьков газа, и ставят кран гребенки в положение разобщения бюретки с остальными частями прибора.

Давление в бюретке уравнивают с атмосферным, перемещая уравнительную склянку вдоль бюретки снизу вверх в положение, при котором уровни жидкости в склянке и бюретке окажутся на одной высоте. Производят отсчет по шкале бюретки, записывая одновременно показания ее термометра и барометра. По таблице поправок на температуру и атмосферное давление находят поправочный коэффициент и вычисляют массовую долю углерода в исследуемом образце:

$$\omega_{\text{C}} = \frac{a \cdot P}{m},$$

где a – показания по шкале бюретки, %; P – поправочный коэффициент на температуру и атмосферное давление; m – навеска, г.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково среднее содержание углерода в сталях? К чему может привести снижение содержания углерода в нержавеющей и кислотостойких сталях и сплавах?

2. В каких формах содержится углерод в сталях и сплавах? Какие кислоты и почему используются при растворении сталей и сплавов при определении в них углерода?

3. Что лежит в основе определения углерода объемным методом в различных сплавах и сталях? Какие разновидности окончания объемного метода анализа существуют?

4. На чем основано определение свободного углерода? Каково окончание данного метода анализа?

5. Какие компоненты сталей и сплавов могут мешать определению углерода газообъемным методом и почему?

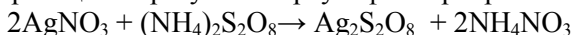
Лабораторная работа 2

Оксидиметрическое определение марганца в черных сплавах и сталях

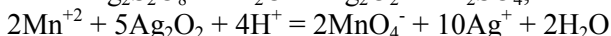
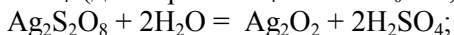
Цель работы: ознакомиться с методом оксидиметрического определения марганца в сталях и определить массовую долю марганца в образце.

Сущность метода. Марганец (II) из раствора окисляют персульфатом аммония в присутствии катализатора нитрата серебра до марганцевой кислоты, которую титруют тиосульфатом натрия.

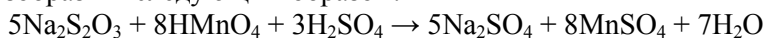
Механизм этой реакции следующий. Сначала в результате обменной реакции образуется персульфат серебра:



Персульфат серебра, как соединение неустойчивое в водных растворах, гидролитически распадается с образованием перекиси серебра Ag_2O_2 . Последняя, имея высокое значение нормального окислительно-восстановительного потенциала (+1,98 В), окисляет Mn^{+2} до ионов MnO_4^- (для пары MnO_4^- и Mn^{+2} $E_0 = +1,52$ В):



Восстановление перманганат-иона тиосульфат-ионом можно изобразить следующим образом:



Кроме конечного продукта реакции Mn^{+2} образуются также соединения трех- и четырехвалентного марганца, средняя валентность восстановленного марганца составляет $\approx 3,3$.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Раствор нитрата серебра, 1 %-ный.
- 3) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.
- 4) Раствор хлорида натрия, 5 %-ный.
- 5) Раствор тиосульфата натрия концентрации 0,005 моль/дм³.

Ход работы

Навеску стали 0,2...0,3 г растворяют в конической колбе вместимостью 250 мл в 25 мл азотной кислоты (1:1) при осторожном нагревании до удаления оксидов азота. Раствор разбав-

ляют 50 мл горячей воды, приливают 2 мл раствора нитрата серебра и 10 мл раствора персульфата аммония и нагревают до явного выделения пузырьков кислорода. При этом раствор окрашивается в малиновый цвет. Прекратив нагревание, раствору дают постоять в течение 23 минут в темном месте до полного окисления марганца. Затем быстро охлаждают до комнатной температуры, приливают 10 мл раствора хлорида натрия и титруют раствором тиосульфата натрия до полного исчезновения розовой окраски. Массовую долю марганца в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{V \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Mn}} \cdot 100}{m},$$

где V – количество мл раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Mn}}$ – титр раствора тиосульфата натрия по марганцу; m – навеска стали, г.

Титр раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Mn}} = \frac{\omega(\text{Mn})_{\text{с.о}} \cdot m}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100},$$

где $\omega(\text{Mn})_{\text{с.о}}$ – массовая доля марганца в стандартном образце; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование раствора стандартного образца, мл; m – навеска стандартного образца, г.

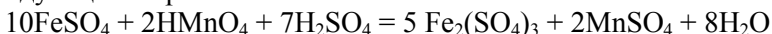
Лабораторная работа 3

Определение марганца в медных сплавах оксидиметрическим методом

Цель работы: ознакомиться с методом оксидиметрического определения марганца в сталях и определить массовую долю марганца в образце.

Сущность метода. Марганец (II) из раствора окисляют персульфатом аммония в присутствии катализатора нитрата серебра до марганцовой кислоты, которую титруют раствором соли Мора.

Восстановление перманганат-иона Fe^{2+} можно изобразить следующим образом:



Титрование марганцовистой кислоты солью Мора позволяет получить марганец двухвалентный. Метод малоизбирательный, поэтому применяется только при определении марганца в стандартных образцах.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Раствор фосфорной кислоты, 20 %-ный.
- 3) Раствор нитрата серебра, 0,5 %-ный.
- 4) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.
- 5) Раствор соли Мора, 1 %-ный.
- 6) Раствор перманганата калия концентрации 0,01 моль/дм³.

Ход работы

Навеску сплава от 0,1 до 0,25 г (в зависимости от массовой доли марганца) помещают в коническую колбу вместимостью 250-300 мл и растворяют в 10 мл азотной кислоты при слабом нагревании. По растворении сплава и удалении оксидов азота кипячением приливают 10 мл фосфорной кислоты, 5 мл раствора нитрата серебра, 10 мл раствора персульфата натрия, нагревают до кипения и кипятят до полного окисления марганца и разрушения избытка персульфата аммония. Горячий раствор титруют раствором соли Мора до окраски, присущей кислым растворам того сплава, в котором определяют марганец.

Массовую долю марганца в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{V_{\text{с.м}} \cdot T_{\text{с.м}/\text{KMnO}_4} \cdot 100}{m},$$

где $V_{\text{с.м}}$ – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл; $T_{\text{с.м}/\text{KMnO}_4}$ – титр раствора соли Мора по перманганату калия;

m – навеска стали, г.

Для нахождения титра раствора соли Мора к оттитрованному раствору образца из бюретки или пипеткой приливают 10 мл стандартного раствора перманганата калия и титруют раствором

соли Мора до исчезновения розовой окраски. Титр вычисляют по формуле

$$T_{\text{с.М}/\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000 \cdot V_{\text{с.М}}},$$

где N_{KMnO_4} – нормальная концентрация стандартного раствора перманганата калия, н.; V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата калия, мл; $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}$ – молярная масса эквивалента перманганата калия; $V_{\text{с.М}}$ – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл.

Лабораторная работа 4

Фотометрическое определение марганца в сталях

Цель работы: ознакомиться с методом фотометрического определения марганца в сталях и определить массовую долю марганца в образце.

Сущность метода. Метод основан на измерении оптической плотности марганцевой кислоты. Существует два варианта определения: персульфатный и периодатный. При анализе черных металлов применяется первый вариант, хотя он хуже, чем второй. Второй вариант используется при анализе цветных металлов.

Окисление Mn^{2+} с применением в качестве окислителей JO_4^- и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ проводят в серноокислой или азотноокислой среде или в смеси обеих кислот. Концентрация кислоты оказывает существенное влияние на скорость развития окраски при нагревании исследуемого раствора после введения окислителя. Если применяется JO_4^- , можно работать при более высоких концентрациях серной и азотной кислот, чем в случае с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Окрашенные растворы после окисления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ менее устойчивы. В случае очень больших количеств марганца в сталях окисление $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит быстрее. $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ нм}$, $\epsilon = 2,4 \cdot 10^3$.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Раствор нитрата серебра, 1 %-ный.
- 3) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.

- 4) Раствор серной кислоты (1:1).
- 5) Раствор нитрита натрия, 2 %-ный.
- 6) Раствор мочевины, 10 %-ный.
- 7) Смесь кислот (к 700 мл воды приливают 200 мл серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл), 50 мл фосфорной кислоты и разбавляют водой до 1 л).

Ход работы

Навеску стали 0,5 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 200-250 мл, приливают 20 мл смеси кислот и нагревают до полного растворения. Окисляют азотной кислотой и кипятят до удаления оксидов азота. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают две аликвотные части по 20 мл в конические колбы вместимостью 250 мл, прибавляют в каждую по 10 мл воды, 1 мл раствора нитрата серебра, 5 мл раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят не более минуты. После охлаждения в колбу с раствором, который должен служить в качестве холостого, прибавляют по каплям раствор нитрита натрия до исчезновения розовой окраски марганцовой кислоты, после чего тотчас же добавляют 5 мл раствора мочевины и взбалтывают. Затем исследуемый и холостой растворы переливают в две мерные колбы вместимостью 50 или 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность исследуемого раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром относительно раствора холостой пробы в кювете с толщиной слоя 2 или 3 см. Массовую долю марганца в анализируемой пробе находят, используя метод градуировочного графика или метод стандартов.

Определение по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика берут 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 мг марганца, 4 мл смеси кислот, готовят окрашенные растворы, как указано выше, и измеряют оптические плотности стандартных и исследуемых растворов. Массовую долю марганца в исследуемой пробе рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}} \cdot 100 \cdot V_{\text{общ}}}{m \cdot 1000 \cdot V_{\text{а.ч}}},$$

где m_{Mn} – количество марганца в фотометрируемом растворе, мг;
 m – навеска стали, г; $V_{\text{общ}}$ – объем раствора стали (по методике 100 мл); $V_{\text{а.ч}}$ – объем аликвотной части (по методике 20 мл).

Определение методом сравнения. Одновременно ведут анализ стандартного и исследуемого образцов. Оптические плотности окрашенных растворов измеряют по холостой пробе. Массовую долю марганца в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{A_{\text{иссл}} \cdot \omega(\text{Mn})_{\text{с.о.}}}{A_{\text{станд}}},$$

где $A_{\text{иссл}}$ – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{\text{станд}}$ – оптическая плотность раствора стандартного образца; $\omega(\text{Mn})_{\text{с.о.}}$ – массовая доля марганца в стандартном образце, %.

Вопросы для самоконтроля

1. Каков механизм действия катализатора при персульфатном методе окисления марганца?
2. Какие восстановители используются при оксидиметрическом определении марганца?
3. Каково преимущество соли Мора как титранта при оксидиметрическом определении марганца?
4. В чем преимущество персульфатного метода определения марганца по сравнению с периодатным?
5. Какова чувствительность фотометрического метода определения марганца?

Лабораторная работа 5

Определение хрома в сталях оксидиметрическим методом

Цель работы: ознакомиться с методом оксидиметрического определения хрома в сталях и определить массовую долю хрома в образце.

Сущность метода. Метод основан на окислении хрома (II) до двуххромовой кислоты и титровании последней раствором соли Мора с редокс-индикаторами. В качестве окислителей можно применять: персульфат аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора; перманганат калия в сернокислой среде; перекись натрия в щелочной среде; хлорную кислоту.

При анализе черных металлов в качестве окислителя применяют персульфат аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора.

В результате окисления Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зеленый цвет раствора переходит в желто-оранжевый или оранжево-красный цвет (в зависимости от содержания хрома).

Если в растворе одновременно с хромом присутствует также марганец, то он окисляется персульфатом в присутствии серебра до марганцовой кислоты, и раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы для хрома и марганца составляют $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = +1,36\text{В}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,52\text{В}$. В первую очередь

будет окисляться хром, а затем марганец. Поэтому появление фиолетовой окраски в растворе указывает на полное окисление хрома.

Если в растворе присутствует ванадий, то он при окислении хрома окисляется в ванадиевую кислоту, которая также будет титроваться солью Мора. Поэтому ванадий мешает определению хрома. Таким образом, в присутствии ванадиевой кислоты прямое титрование двуххромовой кислоты раствором соли Мора невозможно. Для определения хрома в сталях, содержащих ванадий, надо применять обратный способ титрования.

Необходимые реактивы:

- 1) Смесь серной и фосфорной кислот (смешивают 320 мл серной кислоты (1:1), 80 мл фосфорной кислоты и 1760 мл воды).
- 2) Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл).
- 3) Раствор нитрата серебра, 1 %-ный.
- 4) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.
- 5) Раствор хлорида натрия, 5 %-ный.
- 6) Раствор серной кислоты (1:4).
- 7) Раствор фенилантрониловой кислоты, 0,1 %-ный.
- 8) Раствор соли Мора концентрации $0,05$ моль/дм³ (к 20 г соли Мора прибавляют 200 мл раствора серной кислоты (1:4) и разбавляют водой до литра).

Ход работы

Навеску сплава от 0,5 до 2 г (в зависимости от массовой доли хрома) помещают в коническую колбу вместимостью 250-300 мл и растворяют при нагревании в 40 мл смеси серной и фосфорной кислот. По окончании растворения добавляют по каплям азотную кислоту для окисления железа и разрушения карбидов. Азотную кислоту добавляют до прекращения вспенивания раствора. Нагревают раствор до полного удаления оксидов азота. Затем разбавляют горячей водой до ≈ 100 мл, приливают 2 мл раствора нитрата серебра, 20 мл раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят несколько минут. Появление малиновой окраски марганцовой кислоты указывает на полноту окисления хрома. К кипящему раствору прибавляют 5 мл раствора хлорида натрия и кипятят до восстановления марганцовой кислоты.

Раствор охлаждают под струей воды до комнатной температуры, прибавляют 60 мл серной кислоты (1:4), вводят 6 капель фенилантраниловой кислоты и медленно титруют раствором соли Мора до перехода фиолетово-синей окраски раствора в зеленую.

Массовую долю хрома в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{V_{\text{с.м}} \cdot T_{\text{с.м./KMnO}_4} \cdot 100}{m},$$

где $V_{\text{с.м}}$ – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл; $T_{\text{с.м./KMnO}_4}$ – титр раствора соли Мора по перманганату калия;

m – навеска стали, г.

Для нахождения титра раствора соли Мора к оттитрованному раствору образца из бюретки или пипеткой приливают 10 мл раствора перманганата калия и титруют раствором соли Мора до исчезновения розовой окраски. Титр вычисляют по формуле

$$T_{\text{с.м./KMnO}_4} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000}}{V_{\text{с.м}}},$$

где V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата калия, мл; N_{KMnO_4} – нормальная концентрация перманганата калия, н.; $V_{\text{с.м}}$ – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл; $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}$ – молярная масса эквивалента перманганата калия.

Лабораторная работа 6 **Фотометрическое определение хрома** **в сталях с дифенилкарбазидом**

Цель работы: ознакомиться с фотометрическим определением хрома в сталях и определить массовую долю хрома в образце.

Сущность метода. Метод основан на окислении Cr (III) до Cr (VI) и на взаимодействии Cr (VI) с дифенилкарбазидом.

Дифенилкарбазид в кислой среде реагирует с Cr (VI) с образованием растворимого соединения фиолетового цвета. При этом происходит окислительно-восстановительная реакция с последующим комплексообразованием. Для окрашенного соединения $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ нм}$, $\varepsilon = 4,17 \cdot 10^4$.

Оптимальной является концентрация серной кислоты 0,05...0,10 моль/дм³. При кислотности меньше 0,1...0,2 моль/дм³ окраска развивается медленно, а в растворе серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ максимальная интенсивность окраски достигается за несколько секунд и устойчива во времени. Кислотность, значительно превышающая 0,1 моль/дм³, нежелательна. В этих условиях окраска менее устойчива во времени.

Дифенилкарбазидным методом можно определять 0,05...1 мг хрома в литре.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:2).
- 2) Смесь серной и фосфорной кислот: к 500 мл воды приливают 40 мл серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/мл}$) и 40 мл фосфорной кислоты ($\rho = 1,7 \text{ г/мл}$).
- 3) Раствор нитрата серебра, 1 %-ный.
- 4) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.
- 5) Раствор фосфорной кислоты (1:2).

б) Свежеприготовленный раствор дифенилкарбазида, 0,1 %-ный (0,1 г реактива растворяют в 10 мл 98 %-ной уксусной кислоты и прибавляют 90 мл этилового спирта).

Ход работы

Навеску стали от 0,1 до 0,2 г (в зависимости от массовой доли хрома) помещают в коническую колбу вместимостью 250 -300 мл и растворяют при нагревании в 10 мл азотной кислоты (1:2). После растворения прибавляют 10 мл смеси серной и фосфорной кислот и снова нагревают до кипения. Кипятят до удаления оксидов азота. Прибавляют 2 мл раствора нитрата серебра, 10 мл раствора персульфата аммония и кипятят при перемешивании в течение 3 минут. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть 10-15 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 2 мл фосфорной кислоты (1:2) и перемешивают. Затем прибавляют 15 мл воды, 5 мл раствора дифенилкарбазида и снова перемешивают. При этом исчезает окраска марганцовой кислоты и появляется красно-фиолетовая окраска образующегося комплексного соединения Cr (VI) с дифенилкарбазидом. Разбавляют водой до метки, перемешивают и сразу измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 2 или 3 см относительно воды. Для учета окраски сопутствующих элементов в аликвотную часть раствора стали прибавляют все реактивы, за исключением дифенилкарбазида. Эту поправку вычитают из оптической плотности окрашенного раствора.

Одновременно с анализом неизвестного образца ведут анализ стандартного образца с известным содержанием хрома. Массовую долю хрома в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{Cr} = \frac{A_{иссл} \cdot \omega(Cr)_{с.о}}{A_{с.о}},$$

где $A_{иссл}$ – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{с.о}$ – оптическая плотность раствора стандартного образца; $\omega(Cr)_{с.о}$ – массовая доля хрома в стандартном образце, %.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие кислоты и почему используются при растворении сталей и сплавов, содержащих хром?

2. Каков механизм действия нитрата серебра при окислении пробы стали, содержащей хром, персульфатом аммония?

3. Какой метод титрования и почему используется при анализе сталей на содержание хрома в присутствии ванадия?

4. Каковы оптимальные условия дифенилкарбазидного метода определения хрома?

5. Почему нельзя получить окрашенную форму хрома с дифенилкарбазидом при непосредственном сливании раствора Cr (III) с реагентом?

Лабораторная работа 7

Определение ванадия и хрома в сталях из одной навески оксидиметрическим методом

Цель работы: ознакомиться с методикой одновременного определения хрома и ванадия оксидиметрическим методом.

Сущность метода. Ванадий (V) и хром (VI) титруют раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты до изменения окраски из малиново-красной в зеленую.

В этом титровании соль Мора расходуется на реакцию с ванадием (V) и хромом (VI). Вычитая из пошедшего на это титрование объема раствора соли Мора объем его, пошедший на титрование одного ванадия (после окисления перманганатом калия при комнатной температуре), находят количество раствора соли Мора, израсходованного на титрование двуххромовой кислоты, и рассчитывают массовую долю хрома в исследуемом образце.

Необходимые реактивы:

- 1) Концентрированная фосфорная кислота ($\rho = 1,7$ г/мл).
- 2) Растворы серной кислоты 1:1 и 1:4.
- 3) Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл).
- 4) Раствор перманганата калия, 1 %-ный.
- 5) Раствор нитрита натрия или калия, 2 %-ный.
- 6) Мочевина.
- 7) Раствор фенилантраниловой кислоты, 0,2 %-ный.
- 8) Раствор соли Мора концентрации $0,01$ моль/дм³ (3,92 г соли Мора растворяют в 80 мл раствора серной кислоты (1:4) и разбавляют водой до 1 л).

9) Раствор нитрата серебра, 0,5 %-ный.

10) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 20 %-ный.

11) Раствор хлорида натрия, 5 %-ный.

Ход работы

Навеску стали 0,5 г с массовой долей от 0,1 до 1 % или 0,2 г с массовой долей от 1 до 6,5 % ванадия помещают в коническую колбу вместимостью 250 - 300 мл, приливают 10 мл фосфорной кислоты, 40 мл серной кислоты (1:4) и умеренно нагревают содержимое колбы до растворения навески. Затем осторожно по каплям приливают азотную кислоту ($\rho = 1,4$ г/мл) до прекращения вспенивания раствора и избыток 2-3 мл. Полученный раствор продолжают нагревать до появления паров серной кислоты. Содержимое колбы охлаждают и растворяют соли в 100 мл воды при нагревании. Раствор охлаждают под струей холодной воды и по каплям прибавляют раствор перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 минут. Избыток перманганата калия восстанавливают 1-2 каплями раствора нитрита калия при перемешивании, сразу же прибавляют 2 г мочевины, перемешивают и приливают 60 мл серной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, прибавляют 5-6 мл раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски раствора в желто-зеленую (титруют один ванадий).

Массовую долю ванадия в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\omega_V = \frac{T_{c.M/V} \cdot V_{c.M} \cdot 100}{m},$$

где $T_{c.M/V}$ – титр раствора соли Мора по ванадию; $V_{c.M}$ – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, мл; m – навеска, г.

К оттитрованному раствору прибавляют 5 мл раствора нитрата серебра, нагревают до кипения, осторожно приливают 15...20 мл раствора персульфата аммония и кипятят несколько минут. Появление малиновой окраски марганцовой кислоты указывает на полноту окисления хрома. К кипящему раствору прибавляют 5 мл раствора хлорида натрия и кипятят до исчезновения розовой окраски раствора.

Раствор охлаждают под струей воды, прибавляют 6 капель фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую (титруют сумму ванадия и хрома).

Массовую долю хрома в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{Cr} = \frac{(V_{Cr+V} + V_V) \cdot T_{c.M./Cr} \cdot 100}{m},$$

где V_{Cr+V} – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование суммы ванадия и хрома, мл; V_V – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование одного ванадия, мл; $T_{c.M./Cr}$ – титр раствора соли Мора по хрому; m – навеска, г.

Титр раствора соли Мора находят, проводя параллельно с анализом неизвестного образца анализ стандартного образца с известной массовой долей ванадия и хрома. Титр находят по формулам

$$T_{c.M./V} = \frac{\omega(V)_{c.o} \cdot m}{100},$$

где $\omega(V)_{c.o}$ – массовая доля ванадия в стандартном образце, и

$$T_{c.M./Cr} = \frac{\omega(Cr)_{c.o} \cdot m}{(V_{Cr+V} + V_V) \cdot 100},$$

где $\omega(Cr)_{c.o}$ – массовая доля хрома в стандартном образце.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова особенность методов растворения сталей при определении в ней ванадия?
2. На чем основано раздельное определение ванадия и хрома из одной навески?
3. Каковы условия фотометрического определения ванадия при использовании в качестве реагента N-фенилбензогидроксоевой кислоты?
4. При каком значении pH проводится фотометрическое определение ванадия с ацетонгидразидом антраниловой кислоты?
5. Какова чувствительность фотометрических методов определения ванадия?

Лабораторная работа 8

Определение никеля в сталях фотометрическим методом с диметилглиоксимом

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения никеля в сталях.

Сущность метода. В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом коричневатокрасный растворимый в воде комплекс состава $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$. В качестве окислителя применяют персульфат аммония или бром. Для окрашенного комплекса $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ нм}$, молярный коэффициент погашения $1,5 \cdot 10^4$.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор соляной кислоты (1:1).
- 2) Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/мл}$).
- 3) Раствор калия-натрия виннокислого, 20 %-ный.
- 4) Раствор гидроксида натрия, 5 %-ный.
- 5) Свежеприготовленный раствор персульфата аммония, 10 %-ный.
- 6) Раствор диметилглиоксима, 1 %-ный в 5 %-ном растворе гидроксида натрия или калия.
- 7) Стандартный раствор никеля 0,02 мг/мл.

Ход работы

Навеску стали от 0,2 до 0,25 г, в зависимости от массовой доли никеля в образце, растворяют в 25 мл соляной кислоты (1:1) при умеренном нагревании до прекращения выделения пузырьков водорода. После растворения окисляют несколькими каплями азотной кислоты и раствор кипятят до удаления оксидов азота. Охлаждают под струей воды, переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают последовательно, все время перемешивая, 10 мл раствора калия-натрия виннокислого, 10 мл раствора гидроксида натрия, 5 мл персульфата аммония, 10 мл раствора диметилглиоксима, через 2-3 минуты разбавляют водой до метки, перемешивают и через 5-7 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 2, 3 или

5 см (в зависимости от интенсивности окраски) относительно раствора холостой пробы. Для приготовления холостой пробы берут такую же аликвотную часть раствора стали, вводят все реактивы, кроме диметилглиоксима (вместо него вводят 10 мл 5 %-ного раствора гидроксида натрия или калия).

Массовую долю никеля в исследуемом образце находят по градуировочному графику, для построения которого берут 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06 мг никеля и готовят окрашенные растворы, как указано выше.

Можно также определять массовую долю никеля методом сравнения, одновременно выполняя анализ исследуемого и стандартного образцов. В этом случае массовую долю никеля рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{иссл}} \cdot \omega(\text{Ni})_{\text{с.о.}}}{A_{\text{с.о.}}},$$

где $A_{\text{иссл}}$ и $A_{\text{с.о.}}$ – оптические плотности исследуемого и стандартного растворов соответственно; $\omega(\text{Ni})_{\text{с.о.}}$ – массовая доля никеля в стандартном образце.

Примечание. Окрашенные растворы можно готовить также в мерной колбе вместимостью 50 мл, но в этом случае вдвое уменьшить объемы аликвотной части и растворы всех реактивов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова особенность методов растворения сталей и сплавов при определении в них никеля?
2. На чем основано гравиметрическое определение никеля? Катионы каких металлов и почему влияют на результаты гравиметрического определения никеля? Каковы методы устранения их влияния?
3. Какой вариант гравиметрического окончания используется при определении никеля, когда его массовая доля в пробе не превышает 0,5 %?
4. В каком случае используется фотометрическое определение никеля диметилглиоксимным методом в присутствии окислителей?
5. Какой из фотометрических методов определения никеля (диметилглиоксимный метод в присутствии окислителя, диметилглиоксимный метод в отсутствие окислителей, α -фурилдиоксимный метод) наиболее чувствительный?

Лабораторная работа 9

Определение молибдена в сталях фотометрическим роданидным методом

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения молибдена в сталях.

Сущность метода. Фотометрическое определение молибдена основано на образовании пентавалентным молибденом с роданид-ионами окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса. Молибден (VI) восстанавливают до молибдена (V) хлоридом олова:



Определение молибдена можно проводить двумя вариантами: безэкстракционным роданидным методом и экстракционно-фотометрическим методом.

Необходимые реактивы:

- 1) Смесь азотной и серной кислот: 225 мл серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл), 350 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/мл) и 750 мл воды.
- 2) Смесь соляной и серной кислот: 450 мл серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл), 100 мл соляной кислоты ($\rho = 1,4$ г/мл) и 1450 мл воды.
- 3) Раствор роданида аммония или калия, 5 %-ный.
- 4) Свежеприготовленный раствор хлорида олова (II), 10 %-ный, в соляной кислоте (1:5).

Ход работы

Навеску стали 0,2 г растворяют в 10 мл смеси серной и азотной кислот при осторожном нагревании; после растворения навески раствор кипятят до удаления оксидов азота. Охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 10 - 15 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 15 мл смеси серной и соляной кислот, 5 мл раствора роданида, 10 мл раствора хлорида олова, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с сине-зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 2, 3 или 5 см (в зависимости от интенсивности окраски) относительно раствора сравнения. Для приготовления раствора сравнения

отбирают аликвотную часть раствора пробы, прибавляют все реактивы (кроме роданида) и разбавляют водой до метки. Массовую долю молибдена находят методом сравнения. Для этого одновременно ведут анализ неизвестного и стандартного образцов и вычисление проводят по формуле

$$\omega_{\text{Mo}} = \frac{A_{\text{иссл}} \cdot \omega(\text{Mo})_{\text{с.о.}}}{A_{\text{с.о.}}},$$

где $A_{\text{иссл}}$ и $A_{\text{с.о.}}$ – оптические плотности исследуемого и стандартного растворов соответственно; $\omega(\text{Mo})_{\text{с.о.}}$ – массовая доля молибдена в стандартном образце.

Вопросы для самоконтроля

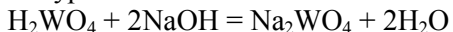
1. Каковы особенности растворения сталей и сплавов, содержащих молибден?
2. Какой титрант и почему используется при оксидиметрическом определении молибдена в сталях и сплавах?
3. Каковы особенности комплексонометрического определения молибдена?
4. В каких случаях используется безэкстракционный роданидный метод определения молибдена? Каковы его достоинства и недостатки?
5. Какой из фотометрических методов (экстракционно-фотометрический, безэкстракционный роданидный и дитиоловый) наиболее чувствителен?

Лабораторная работа 10 **Титриметрический метод определения** **вольфрама в сталях**

Цель работы: ознакомиться с методикой титриметрического определения вольфрама в сталях.

Сущность метода. Метод основан на выделении осадка вольфрамовой кислоты, растворении осадка в отмеренном объеме титрованного раствора гидроксида натрия и оттитровывании избытка гидроксида натрия раствором азотной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

Взаимодействие вольфрамовой кислоты с гидроксидом натрия протекает по уравнению



Некоторые количества примесей железа, хрома, молибдена, ванадия и других, загрязняющих осадок вольфрамовой кислоты, не сказываются на точности результатов, так как титр раствора гидроксида натрия по вольфраму устанавливают в тех же условиях по стандартному образцу с близким содержанием вольфрама и других элементов.

Необходимые реактивы:

- 1) Растворы соляной кислоты (1:1 и 1:19).
- 2) Растворы азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/мл) концентрации 0,05 моль/дм³.
- 3) Раствор гидроксида натрия концентрации 0,05 моль/дм³.
- 4) Нейтральный раствор нитрата натрия, 4 %-ный.
- 5) Этанольный раствор фенолфталеина, 0,1 %-ный.

Ход работы

2 г стали помещают в стакан вместимостью 500 мл и растворяют в 40 мл соляной кислоты (1:1) при умеренном нагревании. По растворении навески прибавляют по каплям азотную кислоту ($\rho = 1,4$ г/мл) до прекращения вспенивания жидкости, затем избыток 2 мл и оставляют стакан на плитке на 30 - 40 минут. Вольфрамовая кислота при этом выделяется в виде желтого осадка. При наличии зеленого оттенка, вызываемого присутствием низших окислов вольфрама, добавляют еще 1-1,5 мл азотной кислоты и продолжают нагревать стакан на плитке. Охлажденный раствор фильтруют через фильтр средней плотности, покрытый кашицей из фильтробумажной массы. Осадок промывают соляной кислотой (1:19), а затем раствором нитрата натрия до нейтральной реакции. Стакан, в котором производили выделение осадка вольфрамовой кислоты, также промывают раствором нитрата натрия. Промытый осадок вольфрамовой кислоты вместе с фильтратом переносят в тот же стакан, в котором растворяли сталь, приливают 30 мл холодной, предварительно прокипяченной воды, и разрывают фильтр при помощи стеклянной палочки на мелкие кусочки. После этого приливают титрованный раствор гидроксида натрия до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты и еще избыток 5...10 мл. Затем к

раствору прибавляют 3 капли фенолфталеина и оттитровывают избыток гидроксида натрия азотной кислотой до исчезновения красной окраски раствора. Массовую долю вольфрама в исследуемом образце определяют по формуле

$$\omega_W = \frac{(V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HNO}_3} \cdot K) \cdot T_{\text{NaOH}/W} \cdot 100}{m},$$

где V_{NaOH} – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на растворение осадка вольфрамовой кислоты, мл; V_{HNO_3} – объем раствора азотной кислоты, пошедший на титрование избытка гидроксида натрия, мл; K – соотношение между концентрациями растворов гидроксида натрия и азотной кислоты; $T_{\text{NaOH}/W}$ – титр раствора гидроксида натрия по вольфраму; m – навеска, г.

Для нахождения коэффициента K оттитровывают 20 мл раствора гидроксида натрия концентрации 0,05 моль/дм³ раствором азотной кислоты концентрации 0,05 моль/дм³:

$$K = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HNO}_3}}.$$

Одновременно с анализом исследуемого образца ведут анализ стандартного образца вольфрама. Титр раствора гидроксида натрия по вольфраму вычисляют по формуле

$$T_{\text{NaOH}/W} = \frac{\omega(W)_{\text{с.о.}} \cdot m}{(V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HNO}_3} \cdot K) \cdot 100},$$

где $\omega(W)_{\text{с.о.}}$ – массовая доля вольфрама в стандартном образце; V_{NaOH} и V_{HNO_3} – объемы растворов гидроксида натрия и азотной кислоты, мл, затраченные на титрование стандартного образца.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности методов растворения сталей и сплавов, содержащих вольфрам?
2. В каком случае применяется гравиметрическое определение вольфрама? Какие элементы мешают его определению? Какие способы устранения кремния и алюминия используются при гравиметрическом определении металла?

3. Каковы особенности кислотно-основного определения вольфрама? Перечислите достоинства и недостатки метода.

4. Какова чувствительность дитиолового метода определения вольфрама?

5. Каковы условия роданидного метода определения вольфрама? Сравните по чувствительности дитиоловый и роданидный методы определения вольфрама.

Лабораторная работа 11

Фотометрическое определение фосфора в сталях

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения фосфора в сталях.

Сущность метода. Ионы PO_4^{3-} в присутствии избытка молибдата в кислой среде образуют фосформолибденовую гетерополиоксисульфатную кислоту. Комплекс окрашен в слабо-желтый цвет. Эту гетерополиоксисульфатную кислоту используют для определения фосфатов в относительно больших количествах. В ацетонно-водной среде интенсивность желтой окраски фосформолибденовой кислоты значительно возрастает.

Восстановлением фосформолибденовой гетерополиоксисульфатной кислоты получают фосформолибденовую синь, обладающую интенсивной окраской. Восстановление проводят в мягких условиях для того, чтобы исключить восстановление содержащихся в растворе свободных ионов молибдата. Для восстановления применяют гидразин, SnCl_2 , аскорбиновую кислоту, сульфид натрия и другие восстановители. Для получения фосформолибденовой сини рекомендуется применять сложный реагент, содержащий молибдат аммония, сульфат гидразина и H_2SO_4 .

Восстановление проводят в водных растворах (в среде серной кислоты концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3$) или в среде органического растворителя после экстракции. Интенсивность окраски β -формы в значительной мере зависит от среды, от реагента, применяемого для восстановления, и от кислотности водной фазы. Для окрашенного соединения $\lambda_{\text{max}} = 780 \text{ нм}$, $\varepsilon = 2,5 \cdot 10^4$.

Максимум поглощения раствора β -формы при переходе от водных растворов к органическим несколько сдвигается в сторону

более коротких длин волн. Определению мешают: As (V) – восстанавливают до As (III) сульфидом или тиомочевинной; V (V) – восстанавливают солью Мора до V (VI); Nb, Ta, Ti, Zn, Sn – связывают в тарtratные или цитратные комплексы.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Раствор перманганата калия, 4 %-ный.
- 3) Раствор сульфита натрия, 20 %-ный.
- 4) Раствор гидроксида аммония (1:1).
- 5) Раствор соляной кислоты (1:1).
- 6) Раствор молибдата аммония, 5 %-ный.

Ход работы

Навеску стали (чугуна) 1 г растворяют в конической колбе вместимостью 250 мл в 20 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании. Приливают 5 мл раствора перманганата калия и кипятят до выпадения бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$. К горячему раствору приливают из бюретки раствор сульфита натрия до растворения осадка (примерно 2 мл) и кипятят прозрачный раствор до полного удаления окислов азота.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 10 мл воды и нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до образования слабой мути. Эту муть осторожно растворяют в соляной кислоте (1:1), приливая кислоту из бюретки, и добавляют 2 мл избытка. Из другой бюретки приливают 6 мл сульфита натрия, нагревают раствор до кипения и кипятят до полного восстановления железа (раствор становится светло-желтым). Колбу с раствором охлаждают проточной водой до комнатной температуры, добавляют 6 мл соляной кислоты (1:1) и при слабом взбалтывании прибавляют по каплям 4 мл раствора молибдата аммония. Окраска развивается в течение одной минуты.

Окрашенный в синий цвет раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Одновременно готовят окрашенный раствор стандартного образца. Оптическую плотность обоих растворов измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром в кювете

с толщиной слоя 2 или 3 см относительно воды. Массовую долю фосфора в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_p = \frac{\omega(P)_{c.o} \cdot A_{иссл}}{A_{c.o}},$$

где $\omega(P)_{c.o}$ – массовая доля фосфора в стандартном образце, %; $A_{иссл}$ и $A_{c.o}$ – оптические плотности растворов исследуемого и стандартного соответственно.

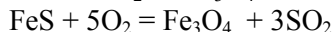
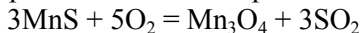
Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности методов растворения сталей, содержащих фосфор?
2. В каких случаях используют кислотно-основное определение фосфора в сталях и сплавах?
3. Какова чувствительность фотометрического определения фосфора в виде фосфорномолибденовой кислоты?
4. Какие элементы мешают фотометрическому определению фосфора в виде гетерополиокислоты? Какие методы устранения их влияния применяют в практике?
5. Какой из фотометрических методов определения фосфора (фосфорномолибденовый или фосфорнованадиевомолибденовый) наиболее чувствительный?

Лабораторная работа 12 **Объемный метод определения серы**

Цель работы: ознакомиться с объемным методом определения серы в сталях и чугунах.

Сущность метод. Метод основан на сжигании навески металла в струе кислорода при 1250 – 1350 °С. При этом по реакциям

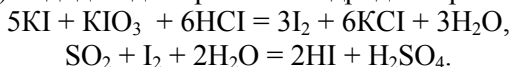


образуется сернистый газ, поглощаемый водой: $H_2O + SO_2 = H_2SO_3$; сера сгорает с образованием сернистого ангидрида SO_2 , который поглощается водой (один объем воды поглощает примерно 40 объемов сернистого газа).

При низких температурах сжигания и наличии в трубке большого количества окислов железа сера может окисляться до

серного ангидрида $6\text{FeS} + 13\text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_3$, дающего с водой серную кислоту $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$.

Часть серного ангидрида может поглощаться окислами железа в трубке для сжигания, что обусловит получение заниженных результатов определения. Сернистый ангидрид титруется (окисляется) иодидом до серного ангидрида по реакциям



Метод определения серы сжиганием в струе кислорода требует ряда мер, обеспечивающих его надежность.

Необходимые реактивы:

- 1) Схема установки определения серы методом сжигания.
- 2) Концентрированная серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл).
- 3) Раствор иодноватокислого калия концентрации $0,0002$ моль/дм³.
- 4) Раствор иодида калия концентрации $0,001$ моль/дм³.
- 5) Раствор крахмала, $0,05\%$ -ный.

Подготовка прибора

Все части аппарата после осушительных склянок должны быть хорошо просушены пропусканием тока сухого кислорода через нагретую до рабочей температуры фарфоровую трубку.

Фарфоровую трубку вставляют в печь, разогревают до $1300 - 1350$ °С и, закрыв с обоих концов резиновыми пробками газопроводящей системы, проверяют герметичность аппарата. При закрытом кране, служащем для выпуска газа из трубки в поглотительный сосуд, в осушительных склянках не должны появляться пузырьки кислорода.

Проверив систему на герметичность, пропускают через трубку для сжигания ток кислорода в поглотительный сосуд, куда налито 100 мл крахмальной воды с несколькими каплями титрованного раствора иодноватокислого калия. Обычно через несколько секунд окраска раствора исчезает, тогда добавляют в поглотительный сосуд еще несколько капель иодноватокислого калия и продолжают пропускать кислород и титровать этим раствором до тех пор, пока синяя окраска не перестанет обесцвечиваться, что указывает на полное выгорание из трубки веществ, окисляющихся иодом, и на готовность аппарата к выполнению определения.

Ход работы

Навеску 0,50 г стружки или порошка помещают в фарфоровую лодочку, прокаленную в атмосфере кислорода при рабочей температуре, и добавляют 0,50...1,00 г медной стружки, не содержащей серы.

Лодочку с навеской продвигают крючком в наиболее разогретую зону фарфоровой трубки и немедленно закрывают трубку пробкой с краном, подводящим кислород в печь, тотчас же открывают кран и выжидают начала горения навески, что заметно по появлению пузырьков кислорода в осушительных склянках. Сразу после этого открывают кран, отводящий газ в поглотительный сосуд, и пропускают струю кислорода с такой скоростью, что жидкость в поглотительном сосуде несколько приподнимается и кажется кипящей.

Отводящая трубка должна быть погружена в поглотительный сосуд настолько, чтобы доходить до самого его дна.

Когда поступающий из печи газ начнет обесцвечивать иодкрахмальный раствор в поглотительном сосуде, начинают понемногу приливать из бюретки титрованный раствор иодноватокислого калия с такой же скоростью, с какой обесцвечивается окраска, т.е. так, чтобы синяя окраска раствора не исчезала. Прибавление титрованного раствора иодноватокислого калия замедляют с замедлением исчезновения синей окраски иодкрахмального раствора.

Когда окраска жидкости станет постоянной (больше не обесцвечивается), для контроля, как полноты сгорания навески, так и удаления сернистого газа из трубки для сжигания, пропускают кислород еще около одной минуты и, если жидкость не обесцвечивается, прекращают сжигание – закрывают газоподводящий кран.

Массовую долю серы в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\omega_S = T_{\text{KIO}_3/\text{S}} \cdot V_{\text{KIO}_3},$$

где $T_{\text{KIO}_3/\text{S}}$ – титр раствора иодноватокислого калия по сере при навеске 0,50 г, установленный по стандартному образцу стали; V_{KIO_3} – объем раствора иодноватокислого калия, израсходованного на титрование, с учетом постановки холостого опыта, мл.

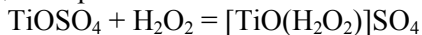
Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности методов растворения сталей, содержащих серу?
2. Перечислите основные условия выполнения газообъемного определения серы.
3. Какая температура должна быть в печи для определения серы газообъемным методом в углеродистых, низколегированных и высоколегированных сталях и чугунах?
4. В каком случае и почему при окончании газообъемного метода в качестве титранта используется иод?
5. В каком случае и почему при окончании газообъемного метода в качестве титранта используется гидроксид натрия?

Лабораторная работа 13 **Дифференциальное фотометрическое** **определение титана в ферротитане**

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения титана в сталях.

Сущность метода. Метод основан на образовании титаном окрашенного в желтый цвет комплекса с перекисью водорода состава 1:1 с $\lambda_{\max} = 410$ нм и $\varepsilon = 750$. По А.К. Бабко реакция протекает следующим образом:



Ион TiO^{2+} легко гидролизует, поэтому растворы титана должны быть кислыми. Кислотность достигается прибавлением соляной или серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³. Титан плохо растворяется, поэтому титан сплавляют с серной кислотой. Кислотность мало меняет окраску комплекса. При использовании соляной кислоты в качестве растворителя окраска комплекса больше на 5-10 %, чем в серной кислоте. Вследствие того, что фосфорная кислота несколько ослабляет окраску комплекса и смещает максимум поглощения, в исследуемые и стандартные растворы нужно вводить одинаковое количество фосфорной кислоты.

В условиях определения титана окрашенные комплексы с перекисью водорода образуют также следующие металлы: V (V) – коричнево-красного цвета, Mo (VI) и W (VI) – желтого цвета,

Cr (VI) – фиолетового цвета. Соединение хрома (VI) с перекисью водорода можно разрушить кипячением в течение 3 - 5 минут. Вольфрам только при больших концентрациях дает заметную желтую окраску, окраска 1 мг W (VI) эквивалентна окраске 0,05-0,10 мг титана. Таким образом, в большинстве случаев влиянием вольфрама можно пренебречь. При 25 мг молибден (VI) дает такую же окраску, что и 1 мг титана. Наиболее серьезные помехи оказывает ванадий. При одинаковых количествах металлов при 410 нм окраска комплекса ванадия приблизительно в четыре раза слабее окраски комплекса титана. В присутствии ванадия определять титан пероксидным методом нельзя.

Из анионов определению мешают: ацетат-ион, фторид-ион (образует с титаном устойчивый комплекс, поэтому при небольших количествах фторид-иона окраска комплекса уменьшается, а при высоких концентрациях фторид-иона исчезает), фосфат-ион.

Окраска комплекса титана с перекисью водорода устойчива во времени, не меняется в течение нескольких дней.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор серной кислоты (1:3 и 1:19).
- 2) Концентрированная азотная кислота ($\rho=1,4$ г/мл) или смесь кислот: 15 мл HCl ($\rho=1,19$ г/мл) и 5 мл HNO₃ ($\rho=1,4$ г/мл).
- 3) Раствор фосфорной кислоты (1:3).
- 4) Раствор перекиси водорода, 3 %-ный.

Ход работы

0,05 г ферротитана растворяют в 25 мл серной кислоты (1:3), окисляют титан, прибавляя азотную кислоту до прекращения вспенивания жидкости, кипятя до удаления оксидов азота, охлаждают, разбавляют в мерной колбе вместимостью 50 мл серной кислотой (1:19) до метки и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 5...15 мл приготовленного раствора, прибавляют 5 мл фосфорной кислоты, 5 мл перекиси водорода, разбавляют водой до метки серной кислотой (1:19) и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или фотоколориметре при 400 нм в кювете с толщиной слоя 3 см относительно окрашенного раствора титана с содержанием 2,5 мг, приготовленного так же.

Массовую долю титана в исследуемом образце находят по градуировочному графику. Для построения графика берут 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 и 4,5 мг титана, готовят окрашенные растворы и измеряют оптические плотности относительно раствора, содержащего 2,5 мг титана. При вычерчивании градуировочного графика в начале координат по оси абсцисс ставят 2,5 мг, а по оси ординат нуль.

Массовую долю титана в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Ti}} = \frac{m_{\text{Ti}} \cdot 100 \cdot V_{\text{общ}}}{m \cdot 1000 \cdot V_{\text{а.ч}}} = \frac{m_{\text{Ti}} \cdot V_{\text{общ}}}{10 \cdot m \cdot V_{\text{а.ч}}},$$

где m_{Ti} – масса титана найденная по графику, мг; m – навеска, г; $V_{\text{общ}}$ – общий объем раствора, мл; $V_{\text{а.ч}}$ – объем аликвотной части, мл.

Лабораторная работа 14

Фотометрическое определение титана в сталях с диантипирилметаном

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения титана в сталях.

Сущность метода. Метод основан на образовании титаном в кислой среде комплекса с диантипирилметаном желтого цвета состава 1:1, с $\lambda_{\text{max}} = 390$ нм и $\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$. Изменение кислотности раствора в пределах 0,5...4,0 моль/дм³ по соляной кислоте не влияет на оптическую плотность. При малых концентрациях диантипирилметана окраска развивается медленно. Так, при концентрации 0,5 % окраска развивается 30 минут, а при концентрации 1 % через 5 минут.

Метод определения титана с диантипирилметаном высокоизбирательный: при использовании аскорбиновой кислоты для восстановления Fe (III) и V (V) до Fe (II) и V (IV) определению титана не мешает ни один элемент.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл; 1:1).
- 2) Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл).
- 3) Раствор серной кислоты (1:1).

4) Свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный.

5) Раствор диантипирилметана, 5 %-ный в растворе соляной кислоты концентрации 1,0 моль/дм³.

6) Стандартный раствор титана, содержащий 1 мг Ti в 1 мл.

Ход работы

0,1 г стали растворяют при нагревании в конической колбе вместимостью 250 мл в 15 мл HCl и 5 мл HNO₃. После растворения добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения приливают 25 мл соляной кислоты (1:1), раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Для определения титана отбирают аликвотную часть от 5 мл до 25 мл (в зависимости от массовой доли титана) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл соляной кислоты (1:1), 5 мл раствора диантипирилметана, разбавляют до метки водой и перемешивают. Одновременно готовят холостую пробу, для чего берут такую же аликвотную часть раствора стали и прибавляют все реактивы, кроме диантипирилметана.

Через 30 минут измеряют оптические плотности исследуемого раствора и холостой пробы на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 2 или 3 см по отношению к воде. Из оптической плотности анализируемого раствора вычитают оптическую плотность холостой пробы. Массовую долю титана в образце рассчитывают по градуировочному графику или методу стандартов.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 0,02, 0,04, 0,06 и 0,08 мг титана и готовят окрашенные растворы, как указано выше.

Массовую долю титана в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Ti}} = \frac{m_{\text{Ti}} \cdot 100 \cdot V_{\text{общ}}}{m \cdot 1000 \cdot V_{\text{а.ч}}} = \frac{m_{\text{Ti}} \cdot V_{\text{общ}}}{10 \cdot m \cdot V_{\text{а.ч}}},$$

где m_{Ti} – масса титана, найденная по графику, мг; m – навеска, г; $V_{\text{общ}}$ – общий объем раствора, мл; $V_{\text{а.ч}}$ – объем аликвотной части, мл.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности методов растворения сталей, содержащих титан? Какие продукты при этом образуются?
2. Какое соединение выступает в качестве восстановителя при оксидиметрическом определении титана в сталях и сплавах? Какие этапы восстановления должен пройти раствор, содержащий титан, для его полного перехода в трехвалентное состояние?
3. Наличие какого соединения приводит к увеличению устойчивости комплексного соединения титана с ЭДТА? Какими методами можно устранить влияние циркония и железа при комплексонометрическом определении титана?
4. Какова чувствительность дифференциального фотометрического определения титана? Какие элементы мешают определению титана данной методикой? Перечислите методы устранения их влияния.
5. Какой из фотометрических методов определения титана в сталях и сплавах наиболее чувствителен: пероксидный, диантипирилметановый или хромотроповый?

Лабораторная работа 15

Фотометрическое определение меди в алюминиевых сплавах с бицинхониновой кислотой

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения меди в сталях.

Суцность метода. Метод основан на образовании одновалентной медью с 2,2-бицинхониновой кислотой окрашенного в красно-фиолетовый цвет комплекса состава 1:1, с $\lambda_{\max} = 540$ нм и $\varepsilon = 7,25 \cdot 10^3$. Реактив в видимой части спектра не поглощает. Окрашенный комплекс образуется в пределах pH 4...12, определение лучше проводить при pH $\approx$ 6. Среду можно создавать ацетатным буферным раствором.

В оптимальных для определения меди условиях (pH $\approx$ 6) некоторые элементы (титан, железо, алюминий и другие) могут выпасть в осадок вследствие гидролиза. Для удержания их в растворе вводят тартраты. Медь (II) до одновалентного состояния восстанавливают аскорбиновой кислотой или гидроксиламином. Окраска комплекса устойчива во времени, не меняется в течение нескольких суток.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор соляной кислоты (1:1).
- 2) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 3) Раствор серной кислоты (1:1).
- 4) Раствор гидроксилamina солянокислого, 10 %-ный.
- 5) Раствор тартрата аммония, 10 %-ный.
- 6) Раствор бицинхониновокислого калия, 1,0 %-ный.
- 7) Ацетатный буферный раствор с pH 6.

Ход работы

Навеску сплава 0,1 г растворяют в 10 мл соляной кислоты (1:1). После прекращения реакции добавляют 1 - 2 мл азотной кислоты и нагревают до полного растворения образца. Прибавляют 3 мл серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют в мерной колбе на 100 мл. Берут 5 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 15 мл раствора гидроксилamina, 10 мл раствора лимоннокислого аммония и нейтрализуют аммиаком до pH 5...8. Затем добавляют 1 мл раствора бицинхониновокислого калия, 5 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 3 или 5 см относительно раствора холостой пробы. Массовую долю меди в исследуемом образце находят по градуировочному графику, для построения которого берут 0,01, 0,022, 0,03, 0,04 мг меди и готовят окрашенные растворы, как указано выше.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности растворения сталей и сплавов, содержащих медь?
2. При каком значении pH проводят иодометрическое определение меди? Что лежит в основе выбора оптимального значения pH?
3. Какие индикаторы используются при комплексонометрическом определении меди в кислой среде?
4. Какова чувствительность фотометрического определения меди диэтилдитиокарбаматным методом? Какие элементы мешают определению меди и каковы методы устранения их влияния?

5. Какова чувствительность фотометрического определения меди бидинхониновым методом? При каком значении pH проводят данный анализ? Какие элементы мешают определению меди? Каковы методы устранения влияния элементов, мешающих фотометрическому определению меди?

Лабораторная работа 16

Фотометрическое определение кремния в сталях

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения кремния в сталях.

Сущность метода. Метод основан на реакции ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 с молибденовой кислотой с образованием α -формы гетерополиокислоты желтого цвета и восстановлении ее до окрашенной в синий цвет β -формы. Гетерополиокислота образуется в слабокислой среде, оптимальная кислотность которой меньше $0,16 \text{ моль/дм}^3$. β -форму необходимо получать в растворах с высокой кислотностью. β -форму гетерополиокислоты получают восстановлением α -формы восстановителями FeSO_4 или SnCl_2 .

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 590 нм и толщине слоя 2 или 3 см.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:3).
- 2) Раствор молибдата аммония, 5 %-ный.
- 3) Раствор серной кислоты (1:3).
- 4) Раствор соли Мора концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$; 40 г соли Мора растворяют в 1 л воды, содержащей 100 мл серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/мл}$).

Ход работы

Навеску стали 0,1 г помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 10-15 мл азотной кислоты (1:3) и растворяют при нагревании до 80 - 85 °С на водяной бане или на теплой (не на горячей) плитке.

Операцию растворения навески надо проводить очень осторожно, т.к. комплексное соединение с молибденовой кислотой дает только растворенная кремниевая кислота, а при слишком сильном нагревании или упаривании раствора часть кремниевой

кислоты может перейти в осадок и не войти в реакцию образования окрашенного соединения.

По окончании растворения раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть 10 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора молибдата аммония и перемешивают 2 минуты до образования желтого кремнемолибденового комплекса. Затем добавляют 10 мл серной кислоты (1:3), разбавляют до метки раствором соли Мора и перемешивают.

Так же готовят раствор стандартного образца. Через 10 - 15 минут измеряют оптическую плотность обоих растворов на фотокolorиметре с красным светофильтром в кювете с толщиной слоя 2 или 3 см относительно воды. Если на приборе несколько красных светофильтров, то выбирают тот, с которым оптическая плотность получается больше.

Массовую долю кремния в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Si}} = \frac{\omega(\text{Si})_{\text{с.о.}} \cdot A_{\text{и.о.}}}{A_{\text{с.о.}}},$$

где $\omega(\text{Si})_{\text{с.о.}}$ – массовая доля кремния в стандартном образце, %;
 $A_{\text{и.о.}}$ – оптическая плотность раствора исследуемого образца;
 $A_{\text{с.о.}}$ – оптическая плотность раствора стандартного образца.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности растворения сталей и сплавов, содержащих кремний?
2. Какие разновидности гравиметрического определения кремния существуют? Какие элементы мешают определению кремния и каковы методы устранения их влияния?
3. Какие методы пробоподготовки используются при солянокислотном варианте гравиметрического определения кремния?
4. Какой вариант гравиметрического определения кремния используется в случае присутствия в сталях и сплавах хрома?
5. Какова чувствительность фотометрического определения кремния в сталях и сплавах? В какой среде образуется гетерополикислота? Какие восстановители используются для получения β -формы гетерополикислоты?

Лабораторная работа 17

Комплексонометрическое определение железа в ферромарганце

Цель работы: ознакомиться с методикой титриметрического определения железа в ферромарганце.

Сущность метода. Метод основан на титровании железа (III) раствором ЭДТА при $\text{pH} \approx 2$ в присутствии индикатора сульфосалициловой кислоты.

Ион Fe^{3+} с ЭДТА образует очень устойчивый комплекс с $\lg \beta = 25,1$. Это позволяет проводить определение железа при низких значениях pH, где двухвалентные и некоторые трехвалентные металлы с ЭДТА не реагируют. В данной работе определению железа не мешают марганец и алюминий, которые могут одновременно с железом присутствовать в ферромарганце. Несмотря на высокую устойчивость, комплекс железа (III) с ЭДТА при комнатной температуре образуется медленно, необходимо для ускорения реакции нагревание до 60 - 70 °С. Сильно нагревать нельзя, так как растворы могут помутнеть из-за гидролиза. Необходимую среду (pH 1...2) создают добавлением гликокола в твердом виде на кончике шпателя. В качестве индикатора применяют сульфосалициловую кислоту. С железом (III) индикатор образует окрашенный комплекс малинового цвета. После связывания всего железа в комплекс с ЭДТА комплекс железа (III) с индикатором разрушается, в конечной точке титрования раствор приобретает лимонно-желтую окраску комплекса железа (III) с ЭДТА.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Ацетат натрия или гликокол.
- 3) Раствор сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, 2 %-ный.
- 4) Раствор ЭДТА концентрации 0,05 моль/дм³.

Ход работы

1 г ферромарганца растворяют в 15 - 20 мл азотной кислоты. Нагревают до полного растворения и выпаривают для удаления избытка кислоты до очень маленького объема (1 - 2 мл), вводят

около 10 мл воды и нагревают до растворения солей. К полученному раствору прибавляют гликокол (если нет гликокола, то ацетат натрия) до pH = 2, приливают 50 - 60 мл нагретой до кипения воды и горячий раствор титруют раствором ЭДТА молярной концентрации 0,05 моль/дм³ до изменения малиновой окраски в лимонно-желтую (без оранжевого оттенка).

Массовую долю железа в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{V_{\text{ЭДТА}} \cdot 0,002793 \cdot 100}{m},$$

где $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, мл; 0,002793 – титр 0,05 моль/дм³ раствора ЭДТА по железу; m – навеска ферромарганца, г.

Лабораторная работа 18

Фотометрическое определение железа в алюминиевых сплавах с о-фенантролином

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического определения железа в цветных сплавах.

Сущность метода. Метод основан на образовании железом (II) окрашенного в красный цвет комплекса с о-фенантролином состава Fe:R=1:3, с $\lambda_{\text{max}} = 522$ нм и $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$. Окрашенный комплекс образуется только двухвалентным железом, но не трехвалентным. Поэтому железо (III) предварительно восстанавливают до железа (II) гидроксиламином.

Окрашенный комплекс образуется при pH раствора от 2 до 9, но лучше всего проводить определение при pH $\approx$ 5; среду создают ацетатным буферным раствором. Окраска комплекса железа с о-фенантролином развивается не сразу, обычно оптическую плотность раствора измеряют через 30 минут после приготовления окрашенного раствора. После этого обычно окраска очень устойчива во времени.

Другие элементы с о-фенантролином окрашенных комплексов не образуют. Но ряд элементов – серебро, цинк, медь, кадмий, ртуть, висмут – образует с реагентом малорастворимые бесцветные комплексы и уменьшает интенсивность окраски вследствие связывания

части реагента. При малом содержании этих элементов их влияние можно устранить добавлением большого избытка реагента. При большом содержании перечисленных элементов метод определения железа с о-фенантролином непригоден.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор соляной кислоты (1:1).
- 2) Раствор ацетата натрия концентрации 6,0 моль/дм³.
- 3) Свежеприготовленный раствор гидроксиламина солянокислого, 10 %-ный.
- 4) Раствор о-фенантролина, 0,25 %-ный.
- 5) Стандартный раствор железа (1 мг/мл). Перед работой из этого раствора готовят рабочий раствор с титром 0,05 мгFe/мл.

Ход работы

Навеску сплава 0,2 г растворяют в 10 мл соляной кислоты, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл. Промыв фильтр 5 - 6 раз горячей водой, отбрасывают его; после охлаждения раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. Отбирают 10 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 3 мл раствора гидроксиламина и раствора ацетата натрия до pH = 5, вводят 5 мл раствора о-фенантролина, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 3 см относительно раствора холостой пробы, который готовят так же, как и анализируемый раствор. Массовую долю железа в исследуемом образце находят по градуировочному графику, для построения которого берут 0,02, 0,04, 0,06 и 0,08 мг железа и готовят окрашенные растворы, как указано выше.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности растворения сталей и сплавов при определении в них железа?
2. В какой среде перманганат калия используют в качестве титранта при оксидиметрическом определении железа? Каковы особенности комплексонометрического определения железа?
3. При каком значении pH проводят комплексонометрическое определение железа? Какой индикатор используют при комплексонометрическом определении железа?

4. Каковы условия фотометрического определения железа роданидным методом? Какова чувствительность метода? Какие элементы мешают определению? Каковы методы устранения их влияния на результаты определения железа?

5. Какой из перечисленных фотометрических методов определения железа (роданидный, сульфосалицилатный, о-фенантролиновый и β -фенантролиновый) наиболее чувствителен?

Лабораторная работа 19

Комплексонометрическое определение алюминия в цинковых сплавах

Цель работы: ознакомиться с методикой титриметрического определения алюминия в сталях и сплавах, методом вытеснительного титрования.

Сущность метода. Цинк, алюминий и другие компоненты сплавов взаимодействуют с ЭДТА, избыток ЭДТА оттитровывают раствором хлорида цинка (или сульфата цинка) в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Оттитрованный раствор обрабатывают фторидом; при этом разрушается комплексопат алюминия и освобождается ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству алюминия. Снова титруют раствором соли цинка; объем титранта в этом титровании эквивалентен содержанию алюминия.

Необходимые реактивы:

- 1) Раствор азотной кислоты (1:1).
- 2) Раствор ЭДТА концентрации 0,05 моль/дм³.
- 3) Ацетатный буферный раствор с pH 5,5.
- 4) Раствор ксиленолового оранжевого, 0,1 %-ный.
- 5) Раствор фторида аммония, 4%-ный.
- 6) Раствор гидроксида аммония (1:5).
- 7) Раствор хлорида или сульфата цинка концентрации 0,05 моль/дм³.

Ход работы

0,1 г сплава помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают водой и растворяют в 2 мл азотной кислоты (1:1). Кипятят несколько минут для удаления избытка азотной кислоты. Добавляют 40 мл раствора ЭДТА; нейтрализуют гидроксидом аммония до pH = 4, добавляют 5 мл ацетатного бу-

ферного раствора, нагревают до кипения и кипятят 3 минуты. Охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, прибавляют 0,5 мл раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором соли цинка до красной окраски. Добавляют 10 мл раствора фторида аммония, нагревают до кипения и кипятят 3 минуты. После охлаждения в проточной воде снова титруют раствором соли цинка до красной окраски.

Массовую долю алюминия в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{V_{\text{ZnCl}_2} \cdot C_{\text{ZnCl}_2} \cdot \frac{26,98}{1000} \cdot 100}{m} = \frac{V_{\text{ZnCl}_2} \cdot C_{\text{ZnCl}_2} \cdot 26,98}{m},$$

где V_{ZnCl_2} – объем титранта во втором титровании (после обработки фторидом), мл; C_{ZnCl_2} – молярная концентрация раствора ZnCl_2 , моль/дм³ (для нахождения C_{ZnCl_2} оттитровывают 10 мл раствора ЭДТА раствором ZnCl_2 при pH = 5,5 в присутствии ксиленолового оранжевого); 26,98 – атомная масса алюминия, г/моль; m – навеска, г.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности растворения цветных сплавов при определении в них алюминия?
2. При каком значении pH наблюдается полнота осаждения гидроксида алюминия?
3. Какова чувствительность фотометрического определения алюминия с применением в качестве реагента эриохромцианина R? Каково оптимальное значение pH для определения алюминия данным методом? Какие элементы мешают определению?
4. Какова чувствительность фотометрического определения алюминия с применением в качестве реагента алюминона? Какие элементы мешают определению и каковы методы устранения их влияния?
5. Какова чувствительность фотометрического определения алюминия с применением в качестве реагента хромазуrola S? При каком значении pH образуется комплексное соединение состава 1:3? Какие элементы мешают определению и каковы методы устранения их влияния?

Задачи для самостоятельной работы

1. При определении марганца в стали по методу трех эталонов на микрофотометре было измерено почернение линий гомологической пары: $\lambda_{\text{Fe}} = 293,690$ нм, $\lambda_{\text{Mn}} = 293,306$ нм. Определить массовую долю, %, марганца в стали по следующим данным:

Вариант	Параметр	Эталон			Исследуемый образец
		1	2	3	
1	$\omega_{\text{Mn}}, \%$	0,33	0,89	3,03	?
	S_{Fe}	1,33	1,24	1,14	1,08
	S_{Mn}	0,95	1,06	1,20	0,96
2	$\omega_{\text{Mn}}, \%$	0,10	0,38	1,90	?
	S_{Fe}	0,98	0,94	0,99	0,75
	S	0,71	0,90	1,24	0,61
3	$\omega_{\text{Mn}}, \%$	0,05	0,21	0,30	?
	S_{Fe}	0,72	0,74	0,78	0,73
	S_{Mn}	0,53	0,90	1,03	0,91

2. При определении марганца в бронзе для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{\text{Mn}}^0 = 1,77$ % соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{\text{Mn}} = 0,83$ % соответствовала $\Delta S_1 = -0,54$. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, марганца в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,33$.

3. Определить массовую долю вольфрама в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{\text{W}}, \%$	0,870	1,37	2,19	?
S_{W}	0,388	0,634	0,774	0,786
S_{Fe}	0,462	0,464	0,424	0,452

4. Определить массовую долю хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,93	1,97	2,34	?
ΔS	0,23	0,60	0,71	0,44

5. Определить массовую долю марганца в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Mn}, \%$	1,20	0,94	0,48	?
ΔS	0,47	0,39	0,17	0,30

6. Определить массовую долю никеля в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Ni}, \%$	0,56	1,42	1,97	?
ΔS	0,054	0,44	0,60	0,23

7. Определить массовую долю никеля в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Ni}, \%$	1,86	3,80	10,23	?
S_{Ni}	0,082	0,316	0,647	0,287
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047	0,067

8. Определить массовую долю хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,15	0,27	0,33

9. При определении олова в бронзе для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{\text{Sn}}^0 = 10,2$ % соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{\text{Sn}} = 5,2$ % соответствовала $\Delta S_1 = -0,52$. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, олова в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,28$.

10. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
λ , нм	M	λ , нм	M	λ , нм	M	λ , нм	M
213,85 (8)*	Zn	259,81 (3)	Sb	259,85 (3)	Si	261,42 (2)	Pb
326,11 (1)	Cd	261,42 (6)	Pb	256,30(6)	Al	263,00 (5)	Cu
326,23(3)	Sn	265,12(3)	Ge	267,75(5)	Ta	266,12(3)	Sn
328,23 (3)	Zn	266,32 (5)	Pb	266,95(5)	Al	276,64 (4)	Cu
330,26 (4)	Zn	268,51(3)	Ta	273,39 (3)	Pt	281,36(5)	Sn
334,50 (6)	Zn	279,83 (4)	Mn	279,55 (4)	Mg	282,44 (6)	Cu
340,51 (4)	Co	280,20 (6)	Pb	308,22 (8)	Al	285,11 (3)	Sb

* В скобках указана интенсивность линий по 10-балльной шкале.

11. Определить массовую долю кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
ω_{Si} , %	0,63	1,65	3,86	?
S_{Si}	0,186	0,414	0,614	0,514
S_{Al}	0,184	0,184	0,184	0,184

12. При определении магния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{\text{Mg}}^0 = 0,57$ % соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{\text{Mg}} = 0,97$ % соответствовала $\Delta S_1 = 0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, магния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,19$.

13. Определить массовую долю ванадия в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_V, \%$	0,11	0,97	2,79	?
S_V	0,288	1,015	1,328	1,190
S_{Fe}	0,608	0,662	0,575	0,640

14. При определении кремния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Si}^0 = 1,70 \%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Si} = 0,72 \%$ соответствовала $\Delta S_1 = -0,48$. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, кремния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,24$.

15. При определении железа в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Fe}^0 = 0,23\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Fe} = 0,97\%$ соответствовала $\Delta S_1 = 0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, железа в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,32$.

16. Для построения градуировочного графика при определении олова в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega_{Sn}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63
ΔS	0,690	0,772	0,831	0,910

Фотометрирование спектра, снятого через трехступенчатый ослабитель, показало, что для двух ступеней линии Sn $\Delta S_{\text{ступ}} = 1,055$. При фотометрировании спектра образца бронзы, сфотографированного на другой пластинке, для двух ступеней той же линии Sn получено $\Delta S'_{\text{ступ}}$, а для аналитической пары Sn—Cu в спектре образца на той же пластинке — $\Delta S'_x$. Определить массовую долю, %, олова в образцах по следующим данным:

Образец	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{\text{стп}}$	0,930	0,920	0,890	0,900	0,910
$\Delta S'_x$	0,635	0,663	0,746	0,725	0,694

17. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса $\text{MoO}(\text{CSN})_5^{-2}$ в изоамиловом спирте при $\lambda_{\text{эфф}} = 475$ нм равен $\varepsilon = 1,50 \cdot 10^4$. Вычислить минимальную массовую долю, %, молибдена в почве, которую можно определить этим методом, если из навески почвы массой 20,00 г извлекают молибден в 200,0 мл оксалатного буферного раствора. Отбирают 150,0 мл фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образующийся $\text{MoO}(\text{CSN})_5^{-2}$ 15,00 мл изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете $l = 3,0$ см. Минимальную оптическую плотность принимают равной 0,020.

18. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до 100,0 мл. К 5,00 мл раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до 50,00 мл и фотометрируют при $l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{эфф}} = 470$ нм ($\varepsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435 и приблизительная массовая доля никеля в стали равна: 1) 0,5%; 2) 1,0%; 3) 5,0%.

19. Навеску стали массой m растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20,00 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,0030 г ванадия. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели водой до метки.

Вычислить массовую долю, %, ванадия в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности A_x и $A_{x+\text{ст}}$:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,5000	0,6572	0,7468	0,9580
A_x	0,2000	0,2300	0,2500	0,2800
$A_{x+\text{ст}}$	0,4800	0,5100	0,5300	0,5600

20. Для определения серебра в сплаве методом фототурбидиметрического титрования навеску анализируемого металла массой 3,17 г растворили в кислоте и довели до 100,0 мл водой.

В мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили по 10,00 мл этого раствора, 5 мл желатина, 5 мл 0,1 моль/дм³ HNO₃ и объем V раствора KCl ($T = 0,0080$). Оптическая плотность этих растворов составила:

V_{KCl} , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
A	0,120	0,330	0,560	0,670	0,680	0,670

Построить кривую титрования и определить массовую долю, %, серебра в сплаве.

21. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди (II) в тетрахлориде углерода при $\lambda_{\text{эфф}} = 550$ нм равен $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю, %, меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в CCl₄ и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете $l = 5,0$ см?

22. Для определения железа (III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют необходимые реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при $\lambda_{\text{эфф}} = 420$ нм ($\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$) и толщине кюветы l , см.

Рассчитать массу навески кислоты для анализа по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$\omega_{\text{Fe (III)}}$, %	0,001	0,005	0,010
l , см	5	3	1

Оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

23. Навеску стали массой m растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл отобрали аликвоты по 20,00 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,001000 г Ti. В обе колбы поместили раствор пероксида водорода и довели растворы до метки.

Вычислить массовую долю, %, титана в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности A_x и $A_{x+ст}$:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,4600	0,4828	0,5000	0,6150
A_x	0,2000	0,1900	0,2200	0,2500
$A_{x+ст}$	0,4200	0,4100	0,4400	0,4700

24. Для построения градуировочного графика при турбидиметрическом определении свинца в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили объем V $Pb(CH_3COO)_2$ [$T_{Pb(CH_3COO)_2/Pb} = 0,0010$] – стабилизирующий коллоид и H_2SO_4

для образования суспензии $PbSO_4$, довели водой до метки, измерили оптические плотности и получили следующие данные:

V , мл	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00
A	0,13	0,26	0,40	0,52	0,65

Навеску анализируемого образца массой 8,5000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Из 10,00 мл этого раствора в мерной колбе вместимостью 50,0 мл приготовили суспензию $PbSO_4$, оптическая плотность которой равна: 1) 0,45; 2) 0,20; 3) 0,56. Определить массовую долю, %, свинца в образце.

25. Для приготовления стандартных растворов титана (IV) и ванадия (V) навеску стали, не содержащей ванадий и титан, растворили в азотной кислоте. В шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл поместили одинаковые аликвоты полученного раствора, добавили 0,50; 1,00; 1,50 мл раствора, содержащего 0,20 мг/мл титана (IV) или ванадия (V), пероксид водорода, и довели водой до метки. Измерили оптические плотности пероксидных комплексов титана (IV) при 400 нм и ванадия (V) при 400 и 619 нм относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме H_2O_2 . Получили следующие данные для построения градуировочного графика:

Параметр	Ванадий(V)			Титан(IV)		
V , мл	0,500	1,000	1,500	0,500	1,000	1,500
A_{400}	0,165	0,340	0,510	0,290	0,575	0,860
A_{619}	0,060	0,120	0,185	0,000	0,000	0,000

Из навески стали массой m после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора. Аликвоту 10,00 мл отобрали в колбу

вместимостью 50,0 мл, добавили растворы H_2O_2 , HNO_3 и довели водой до метки. Измерили оптическую плотность при 400 и 619 нм относительно аликвоты исследуемой смеси, не содержащей H_2O_2 .

Вычислить массовую долю, %, ванадия и титана в стали для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3
m , г	0,2000	0,2500	0,3000
A_{400}	0,9200	0,9400	0,9000
A_{619}	0,1150	0,1050	0,1800

26. Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила: 1) 0,500; 2) 0,220; 3) 0,680; 4) 0,450. Определить массовую долю, %, свинца в сплаве.

27. Навеску стали массой m растворили, хром окислили до дихромата и оттитровали раствором FeSO_4 спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю, %, хрома в стали по следующим данным:

Вариант	Навеска	Концентрация FeSO_4	Оптическая плотность раствора после добавления V , мл, FeSO_4						
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00	22,00
1	0,5016	$C = 0,09916$	0,800	0,610	0,420	0,235	0,080	0,080	0,080
2	0,2975	$T = 0,01519$	0,610	0,450	0,290	0,135	0,070	0,070	0,070
3	0,7215	$T_{\text{FeSO}_4 / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,004903$	0,440	0,310	0,160	0,050	0,050	0,050	0,050

28. При определении свинца в хлороводородной кислоте объем V анализируемого раствора ($\rho = 1,19$ г/мл) заморозили жидким азотом, затем записали всплеск люминесценции I_x при размораживании раствора.

Аналогично зарегистрировали всплеск люминесценции анализируемого раствора с добавкой 0,40 мл раствора свинца, содержащего 0,02 мкг Pb/мл ($I_{x+\Delta}$).

Вычислить массовую долю, %, свинца в анализируемой пробе по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V , мл	0,2	0,3	0,4
I_x , делений шкалы	20	30	25
$I_{x+\Delta}$, делений шкалы	40	50	60

29. При определении свинца в этиловом спирте анализируемый раствор массой m выпарили, сухой остаток растворили в хлороводородной кислоте и измерили интенсивность всплеска люминесценции при размораживании раствора (I_x). В аналогичных условиях определили интенсивность всплеска люминесценции стандартных растворов свинца (I).

Навеску свинца массой 0,1020 г растворили в концентрированной соляной кислоте и довели объем раствора до 100,0 мл; 1,00 мл этого раствора разбавили до 100,0 мл (раствор А). Затем в мерные колбы вместимостью 100,0 мл внесли 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл раствора А, довели до метки и получили для стандартных растворов следующие значения I : 11, 20, 29, 40, 49.

Вычислить массовую долю, %, свинца в спирте, если в кювету для измерений вносили по 1,00 мл раствора и получили следующие данные I_x :

Вариант	1	2	3
m , г	0,9082	1,034	1,544
I_x	15	24	28

30. К 1 л исследуемого раствора прибавили массу m радиоактивного свинца с удельной активностью 432 имп/(мин·мг). Затем из раствора выделили PbSO_4 , имеющий удельную активность S_x . Определить концентрацию, мг/мл, свинца в растворе по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , мг	10	20	30	50
S_x , имп/(мин·мг)	12	23	34	54

31. Серебро и таллий в их смеси определяли методом осадительного радиометрического титрования стандартным раствором иодида калия в присутствии радиоактивного изотопа ^{204}Tl . Результаты титрования приведены ниже:

V_{KI} , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
Активность, имп/мин	800	800	800	600	380	200

Построить кривую титрования и определить массу серебра и таллия, мг, в анализируемом растворе, если титр KI по таллию равен 0,002857, а по серебру – 0,002500 соответственно.

32. Навеску медного сплава массой 0,7500 г растворили, объем раствора довели до 250,0 мл и 20,00 мл приготовленного раствора оттитровали потенциометрически после добавления KI раствором тиосульфата натрия с титром по меди $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} = 0,01664$.

Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и рассчитать массовую долю, %, меди в сплаве по следующим данным:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	1,50	1,90	2,00	2,05	2,08	2,10	2,12	2,15	2,20
E , мВ	475	445	424	405	382	305	232	186	162

33. Для построения градуировочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА навеску $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1054 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл этого раствора разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл (раствор А).

При приготовлении четырех стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50,00 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл раствора А и раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 37; 56; 75 и 103 соответственно.

Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствора люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б). Построить градуировочный график и определить концентрацию, мг/мл, магния в анализируемом растворе, если интенсивность флуоресценции раствора Б равна I_x .

Вариант	1	2	3	4
I_x	45	71	95	63

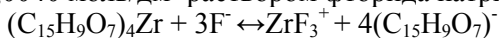
34. Навеску бронзы массой 0,4612 г растворили в азотной кислоте и провели цементацию меди и других мешающих элементов на металлическом алюминии. Из фильтрата осадили гидроксид железа; осадок растворили в хлороводородной кислоте и довели до метки в мерной колбе вместимостью 25,00 мл.

Определение железа выполнили методом микрофотометрического титрования при облучении ультрафиолетом. К 5,00 мл солянокислого раствора соли железа (III) прибавили избыток иодида калия, оттитровали 0,02 моль/дм³ Na₂S₂O₃ и получили следующие данные:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I , мкА	1	7	14	21	24	25	25

Построить кривую титрования и вычислить массовую долю, %, железа в бронзе.

35. Навеску силиката массой 0,3110 г после соответствующей обработки и отделения SiO₂ довели до метки в мерной колбе вместимостью 25,00 мл. Аликвоту 2,00 мл поместили в кювету микротитриметра, добавили спиртовой раствор морина и оттитровали 0,0040 моль/дм³ раствором фторида натрия



до минимальных показаний силы фототока:

V_{NaF} , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Показания шкалы	49	38	28	18	7	2

Вычислить массовую долю, %, ZrO₂ в силикате.

36. Для люминесцентного определения алюминия в латуни навеску латуни массой m растворили и после соответствующей обработки довели объем до 500,0 мл. Затем 10,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-черного и довели объем до метки. Интенсивность люминесценции полученного раствора оказалась равной I_x . Интенсивность четырех стандартных растворов, содержащих в 100,0 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 60; 82; 104 и 126 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю, %, алюминия в латуни по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,1000	0,0800	0,1600	0,1500
I_x	72	56	109	91

37. При определении железа методом микрофотометрического титрования в ультрафиолете к 2 мл анализируемого солянокислого раствора соли железа (III) прибавили избыток иодида калия и оттитровали 0,02 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия до достижения постоянной силы фототока.

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию железа в пробе, мг/мл, по следующим результатам титрования:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
I , мкА	1,0	9,0	28,0	36,0	47,0	49,5	50,0

Единственным веществом, поглощающим в рабочей области спектра ($\lambda = 365$ нм), является иод.

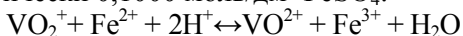
38. Навеску диоксида кремния массой m разложили фтороводородной кислотой, добавили раствор роданина 6 Ж и бензола. Интенсивность флуоресценции экстракта измерили по отношению к раствору холодного опыта, проведенному в тех же условиях ($I_x - I_0$).

Для построения градуировочного графика к раствору, содержащему 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мкг Ta₂O₅, прибавили роданин 6 Ж и экстрагировали бензолом. Измерили флуоресценцию экстрактов по отношению к флуоресценции нулевого раствора ($I - I_0$): 4, 8, 16, 24, 33, 41 соответственно.

Вычислить массовую долю, %, тантала в SiO₂ по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , г	2,356	2,031	1,992
$I_x - I_0$	28	20	12

39. Навеску стали массой 2,000 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки ванадий оттитровали потенциометрически 0,1000 моль/дм³ FeSO₄:



Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ и вычислить массовую долю, %, ванадия в стали по следующим данным:

$V_{\text{FeSO}_4}, \text{мл}$	2,00	12,00	19,00	20,80	21,0	21,20	23,00
$E, \text{мВ}$	1060	1000	940	901	885	841	830

40. Навеску серебряного сплава массой 2,157 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 мл.

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и определить массовую долю, %, серебра в сплаве, если при титровании 25,00 мл приготовленного раствора 0,1200 моль/дм³ NaCl получили:

$V_{\text{NaCl}}, \text{мл}$	16,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
$E, \text{мВ}$	689	670	652	634	594	518	440	401	383

41. Навеску стали массой 1,200 г растворили, железо перевели в Fe (II) и оттитровали потенциометрически 1,000 моль/дм³ Ce(SO₄)₂. Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю, %, железа в сплаве по данным:

$V_{\text{Ce(SO}_4)_2}, \text{мл}$	2,00	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00
$E, \text{мВ}$	712	771	830	889	1110	1330	1390

42. Для определения марганца в стали методом добавок навеску m стали растворили в смеси кислот и после отделения мешающих ионов разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту полярографической волны h_1 при $E = -1,55 \text{ В}$. После добавления в электролизер $V_{\text{ст}}, \text{мл}$, стандартного раствора 0,0500 моль/дм³ MnSO₄ высота волны стала равной h_2 . Вычислить массовую долю, %, марганца в следующих образцах стали:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	1,6500	1,6030	1,2900	1,2600
$h_1, \text{мм}$	22,5	20,5	18,5	17,0
$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	5	5	10	10
$h_2, \text{мм}$	35,0	33,0	43,5	42,0

43. Для построения градуировочного графика растворили одинаковые навески четырех стандартных образцов стали, содержащих хром, сняли их полярограммы и измерили высоту полярографической волны:

Образец	1	2	3	4
$\omega_{\text{Cr}}, \%$	0,30	0,42	0,96	1,40
$h, \text{мм}$	6,0	8,4	19,4	28,0

Определить массовую долю, %, хрома в анализируемом образце, если при полярографировании раствора, полученного в аналогичных условиях, высота полярографической волны оказалась равной h_x :

Вариант	1	2	3	4
$h_x, \text{мм}$	12,0	14,0	18,0	22,0

44. Для определения кадмия в сплаве методом добавок навеску сплава массой m растворили в смеси кислот и раствор разбавили до 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл полярографировали и измерили высоту полярографической волны кадмия. Другие компоненты сплава в этих условиях не мешали определению кадмия. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{\text{ст}}$, 0,0300 моль/дм³ CdSO_4 высота волны увеличилась до h_2 .

Определить массовую долю, %, кадмия в сплаве для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	3,542	4,130	3,746	3,508
$h_1, \text{мм}$	19,0	20,5	18,5	16,5
$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	10,00	2,00	5,00	5,00
$h_2, \text{мм}$	29,0	22,5	23,5	21,5

45. При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

$C_{\text{Pb}} \cdot 10^6, \text{г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m растворили и раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_x .

Вычислить массовую долю, %, свинца в анализируемых образцах:

Вариант	1	2	3
$m, \text{г}$	2,500	5,134	5,300
$h, \text{мм}$	6,0	9,0	11,0

46. Определить концентрацию, мг/л, никеля в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 20,00 мл этого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима (ДМГО) с $T_{\text{ДМГО/Ni}} = 0,00203$ получили следующие результаты:

$V_{\text{ДМГО}}$, мл	Диффузионный ток I_d , мкА, для вариантов				
	1	2	3	4	5
0,0	240	160	220	260	279
0,5	190	115	100	225	250
1,0	140	65	20	191	218
1,5	93	46	40	158	186
2,0	41	65	62	124	153
2,5	76	85	85	100	122
3,0	110	104	106	148	90
3,5	145	122	127	192	80
4,0	180	140	148	240	100

47. Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов меди (II) и измерили высоту волны h_x , мм:

$C_{\text{Cu}} \cdot 10^3$, г/мл	0,50	1,00	1,50	2,00
h_x , мм	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой m растворили и раствор разбавили до 50,00 мл.

Вычислить массовую долю, %, меди в анализируемых образцах, если высота волны на полярограммах оказалась равной h_x :

Вариант	1	2	3
m , г	0,0690	0,1000	0,1200
h_x , мм	11,0	18,0	23,0

48. Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m растворили в смеси кислот, восстановили железо (III), добавили желатину и разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В (НКЭ). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{\text{ст}}$ 0,0020 моль/дм³ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ получили высоту волны h_2 .

Рассчитать массовую долю, %, свинца в руде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,000	2,266	2,268	3,073
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{\text{ст}}$, мл	10,00	5,00	5,00	2,00
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5

49. Навеску латуни массой m растворили в азотной кислоте и после отделения олова, железа и свинца разбавили фильтрат до 250,0 мл. К аликвоте раствора объемом V добавили равный объем фоновое электролита (аммонийный буфер и желатина) и после удаления воздуха полярографировали.

Диффузионный ток при $E = -0,6$ В соответствует восстановлению меди $I_{d, \text{Cu}}$, а при $E = -1,4$ В восстановлению цинка и никеля ($I_{d, \text{Zn+Ni}}$). К другой аликвоте объемом V добавили растворы Na_2SO_3 , KCN, желатины, аммонийного буфера общим объемом 20,00 мл. Полярограмма этого раствора дает только волну никеля с величиной $I_{d, \text{Ni}}$.

Рассчитать массовую долю, %, Си, Zn и Ni в латуни, если при выбранных условиях измерений константы диффузионного тока I_d / C , мкА/моль, равны: у меди 6,54, у цинка и никеля 4,23, у никеля 4,85. Результаты измерений приведены в таблице:

Вариант	Навеска, г	Аликвота, мл	Диффузионный ток, мкА		
			$I_{d, \text{Cu}}$	$I_{d, \text{Zn+Ni}}$	$I_{d, \text{Ni}}$
1	0,4500	20	53,40	24,18	0,79
2	0,5000	15	58,63	25,73	0,85
3	0,7500	10	68,25	27,38	1,04

50. Определить концентрацию, мг/л, цинка в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с $T_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Zn}} = 0,00244$ получили следующие результаты:

$V_{K_4Fe(CN)_6}, \text{ мл}$	$I_d, \text{ мкА, для вариантов}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	30,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0	44,0	60,0	75,0	75,0
0,20	30,0	20,0	20,0	31,0	29,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,40	31,0	31,0	21,0	30,0	31,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,50	40,0	40,0	22,0	32,0	32,0	30,0	45,0	61,0	75,0	75,0
1,00	94,0	94,0	60,0	80,0	32,0	31,0	46,0	61,0	75,0	120
1,50	146	146	120	200	60,0	32,0	46,0	120	75,0	165
2,00	200	200	180	310	137	120	46,0	176	75,0	210
2,50	—	—	—	—	220	210	175	230	120	255
3,00	—	—	—	—	300	300	300	285	300	300

51. Определить концентрацию свинца, мг/л, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором Na_2SO_4 с $T_{Na_2SO_4/Pb} = 0,00640$ получили следующие данные:

$V_{Na_2SO_4}, \text{ мл}$	Диффузионный ток $I_d, \text{ мкА, для вариантов}$				
	1	2	3	4	5
0,0	215	151	260	105	308
0,5	163	106	198	72	240
1,0	113	57	137	40	172
1,5	60	31	75	30	102
2,0	40	31	43	30	42
2,5	39	30	42	29	42

52. Навеску руды массой m растворили и восстановили железо до Fe^{2+} , а затем в кулонометрической ячейке количественно окислили его на платиновом аноде при контролируемом потенциале. Количество затраченного электричества определили кулонометром, состоящим из платинового анода, который погружен в раствор KI. На титрование иода, выделившегося при прохождении тока, потребовался раствор $Na_2S_2O_3$ (V) концентрации 0,0500 моль/дм³.

Вычислить массовую долю, %, железа в руде по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{ г}$	0,7905	0,5710	0,5886	0,4324
$V, \text{ мл}$	22,30	20,45	18,75	19,50

53. Определить массовую долю, %, индифферентных примесей в образце медного купороса, если после растворения его навески массой m в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде m_{Cu} :

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	0,4556	0,5237	0,6274	0,5807
$m_{\text{Cu}}, \text{г}$	0,1145	0,1322	0,1586	0,1463

54. Навеску цветного сплава массой m растворили и путем электролиза при постоянной силе тока I за время τ выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 . Определить массовую долю, %, меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	1,525	1,442	1,811	1,621
$I, \text{А}$	0,200	0,150	0,220	0,180
$\tau, \text{мин}$	45,0	50,0	40,0	38,0

55. Навеску цинковой руды массой m перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока 1,000 А в течение времени τ .

Рассчитать массу выделившегося цинка и массовую долю ZnO в руде (выход по току составлял 100%):

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	1,250	1,400	1,550	1,700
$\tau, \text{мин}$	10,0	13,0	16,9	20,0

56. Навеску алюминия массой m растворили и содержащиеся в виде примеси ионы Fe^{3+} оттитровали ионами Sn^{2+} , получаемыми при постоянной силе тока 4,0 мА. Точка эквивалентности фиксировалась потенциометрическим методом, время электролиза τ определялось хронометром.

Определить массовую долю, %, железа в алюминии по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{г}$	1,000	1,224	1,513	1,358
$\tau, \text{с}$	100	80	60	176

57. Навеску сплава массой m обработали и получили сульфатно-аммиачный раствор, из которого электролизом при постоянной силе тока 0,5000 А полностью выделили на платиновом катоде никель за время τ . Рассчитать массовую долю, %, никеля в сплаве по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,000	1,100	1,200	1,350
τ , мин	12,0	10,0	8,0	14,0

58. Электролизом раствора $ZnSO_4$ осаждено на катоде за время τ 0,1200 г цинка. Какую силу тока поддерживали при электролизе, если выход по току составил 90%:

Вариант	1	2	3
τ , с	786	1310	1965

Тестовые задания

Вариант 1

1. Какие методы анализа применяются для установления химического состава различных материалов, потребляемых предприятием в качестве сырья или производимых им полуфабрикатов и готовых изделий?

- 1) арбитражные методы анализа;
- 2) контрольные методы анализа;
- 3) ускоренные (экспрессные) методы анализа;
- 4) маркировочные методы анализа.

2. Какие методы анализа применяются для проверки и уточнения результатов, полученных с помощью маркировочных анализов, или установления содержания какого-либо компонента для особо ответственных целей?

- 1) арбитражные методы анализа;
- 2) контрольные методы анализа;
- 3) ускоренные (экспрессные) методы анализа;
- 4) маркировочные методы анализа.

3. Стали, содержащие различные легирующие элементы для придания сталям определенных свойств, называются:

- 1) легированными;
- 2) ферросплавами;
- 3) черными металлами;
- 4) цветными металлами.

4. Среднелегированные стали содержат ... легирующих элементов:

- 1) меньше 2,5%;
- 2) 2,5...10%;
- 3) больше 10%;
- 4) больше 20%.

5. Какой окислитель используется при оксидиметрическом определении марганца в сталях и сплавах?

- 1) перманганат калия;
- 2) перекись водорода;
- 3) висмутат натрия;
- 4) персульфат аммония в присутствии нитрата серебра.

6. При какой длине волны измеряют оптическую плотность марганцовистой кислоты при фотометрическом определении марганца?

- 1) 528 нм;
- 2) 400 нм;
- 3) 600 нм;
- 4) 725 нм.

7. Какой реагент используется для фотометрического определения хрома?

- 1) дифенилкарбазид;
- 2) роданид аммония;
- 3) перекись водорода;
- 4) сульфосалициловая кислота.

8. Какой оксидиметрический метод используется для определения ванадия в сплавах и сталях?

- 1) иодометрический;
- 2) перманганато-феррометрический метод;
- 3) периметрический;
- 4) дихроматометрический.

9. Какой индикатор применяют при комплексонометрическом определении никеля в щелочной среде?

- 1) мурексид;
- 2) эриохром черный Т;
- 3) метиловый красный;
- 4) фенолфталеин.

10. В какой среде происходит осаждение никеля в виде $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$?

- | | |
|---------------|-------------------|
| 1) ацетатной; | 3) аммиачной; |
| 2) фосфатной; | 4) лимоннокислой. |

11. В какой цвет окрашен комплекс никеля с α -фурил-диоксимом?

- | | |
|----------------|------------|
| 1) фиолетовый; | 3) желтый; |
| 2) красный; | 4) синий. |

12. При какой длине волны измеряют оптическую плотность раствора комплекса никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителей?

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 1) 445 нм; | 2) 550 нм; | 3) 600 нм; | 4) 725 нм. |
|------------|------------|------------|------------|

13. Какой восстановитель используется при определении молибдена роданидным методом?

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1) перекись водорода; | 3) перманганат калия; |
| 2) хлорид олова (II); | 4) азотная кислота. |

14. Какой из методов окончания оксидиметрического определения марганца в сталях и сплавах нашел применение при определении марганца в стандартных образцах?

- 1) титрование арсенитом натрия;
- 2) титрование тиосульфатом натрия;
- 3) титрование солью Мора;
- 4) титрование смесью нитрита и арсенита натрия.

15. В какой кислоте (или смеси каких кислот) хорошо растворяются вольфрамовые стали?

- 1) в смеси HCl и H_2SO_4 (1:4 или 1:6);
- 2) в смеси HCl и H_2S (1:4);
- 3) в смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 (1:6);
- 4) в H_2SO_4 (1:4 или 1:6).

16. Какой метод окончания гравиметрического определения кремния используют при анализе его сплава или стали на содержание кремния в присутствии хрома?

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) хлорнокислотный метод; | 3) солянокислотный метод; |
| 2) сернокислотный метод; | 4) желатиновый метод. |

17. Какова оптимальная кислотность раствора при фотометрическом определении кремния в виде кремнемолибденовой гетерополиокислоты?

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1) < 2 моль/дм ³ ; | 3) > 2 моль/дм ³ ; |
| 2) $\leq 0,16$ моль/дм ³ ; | 4) ≈ 6 моль/дм ³ . |

18. Какую кислотность раствора необходимо создать для устранения мешающего влияния кремния при фотометрическом определении фосфора в виде фосфорномолибденовой гетерополиокислоты?

- | | |
|---|---------------------------------|
| 1) $0,18 \dots 0,36$ моль/дм ³ ; | 3) > 2 моль/дм ³ ; |
| 2) $\leq 0,16$ моль/дм ³ ; | 4) < 2 моль/дм ³ ; |

19. Где и в чем проводят восстановление Ti(IV) до Ti(III) при его оксидиметрическом определении?

- 1) в тигле Шетта хлоридом олова (II);
- 2) в круглодонной колбе атомарным водородом;
- 3) в хроматографической колонке хлоридом олова (II);
- 4) в редукторе Джонса губчатым кадмием.

20. При какой длине волны измеряют оптическую плотность раствора комплекса титана с перекисью водорода?

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 1) 300 нм; | 2) 500 нм; | 3) 410 нм; | 4) 600 нм. |
|------------|------------|------------|------------|

Вариант 2

1. Какие методы анализа применяются преимущественно для контроля за течением технологического процесса на отдельных наиболее ответственных его фазах?

- 1) арбитражные методы анализа;
- 2) контрольные методы анализа;
- 3) ускоренные (экспрессные) методы анализа;
- 4) маркировочные методы анализа.

2. Какие методы анализа выполняются в тех случаях, когда между производителем и потребителем возникают разногласия относительно точности выполненных анализов или относительно примененного метода?

- 1) арбитражные методы анализа;
- 2) контрольные методы анализа;
- 3) ускоренные (экспрессные) методы анализа;
- 4) маркировочные методы анализа.

3. Низколегированные стали содержат ... легирующих элементов:

- | | |
|-----------------|----------------|
| 1) меньше 2,5%; | 3) больше 10%; |
| 2) 2,5...10%; | 4) больше 20%. |

4. Какой из методов окончания оксидиметрического определения марганца в сталях и сплавах нашел применение при определении марганца в стандартных образцах?

- 1) титрование арсенитом натрия;
- 2) титрование тиосульфатом натрия;
- 3) титрование солью Мора;
- 4) титрование смесью арсенита и нитрита натрия.

5. Какой окислитель используется при оксидиметрическом определении хрома в сталях и сплавах?

- 1) персульфат аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора;
- 2) перманганат калия в сернокислой среде;
- 3) перекись натрия в щелочной среде;
- 4) хлорная кислота.

6. Дифенилкарбазид взаимодействует с хромом?

- | | |
|-------------------|--------------------|
| 1) одновалентным; | 3) трехвалентным; |
| 2) двухвалентным; | 4) шестивалентным. |

7. При какой длине волны измеряют оптическую плотность комплекса дифенилкарбазид с Cr (VI)?

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 1) 546 нм; | 2) 590 нм; | 3) 360 нм; | 4) 725 нм. |
|------------|------------|------------|------------|

8. Какой реагент используется для гравиметрического определения никеля?

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1) о-фенантролин; | 3) роданид аммония; |
| 2) диметилглиоксим; | 4) дифенилкарбазид. |

9. Какие ионы металлов мешают гравиметрическому определению никеля?

- | | |
|---|---|
| 1) Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ; | 3) Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ; |
| 2) Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} ; | 4) Hg^{2+} , Ti^{3+} . |

10. Какие окислители применяют при диметилглиоксимном методе определения никеля?

- 1) персульфат аммония или бром;
- 2) перекись водорода или бром;
- 3) перманганат калия;
- 4) дихромат калия или перекись водорода.

11. В каком молярном соотношении молибден образует с ЭДТА комплекс?

- 1) 2:2; 2) 2:1; 3) 1:1; 4) 1:2.

12. Какие растворители используются для экстракции роданидного комплекса молибдена?

- 1) кислородсодержащие растворители;
- 2) предельные углеводороды;
- 3) хлороформ;
- 4) бензол.

13. При какой температуре происходит полное обезвоживание кремниевой кислоты?

- 1) 150 °С; 2) 400 °С; 3) 1050 °С; 4) 550 °С.

14. Как устранить мешающее влияние фосфора, мышьяка и вольфрама при фотометрическом определении кремния в виде кремнемолибденовой гетерополикислоты?

- 1) ввести маскирующий агент;
- 2) изменить температуру;
- 3) увеличить концентрацию реагента;
- 4) увеличить кислотность раствора.

15. При какой длине волны измеряют оптическую плотность кремнемолибденовой гетерополикислоты?

- 1) 590 нм; 2) 490 нм; 3) 390 нм; 4) 725 нм.

16. В течение какого времени происходит развитие окраски комплекса титана с диантипирилметаном при концентрации реагента 0,5%?

- 1) 1...5 минут; 3) 30 минут;
- 2) 10...15 минут; 4) 1 час.

17. Какой метод окислительно-восстановительного титрования используется при определении меди в сталях и сплавах?

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1) перманганатометрия; | 3) цериметрия; |
| 2) иодометрия; | 4) дихроматометрия. |

18. Какой индикатор используется при комплексонометрическом определении меди в сталях и сплавах в щелочной среде?

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1) фенолфталеин; | 3) пиридилазорезорцин; |
| 2) эриохром черный Т; | 4) мурексид. |

19. При каком значении рН проводят фотометрическое определение меди с бицинхониновой кислотой?

- | | | | |
|-----------|-----------|------------|-------------|
| 1) 1...2; | 2) 2...4; | 3) 4...12; | 4) 12...14. |
|-----------|-----------|------------|-------------|

20. Что собой представляет смесь Рейнгарда?

- 1) смесь $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 и H_3PO_4 ;
- 2) смесь Na_2SO_4 и H_2SO_4 ;
- 3) смесь H_2SO_4 и HNO_3 ;
- 4) смесь NaF и HF .

Список рекомендуемой литературы

1. Теплоухов В.И. Экспресс-анализ стали. М.: Metallurgia, 1971. 352с.
2. Дымов А.М. Технический анализ. М.: Химия, 1964.
3. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновых групп. 2-е изд. М.: УРСС, 2005.
4. Степин В.В. и др. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. М.: Metallurgia, 1971.
5. Спетин В.В. и др. Анализ цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1975.
6. Бусев А.И. и др. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1979.

Оглавление

Необходимые исходные сведения.....	3
Лабораторная работа 1. Газообъемный метод определения углерода...	21
Лабораторная работа 2. Оксидиметрическое определение марганца в черных сплавах и сталях.....	25
Лабораторная работа 3. Определение марганца в медных сплавах оксидиметрическим методом.....	26
Лабораторная работа 4. Фотометрическое определение марганца в сталях.....	28
Лабораторная работа 5. Определение хрома в сталях оксидиметрическим методом.....	30
Лабораторная работа 6. Фотометрическое определение хрома в сталях с дифенилкарбазидом.....	33
Лабораторная работа 7. Определение ванадия и хрома в сталях из одной навески оксидиметрическим методом.....	35
Лабораторная работа 8. Определение никеля в сталях фотометрическим методом с диметилглиоксимом.....	38
Лабораторная работа 9. Определение молибдена в сталях фотометрическим роданидным методом.....	40
Лабораторная работа 10. Титриметрический метод определения вольфрама в сталях.....	41
Лабораторная работа 11. Фотометрическое определение фосфора в сталях.....	44
Лабораторная работа 12. Объемный метод определения серы.....	46
Лабораторная работа 13. Дифференциальное фотометрическое определение титана в ферротитане.....	49
Лабораторная работа 14. Фотометрическое определение титана в сталях с диантипирилметаном.....	51
Лабораторная работа 15. Фотометрическое определение меди в алюминиевых сплавах с бицинхониновой кислотой.....	53
Лабораторная работа 16. Фотометрическое определение кремния в сталях.....	55
Лабораторная работа 17. Комплексонометрическое определение железа в ферромарганце.....	57
Лабораторная работа 18. Фотометрическое определение железа в алюминиевых сплавах с о-фенантролином.....	58
Лабораторная работа 19. Комплексонометрическое определение алюминия в цинковых сплавах.....	60
Задачи для самостоятельной работы.....	62
Тестовые задания.....	80
Список рекомендуемой литературы.....	86

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторным работам

Отв. за выпуск М.А. Титова
Компьютерная правка Е.В. Шигильчевой

Подписано в печать 29.03. 2010. Формат 60 × 84/ 16.
Бумага газетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ л. 5,11. Уч.-изд. л. 4,88. Тираж 100 экз. Заказ № 140.

Чувашский государственный университет
Типография университета
428015 Чебоксары, Московский просп., 15