

З. И. ИВАНОВА,
А. П. САВОСТИН

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Допущено Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебника для учащихся
металлургических техникумов



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ»
1981

УДК 669.2 + 543.062

Рецензенты канд. хим. наук доцент С. А. Моросанова
и Л. С. Швецова

УДК 669.2 + 543.062

Технический анализ. Иванова З. И., Савостин А. П. М., «Металлургия», 1981. 280 с.

В учебнике рассмотрены вопросы организации работы заводских лабораторий по контролю за качеством сырья и продуктов металлургического производства. Описаны способы отбора проб для анализа, вскрытия анализируемых объектов, разделения и концентрирования элементов. Подробно разобраны методы анализа различных природных и промышленных объектов (руд, шлаков и сплавов), используемые заводскими лабораториями в повседневной работе.

Учебник предназначен для учащихся металлургических и машиностроительных техникумов и составлен в соответствии с учебной программой по техническому анализу. Он может быть также полезен работникам заводских химических лабораторий. Ил. 22. Табл. 7. Библиогр. список: 16 назв.

ИБ № 1383

Зинаида Ивановна ИВАНОВА,
Анатолий Павлович САВОСТИН

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Редактор издательства Н. А. РЯДНОВА
Художественный редактор А. И. ГОФШТЕЙН
Технический редактор Н. А. СПЕРАНСКАЯ
Корректоры: Ю. И. КОРОЛЕВА, Н. П. СОБКО
Переплет художника В. Ф. ШЕРСТОБИТОВА

Сдано в набор 05.08.80.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Гарнитура литературная.

Подписано в печать 01.12.80. Т-19485.
Бумага типографская № 2.

Печать высокая
Печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 19,47. Тираж 6400 экз. Заказ 261. Цена 70 коп. Изд. № 3621.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Монсеенко, 10.

И $\frac{31106-016}{040(01)-81}$ 66—81 2605000000

© Издательство «Металлургия», 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решениями партии и правительства развитие народного хозяйства страны определено в направлении коренного повышения качества и эффективности производства. В связи с этим особое значение приобретает вопрос контроля качества как сырья, так и готовой продукции, что играет решающую роль во многих областях народного хозяйства, в том числе в черной и цветной металлургии.

Технический прогресс в металлургии тесно связан с успехами аналитической химии в целом и особенно ее раздела технического анализа, задача которого состоит в организации химико-аналитического контроля качества продукции на всех этапах технологического процесса.

В развитии технического анализа большая роль принадлежит заводским лабораториям, работники которых, находясь в постоянном контакте с производством, не только проверяют все практические рекомендации работников научно-исследовательских институтов, но часто улучшают их и доводят до совершенства, содействуя, тем самым, их внедрению в производство.

Настоящий учебник даст учащимся техникумов, готовящих кадры для металлургической и машиностроительной промышленности, руководство, соответствующее программе дисциплины «Технический анализ», научить их современным химическим и физико-химическим методам маркировочного и экспрессного анализа, применяемым химическими лабораториями металлургических и машиностроительных заводов, а также научно-исследовательских институтов в их повседневной работе по осуществлению контроля за химическим составом различных материалов, потребляемых и производимых заводами черной и цветной металлургии.

В учебнике рассматриваются методы анализа различных природных и промышленных объектов (руд, шлаков, сплавов черных, цветных, легких и тяжелых металлов); иногда для определения одного и того же компонента в конкретном объекте существуют различные методы, различающиеся своей научно-методической сущностью. Поэтому авторы стремились к тому, чтобы в анализе использовались общедоступные реагенты, типовое оборудование и приборы.

Изложению рекомендуемых методов определения отдельных элементов предшествует литературный обзор, в котором кратко рассматриваются наиболее известные методы определения макро- и микроколичеств данного элемента и их применимость для данного объекта. Описание каждого из приведенных методов состоит из трех частей: сущности метода, необходимых реагентов и выполнения определения.

При изложении материала было учтено, что курсу технического анализа в техникумах предшествуют курсы общей химии,

качественного и количественного анализа, а также изучение физико-химических методов анализа. Это позволило сократить изложение общих теоретических основ применяемых при анализе методов и приемов и дать описание лишь сущности физико-химических и физических методов.

Практическому описанию методов анализа предшествуют разделы, в которых рассматриваются цели и задачи технического анализа, производственная классификация видов технического анализа, ГОСТы на методы анализа, стандартные образцы, структура заводских лабораторий и организация труда, правила отбора средней пробы. Подробно описаны методы разложения (вскрытия) анализируемых объектов, а также методы разделения и концентрирования элементов. Приводятся сведения о математической обработке результатов анализа, о влиянии на точность анализа используемых посуды и реагентов. Указаны необходимые правила по технике безопасной работы в химико-аналитических лабораториях. В конце книги дан перечень литературы, в которых учащиеся могут найти более подробные сведения по всем рассмотренным в учебнике вопросам.

Стремительное развитие теории и практики аналитической химии, а также небольшой объем настоящего учебника не позволяют включить в него все заслуживающие внимания вопросы. Критические замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с признательностью.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

ГЛАВА I

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

1. ЗАДАЧИ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Технический анализ является одним из разделов аналитической химии, в котором изучаются методы определения состава сырья (руды, концентраты), вспомогательных материалов, необходимых в процессе металлургического производства (вода, топливо и др.), полупродуктов (штейны, шламы, электролиты) и готовой продукции (чистые металлы, сплавы). Кроме того, в задачу технического анализа входит осуществление аналитического контроля технологического процесса производства на отдельных его стадиях.

Значение технического анализа для производства огромно. Он дает возможность оценить качество исходных материалов, проверить ход технологического процесса, его соответствие установленным режимам, добиться наиболее экономичного расходования сырья, топлива, электроэнергии, уменьшить отходы производства, своевременно устранить неполадки и тем самым обеспечить установленное стандартами и техническими условиями качество выпускаемых изделий. На основании результатов анализа производится классификация продукции по сортам или маркам и финансовые расчеты между поставщиком продукции и ее потребителем. Таким образом, технический анализ необходим для правильной организации и контроля производственных процессов, для достижения промышленным предприятием высоких технико-экономических показателей.

2. НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для проведения технического анализа используют химические, физико-химические и физические методы. Выбор метода анализа для определения того или иного элемента зависит от конкретных требований, предъявляемых к анализу, таких как чувствительность, точность, быстрота выполнения, а также от свойств анализируемого объекта (содержания в нем как определяемого элемента, так и мешающих определению компонентов). Для производственных лабораторий выбор метода анализа зависит еще и от необходимости применения труднодоступных приборов и реагентов.

При выборе метода анализа всегда следует учитывать происхождение анализируемого материала: при определении одного и того же элемента совершенно по-разному может вести себя природный материал и материал, полученный, например, в результате пирометаллургических процессов. Поэтому аналитику полезно знать технологию производства анализируемого материала.

Дать рекомендации о применении того или иного метода анализа для разнообразных объектов, которые приходится анализировать в производственных лабораториях, — невозможно. Трудно даже выделить группы объектов, для которых может быть неопгрешим выбранный метод анализа. Во всех случаях аналитик должен проявлять большую осторожность и лишь после многократных проверок, применяя различные методы и проверяя их на воспроизводимость, может решать вопрос о применении той или иной методики к данному объекту или группе объектов. Особое внимание необходимо обратить на наличие в анализируемом материале сопутствующих элементов, на их происхождение, концентрацию и трудность отделения.

Химические методы технического анализа (гравиметрические, титриметрические) основаны на тех же реакциях, что и методы количественного анализа (методы осаждения, нейтрализации, комплексообразования, окисления — восстановления), известные из курса аналитической химии. Благодаря относительной простоте техники выполнения анализа, надежности, высокой точности химические методы не утратили своего значения до настоящего времени.

В связи с развитием отраслей промышленности, в которых используются вещества высокой чистоты, резко повысились требования к чувствительности методов технического анализа этих продуктов. Анализы в указанных производствах должны основываться на методах, позволяющих определять 10^{-6} — $10^{-8}\%$ примесей. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают *физико-химические и физические методы*, обладающие высокой чувствительностью и быстрой работой выполнения анализа. Значение их резко возросло в связи с автоматизацией производственных процессов, протекающих при больших скоростях, высоких температурах и давлениях, высоких уровнях радиации. Физико-химические и физические методы основаны на использовании, соответственно, физико-химических и физических свойств анализируемых веществ, на измерении какого-либо параметра, функционально связанного с массой. Наибольшее распространение из физико-химических методов получили фотометрические (фотокалориметрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия) и электрохимические (электрогравиметрия, полярография, потенциометрия и др.) методы анализа, а из физических методов — спектральный, рентгено-спектральный и масс-спектральный анализ. Все более широкое применение из физических методов находит метод радиоактивационного анализа.

Однако столь широкая инструментализация аналитического контроля производства отнюдь не умаляет значения химических методов анализа, так как новые физико-химические и физические методы могут только дополнить, но не заменить полностью химическое исследование. Для получения полной характеристики вещества необходимо сочетание химических, физико-химических и физических методов исследования.

3. ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

На производстве существует классификация методов анализа, в основу которой положено их практическое назначение. Технический анализ может проводиться или для определения состава веществ, поступающих в производство и выпускаемых им, или для текущего контроля технологического процесса производства. В зависимости от объекта контроля и цели анализа различают следующие виды технического анализа: 1) маркировочные; 2) проверочные (контрольные и арбитражные); 3) для текущего контроля технологического процесса (скоростные, или экспресс-анализы).

Маркировочные анализы предназначены для установления химического состава различного сырья, потребляемого предприятиями, полупродуктов производства и готовой продукции. Как показывает само наименование, эти анализы служат для установления сорта (марки) того или иного материала. Маркировочные анализы, проводимые обычно для определения содержания всех компонентов исследуемого объекта, должны отличаться большой точностью, так как на результатах, получаемых с их помощью, основаны расчеты технологического процесса, а также финансовые расчеты с поставщиками и потребителями сырья и готовой продукции. Хотя для выполнения маркировочных анализов используются различные методы (химические, физико-химические, физические), однако, в связи с высокими требованиями, предъявляемыми к их точности, чаще применяют химические (как титриметрические, так и гравиметрические) методы. При этом точность анализа нередко повышают за счет введения дополнительных операций в ходе его выполнения (например, для более полного разделения определяемых компонентов осадки переосаждают; перед осаждением удаляют вещества, повышающие растворимость осадков, и увеличивают продолжительность отстаивания их перед фильтрованием; прокаливание и высушивание осадков ведут повторно — до достижения ими постоянной массы; титрования проводят с определенной скоростью; анализу подвергают воздушно-сухой материал; одновременно проводят не менее двух параллельных определений с двумя контрольными (холостыми) опытами для внесения в результат анализа поправки на загрязненность реагентов и применяют другие подобные предосторож-

ности, способствующие повышению точности определений. Хотя подобные меры и увеличивают продолжительность выполнения анализа, что в условиях контроля производства весьма нежелательно, тем не менее это обстоятельство имеет подчиненное (по отношению к обеспечению точности) значение.

Кроме маркировочных к группе точных анализов относятся *контрольные и арбитражные*. Контрольные анализы проводят в тех случаях, когда возникает необходимость проверить или уточнить результаты, полученные маркировочными анализами, или точно установить содержание какой-либо составной части материала. Для контрольных анализов часто применяют те же методы анализа, что и для маркировочных, но выполнение анализа поручается либо более квалифицированному аналитику, либо два аналитика анализируют шифрованные пробы. Арбитражные анализы по своему характеру являются контрольными анализами, необходимость в проведении которых возникает из-за расхождения результатов анализов, полученных поставщиком и потребителем данной продукции. Целью их является установление окончательного точного химического состава анализируемого материала. Выполняются они третьей, незаинтересованной стороной. В качестве такой арбитражной организации привлекаются наиболее авторитетные лаборатории, имеющие большой опыт в проведении анализа данной продукции. Арбитражные анализы выполняют, как правило, теми же методами, что и маркировочные, но определения проводят более квалифицированные специалисты, со специально проверенными реагентами, приборами и т. п. Обычно ведется контрольный или арбитражный анализ трех или четырех навесок с двумя холостыми опытами.

Для внутризаводского контроля и наблюдения за ходом технологического процесса в наиболее ответственных его фазах (стадиях) применяют, главным образом, *скоростные (экспрессные)* анализы. Результаты последних используются для регулирования технологического процесса производства, внесения необходимых корректив (например, повышение или понижение температуры процесса, изменение концентрации реагентов и т. п.). Тем самым обеспечивается правильность принятого режима работы и, следовательно, нормальный выход продукции, соответствующей стандарту. Если для маркировочных анализов важнейшим условием является точность, то для скоростных анализов прежде всего важна повышенная скорость их выполнения, чтобы получаемые результаты могли быть своевременно использованы технологом, ведущим процесс, для обеспечения высокого качества продукции, предупреждения брака и т. п. Чем быстрее протекает технологический процесс, тем быстрее должен проводиться контролирующий его анализ: при медленном течении процесса продолжительность анализа может измеряться десятками минут, при быстром же протекании контроль его также должен быть проведен быстро, в течение 1—5 мин.

Повышение скорости анализов (в ущерб точности) достигается упрощением самого анализа, исключением или сокращением некоторых операций, заменой одних операций другими, а также путем соответствующего оборудования рабочего места (например, определения производят без параллельных опытов из отдельных навесок, что позволяет сократить число операций; для взятия навесок используют «быстроходные», т. е. второго класса точности, аналитические весы; для растворения навесок применяют заранее нагретые кислоты, «горячие» электроплиты; сокращают продолжительность кипячения и выстаивания растворов, применяют ускоренные способы фильтрования и т. п.). Для проведения скоростных анализов в подавляющем большинстве случаев вместо химических методов анализа используют более быстрые физико-химические и физические методы. Из химических методов применяют лишь титриметрические методы, а из физических — наиболее часто методы спектрального и рентгеноспектрального анализа, с помощью которых легко осуществим автоматический контроль.

Следует отметить, что производственная классификация методов технического анализа носит несколько условный характер. Развитие существующих аналитических методов, использование достижений других химических наук, новых областей знаний, успехов физики и техники, усовершенствование организации и проведения лабораторного эксперимента приводят к систематической замене устаревших методов более совершенными по точности и скорости, в связи с чем нередко изменяется и их классификация. Так, например, методы, относящиеся к скорым, практически перестают быть таковыми вследствие разработки более быстрых или же в результате того, что сам технологический процесс, благодаря некоторым научно-техническим и рационализаторским мероприятиям, значительно интенсифицируется.

4. ГОСТЫ НА МЕТОДЫ АНАЛИЗА И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

В настоящее время для определения любого элемента в любом объекте существует большое число методов, отличающихся друг от друга не только их научно-методической сущностью (химические, физико-химические, физические), но и достижимой точностью. Поэтому результаты анализов одного и того же материала, произведенные различными методами, могут существенно отличаться как один от другого, так и от действительного содержания определяемого элемента, что служит источником недоразумений.

Может случиться, что анализируемый материал окажется без основания забракованным из-за ошибочного заключения о несоответствии его состава заданной марке, или же его использование будет задержано до получения результатов контрольного (арбитражного) анализа. Во избежание этого при проведении

точных анализов (маркировочных, контрольных, арбитражных) в зависимости от характера анализируемого материала, а также преследуемой при выполнении анализа цели, из всего многообразия методов выбираются такие, которые способны наиболее правильно характеризовать химический состав материала. Эти хорошо себя зарекомендовавшие (по точности, скорости выполнения и некоторым чисто практическим качествам, в том числе экономичности), так называемые унифицированные (единообразные) методы сводят в специальные сборники стандартизованных методов анализа (сборники ГОСТов), приуроченных к отдельным объектам (руды, шлаки, чугуны, стали, сплавы, металлы и др.), причем в каждом объекте предусматривается определение лишь тех элементов, которые отражают технические условия (ТУ) на данный материал. Унификации методов предшествует их тщательное изучение в специальных лабораториях научно-исследовательских институтов с последующей проверкой на массовых анализах в условиях заводских лабораторий. Стандартизованные методы являются обязательными для арбитражных и рекомендуемыми для маркировочных анализов. Скоростные анализы унификации не подвергаются.

Каждому Государственному стандарту присваивается индекс (ГОСТ), регистрационный номер и через тире две цифры, обозначающие год утверждения, например, ГОСТ 2604—77 («Методы химического анализа легированного чугуна»). Содержание и система изложения во всех типах стандартов в основном одинаковые. Каждый стандарт содержит общие требования, в которых указываются правила отбора проб, чистота (квалификация) применяемых реагентов, класс точности используемой мерной посуды, количество параллельных навесок, точность их взвешивания, расчет титров растворов и т. п. Далее по определенной единой системе излагаются методы анализов (сущность метода, аппаратура, реагенты и растворы, проведение анализа, обработка результатов).

Стандарты (ГОСТы) на методы анализа не являются постоянными. С развитием наук, затрагивающих область химического анализа, и по мере усовершенствования техники лабораторного эксперимента они время от времени пересматриваются с целью замены устаревших методов более новыми и рациональными. При пересмотре в новом утвержденном стандарте указывается, взамен какого он введен.

Для унификации методов анализа существуют так называемые стандартные образцы (СО). Стандартные образцы представляют собой тщательно изготовленные образцы проб природных материалов или промышленных продуктов, в которых точно установлено содержание ряда элементов. Установление состава стандартных образцов проводится различными методами в ряде авторитетных лабораторий. Полученные результаты после обработки их методами математической статистики вносят в свидетельство (паспорт), прилагаемое к стандартному образцу, с указанием погреш-

ности, с которой установлено содержание того или иного элемента. Стандартные образцы должны удовлетворять двум основным метрологическим требованиям: 1) постоянству эталонируемых величин как в процессе измерения, так и в течение достаточно длительного срока службы; 2) истинному (в пределах определенной погрешности) значению величин, характеризующих эталон.

Для обеспечения первого требования материал СО должен обладать следующими свойствами: а) однородностью по химическому составу во всей своей массе, которая должна гарантировать тождественность отбираемых от СО навесок для анализа; б) неизменяемостью химического состава на период всего срока службы СО; в) физическим состоянием, соответствующим требованиям ведения химического анализа.

Стандартные образцы используют при проведении точных анализов для подтверждения их правильности. Для этого одновременно с испытуемыми пробами анализируют соответствующий стандартный образец. Если полученные для СО результаты совпадают (с учетом допустимых отклонений) с указанными в паспорте, то анализ считается выполненным правильно. Таким образом аналитик (и лаборатория в целом) избавляет себя от возможных ошибок, а также подтверждает правильность воспроизводимого метода.

При анализе какого-либо материала с применением СО последние следует подбирать таким образом, чтобы они наиболее близко соответствовали анализируемому материалу как по химическому составу и количественному содержанию элементов, так и по физической структуре. Пользуясь одним и тем же методом определения, всегда надо брать одинаковые навески стандартного образца и исследуемой пробы.

Стандартные образцы ряда материалов, подвергаемых тонкому измельчению (руды, шлаки, флюсы, огнеупоры и др.), часто являются гигроскопичными и поэтому перед применением должны быть высушены. Перед анализом СО следует тщательно перемешать.

В том случае, если найденное содержание элемента в СО отклоняется от данных паспорта, вводить какую-либо поправку в результат анализируемой пробы недопустимо. Нельзя также подвергать СО дополнительной обработке, особенно механической, для изменения размера частиц или внешнего вида образца.

Стандартные образцы должны храниться в чистом и сухом помещении, свободном от пыли, грязи и вызывающих коррозию газов.

В настоящее время все промышленные и научно-исследовательские лаборатории металлургической, машиностроительной, а также других отраслей промышленности применяют СО различных материалов, в том числе современных сплавов. Применение СО позволяет производить анализ почти без параллельных проб

и сократить количество брака; без применения СО при оценке качества продукции работа заводских лабораторий невозможна.

Стандартные образцы используются при решении научных и практических проблем, связанных с точным определением химического состава материалов, с разработкой новых и усовершенствованием уже известных методов анализа, с внедрением в практику физико-химических методов анализа, с освоением и проверкой (градуировкой) различных приборов; при помощи СО проводится установление эмпирических титров в титриметрических методах анализа, проверяется точность работы отдельных исполнителей. Применение СО устраняет конфликты между поставщиками и потребителями, часто возникающие при оценке химического состава продукции и сырых материалов. Использование СО способствует улучшению качества работы аналитических лабораторий, поднимает на более высокий научно-технический уровень аналитический контроль технологических процессов, повышает профессиональный уровень специалистов химиков.

Организация производства и выпуска СО для массовых анализов является исключительно сложной проблемой, так как создается большое количество новых материалов, вызванных бурным развитием науки и техники, весьма сложно легированных редкими и рассеянными элементами и обладающих уникальными свойствами. Процесс этот особенно интенсифицируется с конца 60-х годов.

Государственные стандартные образцы (СО I разряда) создаются специальной службой — Государственной службой стандартных образцов. Существуют международные стандартные образцы, например, образцы, созданные в соответствии с решениями СЭВ. Стандартные образцы, созданные в рамках министерств, ведомств и институтов, называются стандартными образцами II разряда. В СССР большая заслуга в создании СО принадлежит Всесоюзному научно-исследовательскому институту стандартных образцов (ВНИИСО, г. Свердловск) Министерства черной металлургии СССР. Здесь впервые в нашей стране были созданы СО руд, концентратов, сталей, сплавов и др. для нужд черной металлургии. Для аналитических лабораторий Министерства цветной металлургии СО руд и концентратов выпускаются лабораторией метрологического обеспечения физических методов анализа Иркутского университета.

5. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

На предприятиях технический анализ (аналитический контроль производства) осуществляет специальная служба, в которую входят лаборатории: центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ), цеховые, экспрессного анализа, специального назначения (анализ воды, промышленных стоков), санитарно-промышленные и

другие. Первичными участками лабораторной работы на заводе являются цеховые лаборатории, которые размещаются либо в производственных корпусах, либо поблизости от них в отдельных зданиях. Они непосредственно связаны с производством, ведут контроль исходных материалов, технологических процессов и готовой продукции. Типы анализов, выполняемых в цеховой лаборатории (маркировочные, экспрессные) определяются характером производства, которое она обслуживает. При этом продолжительность, необходимая для получения информации о составе анализируемого вещества, должна соответствовать скорости контролируемого технологического процесса. Там, где требуется быстрота аналитического определения, применяют экспресс-анализы, выполняемые в наибольшем приближении к производству — непосредственно в цехе на рабочем месте или в экспресс-лабораториях. При этом используют различные системы автоматических анализаторов, заменяющих ручной труд лаборантов. При быстрой доставке проб такие анализы выполняются и в цеховой лаборатории. Например, в лабораторию сталеплавильных цехов металлургических заводов проба от мартеновской печи доставляется пневмопочтой за 40 с. Подготовка ее для спектрального анализа занимает 1,5 мин и анализ пяти основных компонентов — 3,5 мин. Таким образом, через 5—6 мин сталевару известен состав металла и готовность его к выпуску.

Кроме контрольно-аналитических функций в цеховых лабораториях иногда выполняют и другие работы, связанные с производством. Чаще всего к ним относятся работы, проводимые совместно с технологами, по выявлению и ликвидации брака. В этом случае лаборатория проводит дополнительные анализы исходных материалов, полуфабрикатов, готовой продукции для определения присутствия в них посторонних примесей. Иногда отбирают пробы на разных стадиях производства и дорабатывают в лаборатории при тщательном соблюдении регламента. Это позволяет обнаружить производственные участки, на которых нарушается технологический режим. В цеховых лабораториях проводят также разработку и проверку рационализаторских предложений по технологии производства, если это не связано со сложной экспериментальной работой. Все эти разработки ведутся при методической помощи центральной заводской лаборатории.

Цеховые лаборатории находятся в системе ЦЗЛ и подчинены непосредственно ей. ЦЗЛ является главной лабораторией на предприятии, его научно-техническим центром. Функции центральной лаборатории разнообразны. Здесь ведутся научно-исследовательские и экспериментальные работы, направленные на использование в производстве современных научно-технических достижений, на обеспечение технического развития предприятия. В задачи ЦЗЛ входят лабораторное освоение и проверка работ, выполненных в научно-исследовательских учреждениях, последующее участие в освоении этих работ на производстве, разработка

новых, более совершенных методов анализа исходных материалов, полуфабрикатов, готовой продукции и способов контроля производства. В ЦЗЛ разрабатываются ускоренные методы анализа и аналитические способы, обеспечивающие повышенную точность определений; производится подборка аналитических методик, подготовка необходимых данных для проектов стандартов и технических условий на новые продукты, а также для пересмотра действующих стандартов; испытываются и разрабатываются новые методы определения компонентов для достижения большей надежности результатов; производится разработка методик для расширенного аналитического контроля, необходимость которого возникает при технологических осложнениях в производстве. Кроме таких крупных научно-исследовательских работ в ЦЗЛ выполняют мелкие экспериментальные работы, связанные с текущими нуждами производства (например, сложные несерийные анализы). На некоторых заводах в ЦЗЛ осуществляется контроль сырья и готовой продукции.

Современная аналитическая практика опирается на большое разнообразие методов, поэтому в ЦЗЛ имеется ряд специализированных групп или лабораторий по отдельным видам анализа. Очень часто выделяются лаборатории газового анализа, оптические, спектральные, электрохимические, хроматографические и др. Для практической помощи цеховым лабораториям ЦЗЛ имеет методические группы, которые разрабатывают методики и составляют рабочие инструкции применительно к анализу сырья и продукции данного предприятия.

Центральная заводская лаборатория располагается с учетом удобства доставки в нее анализируемых проб и связи с опытными цехами, но в стороне от зон производственной загазованности.

Многие предприятия имеют контрольные лаборатории специального назначения. К ним относятся лаборатория воды и промышленных стоков, санитарно-промышленная, теплотехническая и др. Они подчинены главному инженеру или главным специалистам предприятия.

Лаборатория воды и промышленных стоков ведет постоянный контроль за процессом очистки и качеством технической и питьевой воды, поступающей в водопроводную сеть предприятия. Кроме того лаборатория проверяет состав промышленных стоков из цехов, контролирует работу очистных сооружений для промышленных сточных вод, а также качество оборотной и спускаемой в естественные водоемы воды. Методы анализа воды и промышленных стоков очень разнообразны, поэтому лаборатория оборудуется для выполнения химических, физико-химических и биологических испытаний.

В задачу санитарно-промышленной лаборатории входят испытания, связанные с охраной труда на предприятии. Эта лаборатория производит анализ воздушной среды на территории предприятия, в производственных цехах, в отдельных аппаратах, под

лежащих ремонту, контролирует выбросы в атмосферу после поглотительных установок, испытывает чистоту спецодежды, проверяет пригодность к использованию индивидуальных средств защиты (противогазы, респираторы). Иногда лаборатория воды и промышленных стоков входит в состав санитарно-промышленной лаборатории.

Теплотехническая лаборатория проводит анализ поступающего на завод топлива, смазочных масел, топочных газов, золы, воды для питания паровых котлов и т. п.

Кроме того, на заводах имеются и другие лаборатории, например, в службе главного механика — при литейной, в антикоррозийном цехе и других. Лаборатория литейного цеха анализирует исходные материалы для литья, формовочных смесей, ведет химический анализ и механические испытания отливок, исследование структуры металлов и сплавов, и т. п. Лаборатория антикоррозийного цеха испытывает различные исходные материалы, прочность защитных покрытий, анализирует электролиты для гальванических ванн.

Деятельность заводских лабораторий тесно связана с работой отдела технического контроля (ОТК). Его главная обязанность заключается в контроле за качеством поступающего сырья и материалов, предназначенных для основных производств, выпускаемой предприятием продукции, а также за соблюдением установленной технологии. Все испытания, проводимые по линии ОТК, могут быть сосредоточены в одной или нескольких лабораториях. Лаборатории ОТК располагаются в производственных корпусах, в центральной химической лаборатории или самостоятельных корпусах.

Для выполнения своих задач ОТК имеет отдельные структурные подразделения (группы). Так, например, *группа контроля за сырьем* проверяет, в каком виде доставляется на предприятие сырье и материалы, соответствует ли упаковка и транспортирование сырья установленным требованиям, проверяет правильность хранения всех материалов и отбирает пробы для анализа. При установлении нарушений в период транспортировки, поврежденный тары или упаковки представитель ОТК участвует в составлении коммерческого акта для последующего предъявления претензий поставщику. Отобранные для анализа пробы сырья помещаются в две металлические или стеклянные банки с притертыми крышками. Каждая банка опечатывается, пломбируется и снабжается этикеткой с обозначением наименования продукта, его марки, названия завода-поставщика, массы партии, номера партии, номера вагона или цистерны (для жидких продуктов), даты отбора пробы, номера ГОСТа и т. д. Кроме того, на этикетке должна быть подпись отборщика пробы. Все эти сведения заносятся также в журнал регистрации проб сырья.

Одна из оформленных и зарегистрированных таким образом проб передается в лабораторию для анализа. Вторая проба хра-

нится до тех пор, пока весь материал не будет израсходован или окончательно принят потребителем (арбитражная или контрольная проба). Обычно такие пробы хранят в течение шести месяцев в специальных шкафах, находящихся вотапливаемых помещениях, где не производятся химические операции с применением кислот или выделением газов. В шкафу удобно иметь шесть отделений, для того чтобы пробы одного месяца помещались в одном отделении и по истечении срока хранения могли быть оттуда извлечены. Проба, поступившая на анализ, после внешнего осмотра и подтверждения правильности и целостности упаковки, регистрируется в журнале порядковым номером и отмечается дата поступления, масса пробы, а также номер и дата сопроводительного документа. Результаты анализов, а также аналитические данные по паспорту поставщика заносятся в журнал регистрации проб сырья, после чего делается заключение о качестве поступившего сырья. При несоответствии поступившего материала нормативам стандарта всю партию сохраняют в условиях, не допускающих снижения качества продукта, заявляют претензию (рекламацию) поставщику и вызывают его представителя для совместного отбора новой пробы, ее анализа или передачи для испытаний в арбитражную организацию. При установлении некондиционности поступившего сырья оформляются соответствующие акты и документы, после чего может быть заявлено требование уценки или бракуемая партия отправляется обратно поставщику.

Группа контроля готовой продукции обеспечивает контроль качества выпускаемых продуктов. Выработанная в цехах продукция предъявляется контролеру ОТК, который отбирает среднюю пробу по правилам, предусмотренным стандартом на данный продукт и помещает ее в две герметично закрывающиеся банки или склянки. Одна из проб, снабженная этикетками со всеми необходимыми данными, передается в лабораторию для анализа, другая хранится установленный срок (от трех месяцев до одного года) на случай необходимости повторных анализов в связи с рекламациями. Результаты контрольных анализов, а также все остальные сведения, относящиеся к данной пробе (наименование продукта, номер партии, число мест в партии, масса нетто, дата поступления и анализа, номер анализа) записываются в регистрационном журнале. Сюда же вносят заключение о качестве продукта, а также об упаковке и маркировке.

При соответствии продукции стандарту или ТУ на нее оформляют паспорт — документ, удостоверяющий качество, в котором указываются наименование продукции, номер стандарта, масса партии, род упаковки, номер анализа, дата выпуска продукции и др. Если ОТК бракует выпущенный цехом продукт, то выясняются причины брака и уведомляется техническое руководство завода. Забракованная партия подлежит, если это возможно, переработке или переводу в низшую сортность, иногда использованию по менее ответственному назначению. При решении воп-

росов, связанных с установлением причин брака и повышением качества продукции, а также с рассмотрением претензий потребителей на низкое качество продукции, ОТК работает совместно с ЦЗЛ.

6. ОРГАНИЗАЦИЯ ТРУДА В ЛАБОРАТОРИЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основным условием обеспечения своевременной выдачи результатов анализов и их точности является правильная, научная организация труда в химических лабораториях, которая начинается с умения рационализировать, разрабатывать и улучшать методы и приемы анализа. Решающую роль в этом играет квалификация аналитиков. Организация труда в аналитических лабораториях бывает разной в зависимости от характера производства, его масштабов и типов анализов. Широко практикуется индивидуальная система, когда анализ от начала до конца проводится одним работником, даже если при большой длительности выполнения возникает перерыв в работе. Такая система применяется при необходимости исполнить работу особенно тщательно, например, при проведении сложных или арбитражных анализов. Эта работа поручается наиболее квалифицированным аналитикам. Индивидуальная система выполнения анализов широко практикуется в исследовательской работе.

Очень часто применяется бригадная (посменная) система, когда анализы выполняются от начала до конца без перерыва и при необходимости передаются по смене другой бригаде для продолжения. Такая система практикуется в цеховых лабораториях, в аналитических лабораториях ОТК и при исследовательских работах в центральных лабораториях, если продолжительные анализы требуют срочного исполнения.

Наконец, возможна конвейерная система, когда отдельные лица выполняют одни и те же операции в однотипных анализах (подготовка проб, взвешивание, растворение, титрование и т. п.). Она обеспечивает высокую точность и производительность и может применяться при массовых анализах. Однако эта система требует со стороны исполнителей особо сознательного выполнения всей операций, так как ошибка в выполнении одной из них приводит в конечном счете к неправильному результату, а обнаружить, где допущена ошибка, часто бывает невозможно.

Большое значение имеет умелое распределение рабочего времени в соответствии с выполняемыми операциями и целесообразное расположение нужного числа приборов и посуды. Рабочие места аналитиков должны быть расположены так, чтобы непроизводительные потери времени (например, на хождение от весов к вытяжному шкафу, от шкафа к рабочему столу, затем к титровальному столу и т. д.) были минимальными. Все необходимое надо иметь под рукой. И наоборот, на рабочем месте не допуска-

ется ничего лишнего, в частности, невымытой посуды и всякого рода отходов. Посуду и реагенты располагают по принципу: чем чаще требуется предмет, тем ближе он должен находиться. То же самое относится к рабочим журналам, справочникам и т. п. При выполнении массовых однотипных анализов рабочие места и приборы целесообразно размещать в последовательности связанных с ними операций данного анализа. Стеклоянную и фарфоровую посуду рекомендуется заранее нумеровать. Фильтрование во многих случаях можно ускорить, проводя его под разрежением и применяя, когда возможно, фарфоровые воронки с сетчатым дном. Намного ускоряется фильтрование при использовании «жатых» (складчатых) фильтров. Промывать осадки удобно из колб, установленных на специальных штативах. При необходимости колбы обогреваются электроплитками. Растворы (или воду) из них сифонируют через резиновые трубки. При выполнении единичных анализов применяют промывалки; число их должно соответствовать числу промывных растворов.

Приготовление проб целесообразно организовать так, чтобы в лабораторию они поступали подготовленными для анализа, в плотно закрывающихся металлических боксах. На заводах черной металлургии представляет интерес организация работы спектрально-аналитических лабораторий. Пробы из цехов доставляются пневмопочтой, быстро обрабатываются и внутренней пневмопочтой подаются на квантометр для анализа. Результаты сразу сообщаются в цех по телефону или телетайпу.

Весовая комната должна находиться как можно ближе к рабочим местам аналитиков; при выполнении экспресс-анализов аналитические весы желательно устанавливать у рабочих мест.

Производительность труда в лаборатории повышает и так называемая «малая механизация», например, при массовой работе кислоты для растворения и других целей быстро и удобно можно отмеривать из бюреток вместимостью 100—200 мл, укрепленных у вытяжных шкафов и заполняющихся самотеком из бутылей, установленных выше бюреток, или под давлением сжатого воздуха из бутылей, стоящих под шкафами. На вытяжном шкафу следует иметь склянку с дистиллированной водой, подаваемой через резиновую трубку самотеком для обмывания стекол и стенок стаканов. Для ускорения титрования применяют бюретки с автоматическим заполнением титрантом, автоматической установкой нуля и с освещением снизу колбы с титруемым раствором. При этом на процесс затрачивается 4—5 мин вместо 8—10 мин, необходимых для обычного титрования. При титровании вместо ручного перемешивания и взбалтывания целесообразно использовать магнитные мешалки. Рациональные устройства не только экономят время работающего, но иногда и снижают опасность в обращении с кислотами, щелочами и ядовитыми веществами. Так, например, быстро и безопасно слить концентрированную кислоту из бутылки можно при помощи сифона.

Для наилучшего использования рабочего времени аналитик должен найти в работе правильное совмещение отдельных операций, например, во время подготовки проб, взятия навесок, титрований одновременно в других анализах проводятся такие операции, которые не требуют прямого участия и наблюдений, но занимают длительное время: сушка, прокаливание, выпаривание, отгонка воды при определении влаги дистиляционным методом и др. В экспериментальной работе рациональное использование времени часто достигается одновременной постановкой нескольких параллельных опытов.

В современной промышленности удельный вес лабораторного труда все время возрастает и поэтому очень важно постоянно совершенствовать его организацию. Внедрение автоматических приборов для анализа, физико-химических и физических методов, позволяющих производить ускоренные аналитические определения, является большим вкладом в научную организацию труда в лабораториях. Новая техника, которая и далее будет все больше внедряться в заводские лаборатории, существенно меняет их облик, содержание и условия работы. Как правило, инструментальные методы при массовых однотипных определениях во много раз ускоряют выполнение анализов по сравнению со старыми способами.

При организации аналитического контроля все шире применяются автоматизированные системы. Они устроены так, что информация как с автоматических анализаторов, так и при ручном выполнении анализов собирается в едином центре, откуда затем автоматически передается на оперативный диспетчерский пункт и в административный центр объекта. Диспетчерский пункт на основе полученной информации воздействует на технологический процесс. Это воздействие может проводиться как непосредственно дежурным оператором, так и электронным счетно-решающим устройством, выводящим процесс на оптимальный режим. Информация, поступающая в административный центр, имеет регистрирующий характер для последующего контроля работы агрегатов.

ГЛАВА II

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОТБОРЕ СРЕДНИХ ПРОБ

Проведение технического анализа включает две обязательных операции: отбор проб и их анализ. Отбор проб является весьма важным и ответственным моментом, потому что для анализа требуется небольшое количество материала (~ 1 г), а состав его должен отражать состав обычно весьма значительных (до тысячи тонн) масс природных или промышленных объектов. Поэтому

отбирают среднюю пробу. Средней пробой данного количества или данной партии материала называется небольшое количество его, по химическому составу наиболее близко соответствующее среднему составу всего материала. Неправильно отобранная проба будет неверно характеризовать состав всего материала. Как бы точно и аккуратно ни был затем произведен анализ такой пробы, правильный результат можно будет отнести только к анализируемому количеству, но не ко всей массе исследуемого материала. В результате анализа такой пробы создается неверное представление о составе материала. А это поведет к тому, что, во-первых, технолог не сможет правильно вести производственный процесс, и, во-вторых, будет нанесен материальный ущерб предприятию, так как оно оплачивает получаемое сырье или устанавливает сорт готового продукта по содержанию в нем нужного вещества.

На заводах отбор проб и подготовку их для передачи на анализ производят работники цехов и ОТК, которые и отвечают за правильность отбора. Тем не менее каждый химик-аналитик и опытный препаратер должны быть знакомы с этой операцией, следить за качеством отобранных проб и в случае явных дефектов должны отказаться их анализировать и потребовать повторного отбора

Методы отбора проб весьма разнообразны и зависят как от агрегатного состояния вещества (твердое, жидкое или газообразное), так и от степени его однородности. Чем однороднее вещество, тем легче взять среднюю пробу. Для вполне однородного вещества достаточно взять в любом месте любое количество материала и произвести анализ, чтобы получить правильные данные о составе всей исследуемой массы материала. Наиболее просто отбираются пробы газов и смешивающихся жидкостей. Однако отбор проб указанных материалов имеет свою специфику, который в настоящем учебнике не рассматривается.

Твердые природные объекты и технические продукты редко бывают однородными, поэтому отбор их средней пробы может представлять значительные трудности. В настоящее время для каждого материала, состав которого нужно установить, разработана соответствующая методика отбора средней пробы, установленная ГОСТом.

Отбор пробы твердых веществ

Твердые материалы могут быть сыпучими (руды, концентраты) независимо от крупности кусков (от весьма крупных до порошкообразных), или штучными, как, например, металлические слитки (чущки). Чем крупнее и неоднороднее материал, тем труднее взять среднюю пробу. Неоднородность материала обусловлена различными причинами:

1) природные скопления вещества не возникают обособленно, а находятся среди других пород или в их непосредственной бли-

зости, и при добыче из земли одних веществ к ним примешиваются другие;

2) крупные и мелкие куски многих сыпучих материалов могут иметь неодинаковый состав. Поэтому при отборе проб необходимо отбирать и крупные куски и мелочь в количествах, пропорциональных их действительному содержанию в материале;

3) расслаивание материала (сегрегация) вследствие различной величины кусков и различной плотности, что увеличивает неоднородность материала. Сегрегация происходит в результате перемещения материала и связанной с этим тряски; при этом мелочь располагается в нижних слоях, а крупные куски — ближе к поверхности. При насыпании материала в кучу с транспортеров, элеваторов и т. п. также наблюдается сегрегация: крупные куски материала скатываются и скопляются у основания кучи, а мелочь собирается в середине. Явление сегрегации еще более затрудняет отбор проб;

4) неоднородность материала может возникнуть при его хранении в результате химических изменений от действия внешних факторов: присутствие кислорода и углекислого газа, изменения температуры и пр. Небрежное хранение приводит к загрязнению материала. В поверхностных слоях материал теряет влагу в сухое время или, наоборот, увлажняется при сырой погоде. Степень влажности внутри и снаружи кучи или штабеля может оказаться очень различной;

5) химическая неоднородность твердого металла возникает в результате физико-химических процессов, происходящих при застывании и кристаллизации жидкого металла. Например, при отливке чугуна металл затвердевает сначала снаружи. Температура затвердевания чистого железа более высока, чем температура затвердевания сплава его с примесями; поэтому поверхность чугуна состоит, главным образом, из железа. Примеси при затвердевании чугуна оттесняются внутрь его, где и затвердевают вместе с железом. Особенно часто неравномерно распределены в слитке стали или чугуна углерод, сера, фосфор. Таким образом, поверхность отливки будет беднее примесями, чем внутренние части. Чем крупнее отливки, тем сильнее происходит такое расслаивание. Это явление называется ликвацией. Поэтому проба, взятая только с поверхности или только из внутренней части отливки, не будет соответствовать среднему составу материала.

Для того чтобы отобранная проба по своему составу соответствовала действительному составу материала, следует брать большое количество проб из партии и учитывать крупность кусков, явление сегрегации, а также изменения от действия внешних условий при длительном хранении материала в кучах и штабелях.

Отбираемые на химический анализ пробы бывают первичные, лабораторные и аналитические.

Первичные пробы сыпучих материалов отбирают, в зависимости от обстоятельств, либо на месте хранения (из хранилищ, упаков-

ванных мест, штабелей, куч), либо при перевозке, погрузке, выгрузке из вагонов, вагонеток, судов, с конвейеров, элеваторов, транспортеров и т. п. Число мест, подлежащих опробованию, устанавливается стандартами, в которых указывается, из каких мест, как и сколько материала следует брать для составления первичной пробы.

Отбор проб производится с помощью специальных приспособлений (лопаты с закраинами, совки, различного типа механические пробоотборники). Для отбора проб порошкообразных материалов, находящихся в таре (мешках, бочках, ящиках и т. п.),



Рис. 1. Щуп для отбора проб сыпучих веществ

применяют щупы. Щуп представляет собой железный или медный узкий желоб, заостренный с одного конца и имеющий рукоятку на другом конце (рис. 1). Для взятия пробы щуп погружают в исследуемый продукт в вертикальном или горизонтальном положении; при этом в прорез желоба насыпается материал, после чего щуп извлекают вместе с пробой. Масса отобранной первичной пробы почти всегда бывает значительной (до нескольких сотен, а иногда и тысяч килограммов). Количество первичной пробы руды зависит от качества руды и размеров в ней кусков. Чем беднее руда и больше куски ее, тем большую массу пробы приходится отбирать. В лабораторию же для анализа посылают только часть отобранного

материала — от 0,5 до 2 кг (лабораторная, или сокращенная первичная проба), крупностью 80—100 меш *. Отсюда вытекает необходимость в сокращении первичной пробы таким образом, чтобы состав полученной в результате этой операции лабораторной пробы был бы тождественен среднему составу как всего материала, так и первичной пробы.

Сокращение первичной пробы сопровождается ее *перемешиванием* и *измельчением* (дроблением, растиранием). Все эти операции, которые могут повторяться и чередоваться в различном порядке в зависимости от характера пробы, носят название *разделки* пробы. При разделке первичной пробы до лабораторной придерживаются следующих правил:

1) первичную пробу следует отбирать в плотно закрывающуюся, удобную для переноски, тару и хранить ее в неоттапливаемом помещении в хорошо закрытых ящиках. Продолжительность хранения первичной пробы не должна быть более суток;

2) изменение влажности при разделке должно быть наименьшим, поэтому разделять пробу надо быстро;

* Меш — число отверстий в сите на 1 линейный дюйм или на 25,4 мм. Материал, прошедший через отверстия сита, обозначается знаком —, оставшийся на сите — знаком +.

3) орудия для измельчения должны быть достаточно прочными, чтобы в пробу не попадали в результате истирания материалы, из которых сделаны части этих орудий;

4) отдельные порции, получаемые при сокращении пробы, должны быть одинаковыми по величине и составу;

5) измельчают все куски без исключения, нельзя отбраковывать трудноизмельчаемые куски;

6) чем меньше отбираемое количество материала при сокращении первичной пробы, тем меньше должны быть размеры его частиц.

Ниже приведен примерный отбор проб по размерам кусков:

Наибольший размер кусков, мм	25	13	3
Наименьшая масса пробы после сокращения, кг	60	15	3,75

В зависимости от размеров кусков пробы и ее массы измельчение проводят ручным или машинным способами. Большие куски и массы (десятки, сотни килограммов) подвергаются измельчению дроблением в дробильных машинах различных конструкций (щековые, шаровые, стержневые, молотковые дробилки). Очень крупные куски дробят вручную молотками или кувалдами на стальной плите. После этого большие массы измельчаются в валковых дробилках или дисковых истирателях; при небольшой массе материала измельчение проводят вручную в стальных или фарфоровых ступках.

Следующей операцией разделки проб является их перемешивание, которое осуществляется различными способами в зависимости от массы пробы. Наиболее простым, но трудоемким способом перемешивания, является *перелопачивание*. Этот способ применим при массе первоначальной пробы в несколько сот килограммов и крупности максимальных кусков до 100 мм. Перелопачивание проводится на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке многократным перебрасыванием пробы лопатами из одной кучи в другую.

Способ кольца и конуса является наиболее распространенным способом ручного перемешивания большого количества пробы. Для этого проба раскладывается в кольцо диаметром примерно вдвое большим, чем диаметр конической кучи сокращаемого материала. Затем один или несколько пробщиков с лопатами, продвигаясь по кругу вдоль внешней или внутренней линии кольца, перебрасывают материал из кольца в конус, образуемый в центре кольца. При этом материал из каждой лопаты должен ссыпаться точно на вершину конуса. По мере увеличения конуса крупные куски скатываются с вершины к его основанию. Задача состоит в том, чтобы ось конуса не смещалась от вертикали, а крупные куски скатывались равномерно по всей его периферии. При этом процесс сегрегации не только не ослабляется, но, наоборот, усиливается. Однако это усиление производится искусственно: сегрегация сознательно направляется по радиусам — симметрично

по отношению к оси конуса. После образования конуса его сплющивают сверху в диск широкой доской или лопатой, а затем преобразуют диск в кольцо, после чего операция насыпания конуса повторяется снова. Перемешивание по способу кольца и конуса, в зависимости от неравномерности пробы, производится до трех раз.

Способ перекачивания заключается в том, что перемешиваемый материал высыпается на квадратную подстилку из брезента, клеенки, пленки или плотной бумаги. Затем каждый угол подстилки попеременно приподнимают до тех пор, пока проба не переместится к противоположному углу. Для удовлетворитель-

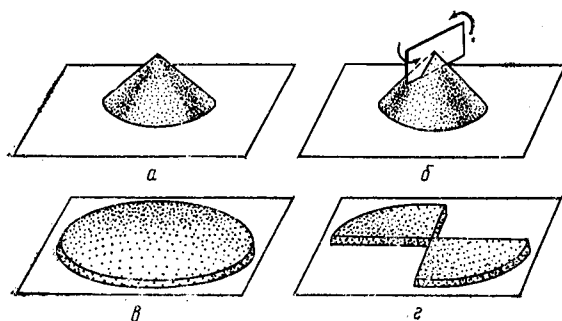


Рис. 2. Схема квартования первичной средней пробы:

а — перемешанная куча;
б — расплющивание кучи;
в — расплюснутая куча;
г — куча, разделенная на секторы

ного перемешивания необходимо не менее 20—30 перекачиваний по обеим диагоналям. Способ перекачивания применяется для проб массой до 20—25 кг при крупности не более 10 мм.

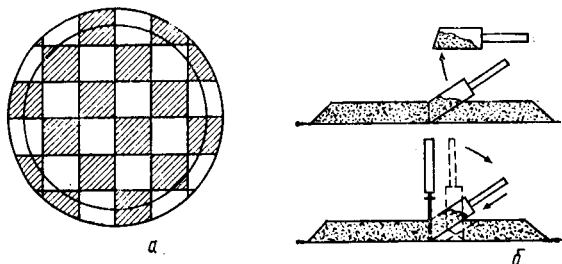
Механическое перемешивание производится либо в специальных смесительных устройствах, либо в лабораторных шаровых мельницах.

Перемешанный тем или иным способом материал сокращают особыми приспособлениями — делители различных конструкций или ручным способом посредством *квартования*. В последнем случае пробу, насыпанную в кучу в форме конуса, расплющивают в диск равномерной толщины, надавливая на вершину конуса широкой доской или же вставляя в нее деревянную дощечку с острым краем и поворачивая ее вокруг оси конуса, как показано на рис. 2. Операцию получения диска из конусообразной кучи повторяют 2—3 раза, после чего приступают к квартованию — делят диск на четыре равных сектора двумя взаимно перпендикулярными диаметрами. Два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся перемешивают и сокращают по описанной методике до тех пор, пока не будет достигнута минимально необходимая при данном измельчении масса, определяемая по специальным таблицам или рассчитываемая по приближенным формулам.

После последнего сокращения и перемешивания пробы коническую кучу расплющивают (как для сокращения) и делят на 15—20 равных квадратов со стороной 50 мм взаимно перпендикулярными линиями (рис. 3). Из середины квадратов плоским совком отбирают в шахматном порядке порции по всей глубине слоя. Отобранную таким образом лабораторную пробу помещают в две металлические или стеклянные банки с притертыми крышками. Одну из банок после соответствующей упаковки и снабжения этикеткой с необходимыми данными направляют в лабораторию на анализ, а вторую сохраняют в течение шести месяцев на случай рекламации. В лаборатории

Рис. 3. Схема отбора пробы для отправки в лабораторию:

а — куча, разделенная на квадраты; б — отбор пробы совком



проба после регистрации подвергается дальнейшей разделке для приготовления аналитической пробы.

При анализе многих твердых веществ требуется определить влажность; для этого определения отделяют часть пробы. Остальная часть идет или непосредственно на разделку, или доводится сначала до воздушно-сухого состояния. Разделка пробы заключается в ее сокращении и измельчении. Сокращение проводят квартованием, точно так же, как и при разделке первичной пробы, до количества, необходимого для анализа (5—10 г). Сокращенную пробу истирают в стальной, фарфоровой, агатовой или яшмовой ступке и просеивают через сита, после чего пересыпают в стеклянную банку с резиновой или притертой стеклянной пробкой. Степень измельчения пробы определяет полноту вскрытия ее при дальнейшей обработке кислотами или сплавлением, что, в свою очередь, является залогом получения воспроизводимых результатов анализа. Проба считается достаточно измельченной, если при растирании материала между пальцами не ощущаются отдельные крупинки (тонина пудры с диаметром частиц 0,074 мм, или 200 меш.).

При взятии навески для анализа пробу в банке следует тщательно перемешивать, а сам отбор навески производить из двух-трех мест на разной глубине.

Отбор проб металлов и сплавов представляет некоторую особенность. В жидком состоянии сплавы однородны и взятие проб от них не представляет трудности. Пробу отбирают специально ошлакованной металлической ложкой с длинной ручкой. Цель

ошлакования ложки — изоляция отбираемой пробы жидкого металла от возможной окалины, покрывающей ложку, а также и от самого металла ложки, которые могут исказить химический состав отбираемой на анализ пробы металла. Пробу доменного чугуна отбирают в специальные чугунные изложницы с разливочной машины в различные моменты слива; пробы от жидкой стали и сплавов отбирают в металлические стаканы как из печи по ходу плавки (для контроля процесса выплавки металла), так и из-под ковша в процессе разливки готового металла (маркировочные пробы). По ходу плавки, в зависимости от химического состава стали и ее свойств, пробу отбирают или в виде небольших слитков (0,5—1 кг), или в виде «скрапины», т. е. тонкого

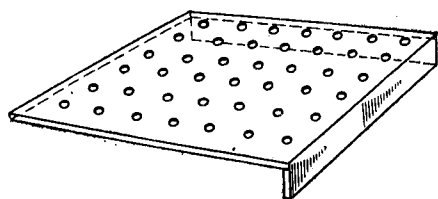


Рис. 4. Шаблон для сверления отверстий в медном слитке

слоя металла, налитого на лопату (быстрозакаляющиеся, твердые и хрупкие стали). Количество отбираемых проб зависит от выбранной технологии выплавки, химического состава металла и тоннажа плавки. Отобранные пробы металла поступают в пробные лаборатории, где из них готовят лабораторную пробу для анализа, отвечающую среднему составу материала.

Отбор проб от сплавов проводится различными способами в зависимости от их сорта (марки). От мягких материалов (чистые металлы, некоторые чугуны, сплавы, ферросплавы, углеродистые, среднелегированные, конструкционные и нержавеющие стали) лабораторная проба отбирается в виде стружки, получаемой сверлением, фрезерованием или строганием металлической пробы, очищенной от окалины и загрязнений наждачным кругом или стальной щеткой. Принимая во внимание процесс ликвации, пробу металла просверливают насквозь или до середины слитка с противоположных сторон. Для определения мест сверления пользуются специальными шаблонами (рис. 4); наложив шаблон на слиток, его сверлят в точках, соответствующих отверстиям.

При отборе пробы металла, раскатанного в виде листа, сверление производят в нескольких местах по определенной схеме, например, в шахматном порядке.

От образцов твердых и хрупких материалов (некоторые сорта чугунов, сталей, сплавов, ферросплавов) лабораторные пробы готовят в виде крупки, получаемой после дробления скрапины, или кусочков металла в специальных ступках, или в виде порошка, получаемого после истирания пробы в агатовой ступке. Для определения некоторых примесей, например, кислорода, пробу отбирают в виде кусочков, а не стружки (во избежание окисления). Кусочки сплава вырубает с противоположных очищенных мест

слитка зубилом. Высеченные кусочки расплющивают на накопальне в тонкие листки, которые разрезают на стружку. Пробу листового железа или проволоки малого диаметра нарезают ножницами. Во всех случаях от полученной стружки, крупки или порошка отбирают среднюю пробу.

Отбор проб от шлаков и штейнов, если последние находятся в огнежидком состоянии, производят аналогично металлам, зачерпыванием от каждого выпуска небольшой порции. Шлак гранулируют в воде. Все пробы, взятые за сутки, смену и т. д. измельчаются, смешиваются и сокращаются до массы лабораторной пробы. Можно взять пробу, опуская и затем быстро вынимая железный лом в жидкий шлак или штейн. Проба пристает к лому в виде корки и по охлаждению легко отстает. Оставший материал измельчают и из него отбирают пробу.

ГЛАВА III

МЕТОДЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для количественного определения компонентов различных природных и технических объектов часто бывает необходим предварительный перевод их в растворимое состояние, которое может быть достигнуто путем обработки измельченных проб соответствующими реагентами в определенных условиях.

Методов переведения объектов в раствор очень много и выбор их зависит как от свойств самого материала и применяемых для этого реагентов, так и от последующего хода анализа.

Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот, солей и щелочей) и «сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Каких-либо общих правил выбора способа разложения указать нельзя, так как в каждом конкретном случае он определяется несколькими требованиями, главнейшим из которых является полное вскрытие анализируемого образца.

Иногда материал (руды и т. п.) перед анализом высушивают для удаления или определения гигроскопической влаги. Высушивание (до постоянной массы) следует производить при 105—120° С в электрическом сушильном шкафу, снабженном автоматическим регулятором температуры.

При анализе некоторых руд их иногда (после взятия требуемой навески) подвергают обжигу для разрушения органических примесей, наличие которых может осложнить выполнение анализа.

Обжиг производят в фарфоровом тигле в электрической печи или на пламени горелки. Следует иметь в виду, что при этом некоторые компоненты руды улетучиваются (например, вода, сера, угольная кислота, мышьяк, сурьма, ртуть и др.) или изменяют свой состав (например, FeO переходит в Fe_2O_3). Поэтому в случаях, когда указанные составные части должны быть определены в той же навеске, обжиг недопустим. В ряде случаев предварительный обжиг (термическое разложение) является единственно возможным средством «вскрытия» соответствующего компонента, обеспечивающим количественное его определение. Таким путем разлагают, например, тонкоизмельченный ферровольфрам или иной сплав с высоким содержанием вольфрама (например, сверхтвердый), в результате чего образуются нерастворимая в кислотах вольфрамовая кислота и оксиды других металлов (Fe , Mn , Ni , Cu и др.), большинство которых растворимо в кислотах. Этим пользуются для отделения вольфрама от сопутствующих компонентов.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ «МОКРЫМ» СПОСОБОМ

Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб могут быть растворы как индивидуальных минеральных и органических кислот, так и их различных смесей. Реже в качестве реагентов используют растворы солей и оснований (щелочей). Скорость растворения обычно увеличивается с повышением температуры.

Чаще всего разложение руд и минералов проводят *соляной* кислотой. Основные преимущества соляной кислоты заключаются в растворимости большинства ее солей в воде, незначительном восстановительном действии при растворении и высокой летучести. В ряде случаев, в зависимости от природы разлагаемого объекта, обработку его соляной кислотой проводят либо в присутствии восстановителя (хлорид олова SnCl_2 , металлический алюминий, H_2O_2 и др.), либо в присутствии окислителя (хлорат калия KClO_3 , хлорит натрия NaClO_2). Большая часть силикатов соляной кислотой не разлагается.

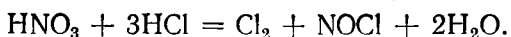
Исключительно хорошим растворителем магнетита FeO · Fe_2O_3 и некоторых других окисленных минералов является *бромистоводородная* кислота. При окислении бромистого водорода выделяется элементный бром, который является окисляющим растворителем для всех сульфидов. Реакционную смесь обычно получают смешением бромистоводородной и азотной кислот или растворением брома в соляной кислоте. Для разрушения карбидов при определении неметаллических включений в стали используется обработка раствором монобромидов иода IBr в бромистоводородной кислоте.

Фтористоводородная (плавиковая) кислота в отличие от других минеральных кислот реагирует с кремнием, кремнеземом и с силикатами с образованием очень неустойчивого и летучего

фторида кремния SiF_4 . При разложении с фтористоводородной кислотой образуются прочные фторидные комплексы металлов, которые можно разрушить, отгоняя фтористый водород выпариванием с нелетучей минеральной (например, серной) кислотой. Для вытеснения фторид-иона применяют также щавелевую кислоту. Она нелетуча, и избыток ее легко разрушается при нагревании. По окончании растворения образца в плавиковой кислоте в раствор добавляют борную кислоту, чтобы связать HF в борофтористоводородную кислоту HBF_4 . Разложение анализируемых образцов плавиковой кислотой во избежание разрушения стекла необходимо проводить в платиновой либо тефлоновой (фторопласт-4) посуде. Платина устойчива по отношению к 40%-ной HF при температуре ниже температуры ее кипения ($\sim 120^\circ \text{C}$); с тефлоном можно работать при температурах до 250°C .

Разбавленная и концентрированная азотная кислота, будучи сильным окислителем, энергично растворяет ряд минералов, главным образом группы сульфидов. Окисление серы в сульфидных рудах необходимо проводить на холоде или разбавленной кислотой, иначе выделяется элементарная сера, которая окклюдирует значительные количества определяемых компонентов. Удаление нитрат-ионов проводится повторным выпариванием с серной кислотой или лучше со смесью соляной и серной кислот. Если летучие компоненты (Hg , Se , Te , Zn , As , Pb , Sb) не определяются, то удобнее всего перевести сульфидный материал в оксиды кратковременным обжигом при $600\text{--}700^\circ \text{C}$ и затем уже разложить азотной кислотой. Этот метод применяется, например, при быстром определении меди в халькопирите CuFeS_2 . Разложение азотной кислотой проводят в стеклянной либо тефлоновой посуде. В последней можно кипятить даже дымящую азотную кислоту.

В чистом виде азотную кислоту для разложения применяют редко; обычно ее используют в смеси с другими кислотами. Смесью концентрированных азотной и соляной кислот называют *царской водкой*; кислоты обычно берут в объемном соотношении 1 : 3. Действующим началом растворителя является хлористый нитрозил NOCl и свободный хлор:



При растворении многих металлов и оксидов происходит пассивация их поверхности и в отдельных случаях образуются основные нитраты, что замедляет растворение. Поэтому разложение проводят сначала одной соляной кислотой, а затем по частям добавляют азотную кислоту с таким расчетом, чтобы соотношение кислот было равно 3 : 1. Царская водка энергично разлагает практически все сульфиды металлов, полиметаллические руды меди, цинка и свинца, минералы группы простых оксидов и гидратов, природные фосфаты кальция (например, апатит), некоторые силикаты. Иногда окислительные свойства царской водки усили-

зают добавлением брома или хлората (например, при разложении пирита FeS_2).

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 1 получила название *лефтортовой водки*, или *обратной царской водки*. Ее окислительное действие можно повысить, добавив небольшое количество KClO_3 , HBr , HClO_4 или несколько капель Br_2 . Применяют лефтортову водку для окисления сульфидов до сульфатов; однако, во избежание выделения элементарной серы или улетучивания сероводорода, окисление необходимо проводить на холоде. Обратная царская водка успешно используется при разложении железных и марганцевых руд и не слишком богатых полиметаллических руд. Разложение как царской, так и обратной царской водкой проводят в стеклянной посуде либо в изделиях из тефлона.

Иногда растворяющую способность азотной кислоты усиливают добавлением серной. Этот метод дает хорошие результаты при разложении некоторых фосфатов, сульфидных минералов и полиметаллических руд. Смесь указанных кислот удобна в тех случаях, когда необходимо выделить из раствора азотную кислоту, так как она нередко создает нежелательную окислительную среду. При нагревании до появления паров серной кислоты образуется сравнительно большое количество нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 (сильный окислитель!), которая разлагается при трехкратном разбавлении водой и последующем многократном нагревании до появления паров серной кислоты. Разложение *смесью азотной и хлорной кислот* применяется при анализе сульфидных минералов, включая пирит.

Кроме смесей азотной кислоты с теми либо иными кислотами на практике применяют также смеси ее с различными окислителями, имеющими относительно высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов. Этот прием используют при анализе сульфидных соединений (и арсенидов), поскольку окисление сульфидной серы в сульфатную действием одной азотной кислоты протекает на холоде сравнительно медленно, а при нагревании возможно образование элементарной серы. К таким окислителям относятся хлорноватокислые калий и натрий (KClO_3 и NaClO_3).

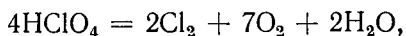
Эффективными растворителями сульфидов цветных металлов являются смеси азотной кислоты с бромом, с бромом и хлоратом, с соляной кислотой и бромом, с иодидом. Смесь азотной кислоты с пероксидом водорода энергично растворяет марганцевые окисленные руды и минералы.

Нагретая концентрированная серная кислота действует как окислитель, восстанавливаясь обычно до сернистой кислоты; иногда реакция идет до образования серы и сероводорода. Серная кислота является активным растворителем некоторых минералов и руд (сульфидов, фосфатов, силикатов и др.). Растворяющую способность серной кислоты в некоторых случаях можно увели-

чить, повысив температуру кипения кислоты или же снизив парциальное давление ее ангидрида добавлением сульфатов щелочных металлов или аммония. Такая смесь является хорошим растворителем сульфидов, плохо разлагающихся одной серной кислотой, а также нитридов металлов. В некоторых случаях разложение серной кислотой проводят в присутствии окислителя (перманганата калия KMnO_4 , диоксида марганца, нитратов щелочных металлов, бихромата калия и др.).

Очень часто для разложения минерального сырья серную кислоту используют в смеси с другими минеральными и органическими кислотами (соляной, бромистоводородной, щавелевой). Смесь серной и азотной кислот при соотношении 1 : 2,5 применяют для «мокрого» сжигания органических веществ (например, бумажного фильтра). Сильной восстановительной способностью обладает смесь концентрированной серной кислоты с элементарной серой: при нагревании кислоты происходит частичное окисление серы до сернистого ангидрида, который и осуществляет восстанавливающее действие. Разложение концентрированной серной кислотой следует проводить в стеклянной либо тефлоновой посуде. Платина значительно корродируется серной кислотой, особенно при нагревании.

Хлорная кислота по многим своим свойствам очень похожа на серную. Концентрированная хлорная кислота (70—72%) при температуре, близкой к температуре кипения (203° С) обладает весьма сильной окисляющей и водоотнимающей способностями. Имея высокую температуру кипения, хлорная кислота способна вытеснить из растворов и солей ряд других летучих кислот (HNO_3 , HCl , HF), образуя хорошо растворимые, за редким исключением (калий, рубидий, цезий), в воде, спирте и ацетоне соли. Из-за сильного окисляющего действия горячей концентрированной хлорной кислоты, связанного с ее разложением с выделением кислорода по реакции



иногда наблюдаются сильные взрывы (например, при окислении различных органических веществ). Поэтому в соответствующих случаях необходимо предварительно обработать подобные вещества концентрированной азотной кислотой (при нагревании); лишь после этого применяют хлорную кислоту. В соответствии со сказанным хлорную кислоту используют при анализе хромистых руд и шлаков, феррохрома, нержавеющей (хромистых) сталей, ферровольфрама, феррониобия и других труднорастворимых объектов. Хлорную кислоту очень часто применяют для выделения кремниевой кислоты и прежде всего в тех случаях, когда присутствующие вещества образуют нерастворимые соединения с соляной или серной кислотами. Смесь хлорной и серной кислот применяют для разложения очень устойчивых минералов (например, хромшпинелей). Хлорная кислота в смеси с азотной

или фосфорной (1 : 1) удобна для разложения сульфидов. Смесь соляной, серной и хлорной кислот весьма энергично растворяет никелевые, железные и марганцевые руды. Хлорная кислота часто применяется для растворения металлов и их сплавов.

Фосфорная кислота используется лишь в некоторых специальных случаях. Благодаря присущим этой кислоте комплексобразующим свойствам ею можно разлагать такие устойчивые минералы, как хромиты, природные фосфаты р. з. э. и сложные минералы титана, ниобия и тантала. При проведении анализов минерального сырья довольно часто используют смеси фосфорной кислоты с другими растворителями: так, фосфорная кислота с добавкой азотной кислоты разлагает некоторые сульфидные и окисленные соединения цинка и меди; смесь фосфорной кислоты и пероксида водорода или азотной кислоты — эффективный растворитель марганцевых минералов. Иногда в качестве комплексобразующего растворителя вольфрамовых минералов и руд применяют смесь хлорной и фосфорной кислот. Фосфорная кислота в смеси с серной растворяет многие окисленные минералы, например, богатые железные руды, некоторые силикаты, а также шпинели; в последнем случае к смеси часто добавляют окислитель.

Органические кислоты применяются при разложении минерального сырья лишь в единичных случаях, главным образом при фазовом анализе. Наиболее часто используется уксусная кислота, иногда с добавкой брома (для разложения сульфидов). Остальные кислоты (щавелевая, винная, лимонная, муравьиная, трихлоруксусная) применяются в особых случаях. Последнее замечание справедливо и по отношению к растворам солей и оснований. Кипящим раствором едкого натра можно перевести в раствор некоторые металлы (особенно алюминий) и большинство неметаллических элементов.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ „СУХИМ“ СПОСОБОМ

В тех случаях, когда обработка кислотой или смесью кислот не приводит к достаточному разложению анализируемого материала, применяют сплавление его или образовавшегося нерастворимого остатка с соответствующими плавнями при высокой температуре. При сплавлении происходят сложные процессы, зависящие как от состава сплавления материала, так и от температуры. В результате сплавления образуются как растворимые, так и нерастворимые в воде соединения, которые обычно легко растворяются в кислотах. Следовательно, при сплавлении одновременно с разложением пробы происходит разделение некоторых элементов.

Большая эффективность разложения сплавлением по сравнению с разложением «мокрым» путем объясняется использованием при сплавлении более высоких температур, при которых гетерогенные реакции проходят значительно быстрее. Скорость разложения твердого вещества примерно пропорциональна его поверхности,

а последнюю можно значительно увеличить, измельчая вещество тем или иным способом. Сплавление можно производить на горелках или в муфельных печах.

Целесообразный выбор плавня для каждого отдельного случая зависит от основной аналитической цели, в частности, от намеченной схемы анализа, для достижения которой производится разложение пробы, от характера исследуемого материала (его химического состава и физических свойств) и от свойств самого плавня. Каждый из плавней (или их отдельные группы) обладает некоторым характерным для него химическим воздействием, результат которого сказывается на продукте разложения — плаве. Обычные плавни в большинстве являются соединениями щелочных металлов: это или *щелочные* плавни — гидроксиды, пероксиды, карбонаты и бораты, или *кислотные* (кислые) плавни — бисульфаты, пиросульфаты и бифториды. Многие из веществ, применяющиеся для сплавления, обладают также окислительными или восстановительными свойствами.

При сплавлении с рядом щелочных плавней (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, KCN и различные их смеси) происходит окисление многих элементов (Mn , Cr , S и др.), входящих в состав минералов, в результате более тесного соприкосновения с воздухом по сравнению с простым прокаливанием, без применения плавня. Окисляющее действие этих плавней может быть усилено введением в их состав KNO_3 , $KClO_3$, Na_2O_2 и др., но обычно с течением времени окисление доходит до конца и без прибавления окислителей. Окисляющее действие кислых плавней значительно слабее, чем действие карбонатов или гидроксидов, или вовсе не проявляется (например, Mn (II) и Cr (III) остаются в плаве в той же степени окисления; Fe (II) отчасти переходит в Fe (III)).

Смеси, в состав которых, наряду с Na_2CO_3 (K_2CO_3), входит сера, являются, подобно тиосульфату натрия, сильно выраженными *сернистыми* (*сульфидирующими*) плавнями и вместе с тем обладают свойствами щелочных плавней; наличие в них серы вызывает, наряду с восстановительными, также и окислительные свойства плавней. Последнее относится к олову, мышьяку, сурьме и их соединениям, которые в результате сплавления образуют тиосоли (сульфосоли) четырехвалентного олова и пятивалентных мышьяка и сурьмы.

При выборе плавня можно руководствоваться правилом, что вещества, имеющие кислотные свойства, сплавляют с основными (щелочными) плавнями, а имеющие основные свойства — с кислыми плавнями; для разложения веществ, являющихся окислителями, обработку ведут в восстановительных, а для веществ, являющихся восстановителями — в окислительных условиях.

При проведении разложения «сухим» путем весьма существенным является вопрос о выборе материала тигля для разложения. Так как плавни обладают высокой химической активностью

при повышенных температурах и отмеченными выше характерными свойствами, этот вопрос следует решать конкретно для каждого отдельного случая.

Сплавление со щелочными плавнями

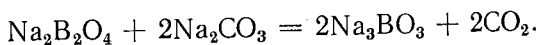
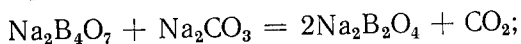
В качестве плавней используют карбонаты натрия (сода) Na_2CO_3 и калия (поташ) K_2CO_3 , карбонат натрия-калия NaKCO_3 , бикарбонаты натрия NaHCO_3 и калия KHCO_3 , едкий натр NaOH , едкое кали KOH , пероксид натрия Na_2O_2 , тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Из карбонатов наиболее употребительным плавнем является безводная сода; ее используют для разложения силикатов, амфотерных оксидов, нерастворимых сульфатов, фосфатов и др. После сплавления силикатов и амфотерных оксидов плав обрабатывают кислотой, в результате чего все элементы породы, кроме кремниевой кислоты, полностью переходят в раствор. При сплавлении сульфатов и фосфатов плав обрабатывают водой, в результате чего сульфат- и фосфат-ионы в виде соответствующих солей натрия переходят в раствор и отделяются от осадка, содержащего карбонаты бария, стронция или свинца.

Сплавление с содой производят в платиновых тиглях с 6—8-кратным по отношению к навеске количеством плавня.

При сплавлении с содой минералов, содержащих сульфидную серу, к плавню для усиления его окислительной способности добавляют нитрат, хлорат или пероксид щелочного металла. Количество окислителя должно быть значительно меньшим по отношению к общему количеству плавня, чтобы избежать возникновения бурной и быстрой реакции, приводящей к потере вещества из-за его выбрасывания и улетучивания (на 10 частей (по массе) соды берут одну часть нитрата или две части хлората калия). Смесь соды с пероксидом натрия является более активной, чем смесь с нитратом и для сплавления требуется меньше времени. Карбонатное окислительное сплавление производят в никелевом, железном, серебряном и платиновом тиглях.

Смесь безводных углекислого и тетраборнокислого натрия (соотношение от 1 : 4 до 3 : 1) является очень эффективным плавнем для разложения различных материалов (оксидов, силикатов и др.). Сплавление ведут примерно с 40-кратным по отношению к навеске количеством смеси при 900—1100° С в течение 2—10 мин. При сплавлении с этим плавнем обильно выделяется CO_2 :



Выше было отмечено, что удобным способом разложения минерального сырья, содержащего мышьяк, сурьму, олово, ртуть, германий, ванадий, молибден, вольфрам является сернощелочное

сплавление. Сера и щелочной карбонат при высоких температурах образуют в процессе сплавления щелочной полисульфид, при взаимодействии с которым указанные элементы образуют тиосоли (сульфосоли), легко отделяемые от нерастворимых сульфидов выщелачиванием плава горячей водой. Сплавление проводят с 6—8-кратным количеством смеси (на три части серы пять частей поташа или четыре части соды) в фарфоровом тигле.

Более эффективными плавнями по сравнению с содой являются щелочи: NaOH и KOH . Сплавление с ними применяют для разложения оксидов, силикатов, фосфатов, сульфатов, хромитов, вольфрамов, а также силицидов и карбидов металлов. При разложении сульфидов и полиметаллических руд их окисляют непосредственно в процессе плавления, добавляя нитрат или пероксид натрия. Поскольку щелочи при плавлении более или менее обильно выделяют воду, что сопровождается вспениванием и разбрызгиванием, рекомендуется предварительное осторожное нагревание чистого плавня до удаления из него влаги. Лишь после охлаждения тигля в него всыпают пробу и нагревают на маленьком пламени до плавления, которое продолжают в течение 10—15 мин, время от времени перемешивая содержимое тигля вращением. При выщелачивании плава водой элементы, имеющие кислотный или амфотерный характер, переходят в водную вытяжку. Сплавление со щелочами проводят с 5—20-кратным их количеством по сравнению с навеской анализируемого материала в серебряных, никелевых или железных тиглях.

Часто более эффективным, чем описанные выше, является сплавление с пероксидом натрия Na_2O_2 . Последний, обладающий хорошим разлагающим и окисляющим действием, используют, главным образом, в тех случаях, когда определяемый элемент необходимо перевести в соединение нужной степени окисления, растворимое в щелочной среде, и таким образом отделить от остальных элементов. При сплавлении с пероксидом натрия или со смесью его со щелочными карбонатами или щелочами очень быстро разлагается большинство минералов и руд. Сплавление с пероксидом натрия проводят с 10-кратным его количеством в закрытых крышками никелевых, железных или циркониевых тиглях, осторожно нагревая смесь до 600—700° С и поддерживая плавление в течение 15—20 мин. После охлаждения плава его обрабатывают водой с последующим кипячением раствора для разрушения избытка Na_2O_2 и образовавшейся H_2O_2 .

Для вскрытия трудноразлагаемых материалов, главным образом окисленного минерального сырья, применяют неокисляющий пламень — буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или смесь ее с содой. Обычно буру перед употреблением обезвоживают и плавят, затем охлаждают и на охлажденный и затвердевший плав высыпают навеску анализируемой пробы. Сплавление проводят с 10-кратным количеством плавня в закрытом платиновом тигле сначала при низкой температуре, а затем при 1000° С до образования прозрачного

плава. После охлаждения плав выщелачивают водой, а осадок растворяют в минеральной кислоте. Иногда, прежде чем приступить к собственно аналитическим операциям, полностью удаляют бор в виде летучего метилового эфира борной кислоты $B(OCH_3)_3$.

Сплавление с кислотными плавнями

К кислотным плавням относятся бисульфаты натрия $NaHSO_4$, калия $KHSO_4$ и аммония NH_4HSO_4 , пиросульфаты натрия $Na_2S_2O_7$ и калия $K_2S_2O_7$, бифторид калия KHF_2 , борный ангидрид B_2O_3 . Наиболее употребительными являются пиросульфаты: работать с ними удобнее, так как сплавление проходит более спокойно. При сплавлении же с бисульфатами вначале выделяется много воды, что сопровождается вспениванием и разбрызгиванием реакционной смеси. Основным действующим началом при сплавлении с пиросульфатами является выделяющийся из них при $450^\circ C$ серный ангидрид SO_3 :



который в момент выделения обладает значительной реакционной способностью. Пиросульфаты реагируют при высоких температурах так, как если бы они были смесью сульфата и серного ангидрида. Последний, соединяясь с оксидами металлов, образует сульфат-ион SO_4^{2-} . Поэтому эти плавни особенно пригодны для перевода в раствор труднорастворимых оксидов различных металлов. В расплавленном пиросульфате хорошо разлагаются различные фосфориты и апатиты. Значительно чаще пиросульфат используется при сплавлении нерастворимых остатков, полученных после разложения пробы кислотами. Для сплавления берут 20-кратное по отношению к навеске количество пиросульфата. Сплавление можно производить в платиновых и кварцевых тиглях при температуре $500-600^\circ C$.

Для некоторых объектов сплавление со щелочными пиросульфатами мешает дальнейшему ходу анализа, поскольку в анализируемый раствор поступает большое количество щелочных металлов. В таком случае сплавление проводят с бисульфатом аммония. Эффективность сплавления с пиросульфатом можно регулировать, используя его смеси с другими плавнями (щелочные карбонаты, щелочные фторид и бифторид, бура).

Трудно разложимые карбиды обрабатывают расплавленным персульфатом калия $K_2S_2O_8$, нагревая в течение 3—4 мин; при этом получают соответствующие сульфаты.

При неполных анализах для вскрытия некоторых труднорастворимых минералов в качестве плавней применяют бифториды, главным образом калия и аммония; их удобно применять и для разложения некоторых силикатов в тех случаях, когда необходимо определение других компонентов, кроме кремния. Сплавление проводят с 10-кратным количеством плавня в платиновых

тиглях при возможно более низкой температуре (слабо-красное каление) до образования прозрачного плава. Сплавление с бифторидом калия обычно заканчивается значительно быстрее, чем при использовании других плавней.

Таковыми же активными плавнями, как бифториды, являются фтороборат NaBF_4 и метафтороборат $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2$ натрия. При сплавлении с ними хорошо вскрываются многие минералы и трудноразлагаемые горные породы.

Очень активным неокисляющим плавнем, применяемым, главным образом, при определении кремнезема в трудноразлагаемых силикатах, является борный ангидрид B_2O_3 . Сплавлением с ним можно полностью удалить из пробы фтор, отгоняющийся в виде BF_3 , не опасаясь потери кремниевой кислоты. Сплавление проводят с 5-кратным количеством плавня в платиновом тигле до образования подвижного и прозрачного плава. Бор обычно мешает дальнейшему ходу анализа, поэтому как и при сплавлении с бурой, его необходимо предварительно удалить в виде летучего метилового эфира борной кислоты.

Методы разложения спеканием

Хотя разложение сплавлением в большинстве случаев и представляет собой универсальный способ для вскрытия минерального сырья, тем не менее оно обычно приводит к коррозии применяемых изделий и в некоторых случаях к частичному обмену малыми количествами элементов между плавом и стенками тигля. Поэтому разложение сплавлением часто заменяют более простым и быстрым *спеканием* со щелочными смесями. При спекании количество плавня ограничено до минимума, в результате чего смесь не плавится, а лишь спекается, не корродируя стенок тигля. При выполнении массовых определений спекание производят в фарфоровых тиглях. Вскрытие минералов спеканием особенно выгодно в тех случаях, когда нужно разложить большую навеску, что трудно выполнимо сплавлением. Образующийся спек обычно легко растворим в разбавленных минеральных кислотах.

Одним из реагентов, используемых для вскрытия трудно-разлагаемых минералов, является пероксид натрия. Спекание проводят с 4-кратным количеством Na_2O_2 в платиновых или никелевых тиглях; платина при этом корродируется незначительно, если проба не содержит сульфидов и температура спекания не превышает 500°C . Разложение силикатов проводят с 2-кратным количеством соды, содержащей 5% селитры, в платиновом тигле при 800°C . Разложение силикатов можно проводить и в фарфоровом тигле, если к соде добавить сульфат натрия или калия. Последние даже при высоких температурах очень медленно реагируют с силикатами, находящимися в пробе или в материале тигля, и поэтому фарфоровый тигель не разрушается. В некоторых случаях разложение силикатов проводят спеканием со смесью

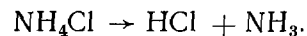
соды с бурой (5 : 1). Спекание с содой применяют для быстрого разложения железных и марганцевых руд, а спекание со смесью соды и нитрата используют для количественного окисления сульфидов, находящихся в природных карбонатах.

Очень часто разложение сульфидов, оксидов и силикатов проводят спеканием со смесью щелочных карбонатов и оксидов двухвалентных металлов, главным образом магния, кальция и цинка. Состав таких смесей чаще всего определяют экспериментально и изменяют в зависимости от условий реакции.

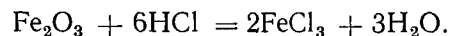
3. РАЗЛОЖЕНИЕ НАГРЕВАНИЕМ С СОЛЯМИ АММОНИЯ

Эти методы занимают промежуточное положение между методами, проводимыми «мокрым» и «сухим» способами, поскольку в процессе разложения выделяется вода, участвующая в реакции. Для разложения употребляются фтористый, хлористый, бромистый, иодистый и азотнокислый аммоний. Эти соли применяются каждая в отдельности или в виде смеси. Смеси бывают следующие: хлоридно-нитратная, фторидно-нитратная, бромидно-нитратная, иодидно-нитратная. При разложении достигается такой же эффект, как если бы обработку проводили соответствующими горячими концентрированными свободными кислотами. Наибольшее значение для разложения имеют хлористый и азотнокислый аммоний, а из смесей — хлоридно-нитратная.

Хлористым аммонием разлагают окисленные минералы. Предполагаемый химизм процесса можно показать на примере разложения гематита Fe_2O_3 . При нагревании хлористый аммоний диссоциирует на хлористый водород и аммиак:



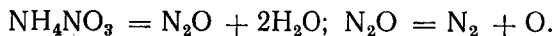
Одновременно с этим происходит выделение воды, поглощенной порошком минерала в процессе его растирания. Образующийся хлористый водород вступает во взаимодействие с водой, в результате чего получается соляная кислота, которая в условиях нагревания быстро растворяет мелкорастертый порошок гематита:



Получающаяся при реакции вода увеличивает количество соляной кислоты, отчего процесс растворения минерала усиливается. Полнота разложения при 30-кратном количестве хлористого аммония целиком зависит от температуры нагревания: если она близка к температуре диссоциации NH_4Cl (300—320° С), то разложение будет полным; при более низких температурах полнота разложения не достигается. Разложение можно проводить в стеклянной либо фарфоровой посуде с последующей обработкой образовавшегося продукта водой.

Применение *азотнокислого аммония* основывается на окислительно-восстановительных процессах. Азотнокислый аммоний

при незначительном нагревании довольно быстро разлагается на воду и оксид азота (I), который в присутствии восстановителей, в свою очередь, разлагается на азот и кислород:



Образующийся кислород в момент выделения энергично вступает во взаимодействие с минералами, металлами, сплавами и другими способными к окислению веществами. Азотнокислый аммоний прежде всего разлагает сульфиды тяжелых металлов. При этом происходит окисление кислородом сульфидной серы в сульфатную с образованием сульфата металла. Разложение проводят с 20-кратным количеством нитрата аммония при нагревании до 160—180° С в стеклянной посуде.

Универсальным реагентом для разложения руд и минералов является *хлоридно-нитратная смесь*, состоящая из хлористого и азотнокислого аммония, взятых в различных количественных соотношениях. В зависимости от этих соотношений хлоридно-нитратная смесь может быть плавящейся при нагревании до 300° С и неплавящейся. Плавящаяся смесь, состоящая из одной части NH_4Cl и 2,5 частей NH_4NO_3 , по составу и свойствам близка к жидкой царской водке и вполне может быть названа плавкой твердой царской водкой. Химическое действие ее на минералы основано, главным образом, на принципе действия царской водки. Кроме того, действует и второй принцип, основанный на диссоциации солей аммония. Во время нагревания смеси с минералами часть солей подвергается диссоциации:



Выделяющийся хлористый водород образует с водой соляную кислоту, которая и растворяет окисные минералы. Но так как действие смеси по принципу царской водки начинается при довольно низкой температуре (70—80° С), то диссоциация хлористого и азотнокислого аммония протекает лишь в небольших количествах, поэтому второй принцип действия описываемой смеси на минералы является второстепенным. Недостаток ее заключается в довольно бурном протекании реакции разложения минералов со вспениванием реакционной смеси. Поэтому часто на практике применяется хлоридно-нитратная смесь, состоящая из двух или трех частей по массе хлористого и одной части азотнокислого аммония, которую можно назвать неплавкой твердой царской водкой. Такая смесь в условиях опыта не плавится и реакция разложения протекает гораздо быстрее (в течение 2—3 мин). При разложении минералов будет преобладать диссоциация солей и растворение в соляной кислоте, реакции же окисления, столь типичные для плавкой смеси, в этом случае будут иметь второстепенное значение.

Для разложения минералов плавкой твердой царской водкой берется 50-кратное количество смеси, для разложения неплавкой царской водкой — 15—25-кратное ее количество. Разложение

проводится в стеклянных сосудах (пробирках, колбах и др.). Хлоридно-нитратной смесью разлагаются те природные соединения металлов, которые растворяются в концентрированной соляной или азотной кислотах или в царской водке, а также металлы, сплавы и стали.

4. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Для растворения металлов или сплавов их необходимо окислить и перевести в состояние растворимых солей, оснований или комплексных соединений. Для этой цели применяют различные растворители, главным образом кислоты. Основными окислителями, применяемыми для растворения металлов, являются:

- 1) вода: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$; $E^\circ = -0,83 \text{ В}$;
- 2) различные разбавленные кислоты, окислителем в которых является ион водорода: $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$, $E^\circ = 0,00 \text{ В}$;
- 3) кислоты, окислителем в которых является анион, например, азотная кислота: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 0,96 \text{ В}$;
- 4) смеси кислот, например, царская водка: $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$.

Для правильного выбора растворителя надо знать величину электродного потенциала металла, т. е. стандартного окислительно-восстановительного потенциала окислительно-восстановительной системы металл — ион металла в растворе (табл. 1).

Из приведенного ряда напряжений металлов видно, что вода является достаточно сильным окислителем лития, цезия, калия, рубидия, бария, стронция, кальция, натрия, магния, бериллия, алюминия, марганца. Однако многие из этих металлов (стронций, кальций, магний, бериллий, алюминий, марганец) при окислении водой образуют малорастворимые гидроксиды, которые защищают металл от дальнейшего окисления. Если стронций и кальций хорошо растворяются уже при нагревании с водой, то для растворения магния, бериллия, алюминия и марганца следует применять кислоты, препятствующие образованию защитной пленки гидроксидов.

Металлы, стоящие в ряду напряжений между марганцем и водородом, должны растворяться в кислотах, окислителем в которых является ион водорода, т. е. в соляной, серной (разбавленной), фосфорной и др. Однако, никель очень медленно растворяется в этих кислотах, а свинец, кроме того, образует с соляной и серной кислотами малорастворимые соли, предохраняющие металл от дальнейшего окисления. Поэтому никель и свинец рекомендуется растворять в азотной кислоте (в этом случае окисление металла идет за счет аниона азотной кислоты).

Из металлов, стоящих в ряду напряжений за водородом, медь, серебро и ртуть окисляются азотной кислотой, так как их электродный потенциал меньше стандартного окислительно-восстановительного потенциала азотной кислоты. Платина и золото

Таблица 1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
системы металл — ион металла (ряд напряжений металлов)

Реакция	E° , В	Реакция	E° , В
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$	-3,03	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$	-0,28
$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + e$	-2,93	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,25
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$	-2,925	$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3e$	-0,2
$\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + e$	-2,91	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0,136
$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2e$	-2,905	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,126
$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2e$	-2,89	$\text{W} \rightleftharpoons \text{W}^{3+} + 3e$	-0,05
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2,87	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0,04
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$	-2,713	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{La} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3e$	-2,52	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{\text{IV}} + 4e$	0,01
$\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3e$	-2,48	$\text{Bi} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3e$	0,215
$\text{Y} \rightleftharpoons \text{Y}^{3+} + 3e$	-2,372	$\text{As} \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3e$	0,3
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,37	$\text{Re} \rightleftharpoons \text{Re}^{3+} + 3e$	0,3
$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2e$	-1,85	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$	0,34
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,66	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3e$	0,43
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e$	-1,63	$\text{Ru} \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 2e$	0,45
$\text{Zr} \rightleftharpoons \text{Zr}^{4+} + 4e$	-1,539	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$	0,52
$\text{V} \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + 2e$	-1,18	$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{2+} + 2e$	0,6
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,18	$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+} + 3e$	0,72
$\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Nb}^{3+} + 3e$	-1,1	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{\text{IV}} + 4e$	0,78
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2e$	-0,91	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	0,79
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}} + 4e$	-0,88 (1M HCl)	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	0,799
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,763	$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+} + 3e$	0,8
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0,74	$\text{Os} \rightleftharpoons \text{Os}^{2+} + 2e$	0,85
$\text{Ga} \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+} + 3e$	-0,56	$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2e$	0,987
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,44	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+} + 3e$	1,15
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,40	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2e$	1,2
$\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3e$	-0,345	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e$	1,50
$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + e$	-0,336	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e$	1,68

не растворяются в азотной кислоте и для их растворения следует применять смесь соляной и азотной кислот (царскую водку).

В табл. 2 дан перечень некоторых металлов и реагентов, используемых для их растворения.

Если растворению подвергаются сплавы приведенных выше металлов, то простые правила не всегда применимы. При выборе растворителя для сплавов наиболее правильно ориентироваться на основу сплава, особенно, если она является более благородным компонентом. В технике в настоящее время применяется большое количество различных сплавов. Важнейшие (наиболее распространенные) сплавы можно разделить на четыре группы.

1. *Сплавы железа (черные сплавы)*: чугуны, стали, ферросплавы и некоторые сверхтвердые сплавы. Сплавы этой группы могут содержать кроме железа следующие элементы: марганец, хром, ванадий, никель, кобальт, вольфрам, молибден, алюминий, титан,

Т а б л и ц а 2

Способы перевода металлов в раствор

Металл	Растворитель (кислоты, смеси кислот, основания, соли)
Алюминий и его сплавы	Хорошо растворяются в соляной кислоте и в концентрированных растворах щелочей (20—40%). Медленно растворяются в концентрированной и разбавленной азотной кислоте и разбавленной серной кислоте
Бериллий	Хорошо растворяется в растворах соляной, серной и азотной кислот, а также в растворе едкой щелочи. Холодная азотная кислота пассивирует металл; не растворяется в плавиковой кислоте
Ванадий	Растворяется в азотной кислоте и смесях ее с соляной кислотой. При нагревании растворяется в концентрированной серной кислоте. Нерастворим в разбавленных серной и соляной кислотах. Сплавляется со щелочами
Висмут	Хорошо растворяется в азотной кислоте, ее смеси с соляной кислотой, в горячей серной кислоте. Нерастворим в разбавленных соляной и серной кислотах
Вольфрам	Растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот, в смесях кислот, содержащих фосфорную кислоту; в насыщенном растворе щавелевой кислоты в присутствии пероксида водорода. Порошкообразный вольфрам хорошо растворяется в растворах пероксида водорода. Сплавляется со щелочами или содой в присутствии окислителей (например, KClO_3) с образованием вольфраматов. Не растворяется в соляной и серной кислотах
Железо	Легко растворяется в разбавленных серной и азотной кислотах, в разбавленной и концентрированной соляной кислоте
Золото	Растворяется в смеси соляной и азотной кислот
Кадмий	Растворяется в азотной кислоте; медленно растворяется в соляной и серной кислотах
Кобальт	Растворяется в разбавленной азотной, соляной и серной кислотах. Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют металл
Магний	Легко растворяется в кислотах, в том числе уксусной и в концентрированных растворах солей аммония
Марганец	Растворяется в разбавленных растворах соляной, серной и азотной кислот, в горячей концентрированной серной кислоте
Медь	Растворяется в азотной кислоте, в концентрированной серной кислоте при нагревании до ее паров. В соляной кислоте растворяется в присутствии окислителей [железа (III), пероксида водорода, азотной кислоты и др.]

Металл	Растворитель (кислоты, смеси кислот, основания, соли)
Молибден	Легко растворяется в азотной кислоте, в смеси соляной и азотной, серной и азотной кислот, в концентрированной серной кислоте при сильном нагревании
Мышьяк	Растворяется в азотной кислоте, в смеси соляной и азотной кислот, в концентрированной серной кислоте при сильном нагревании
Никель	Растворяется в разбавленных растворах азотной кислоты, в смеси соляной и азотной кислот
Олово	Растворяется в соляной кислоте, в смеси соляной с азотной кислотой, в горячей концентрированной серной кислоте; с азотной кислотой образуется нерастворимая метаоловянная кислота H_2SnO_3
Платиновые металлы	Растворяются в смеси соляной и азотной кислот, в соляной кислоте при наличии окислителей (Cl_2 , $HClO_4$, $NaClO_3$ и др.). Переходят в растворимую форму при окислительном сплавлении или спекании ($Na_2CO_3 + KNO_3$, 1 : 1)
Ртуть	Хорошо растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте. Нерастворима в соляной и разбавленной серной кислотах
Свинец	Хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте, в уксусной кислоте; в соляной и концентрированной серной растворяются при нагревании
Серебро	Легко растворяется в азотной кислоте. При нагревании можно растворить в концентрированной серной кислоте
Сурьма	Растворяется при нагревании в концентрированной серной кислоте, в смесях соляной и азотной кислот, азотной и винной кислот; с концентрированной азотной кислотой образуется нерастворимый оксид сурьмы (IV) Sb_2O_4
Титан	Растворяется при нагревании в разбавленной соляной (1 : 1) и серной (1 : 1) кислотах. Легко растворяется в разбавленной плавиковой кислоте и ее смеси с азотной кислотой. Азотная кислота пассивирует титан
Хром	Растворяется в соляной и хлорной кислотах, разбавленной серной кислоте; в азотной кислоте растворяется медленно (пассивация)
Цинк	Хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в концентрированных растворах щелочей

цирконий, ниобий и некоторые другие (а также углерод, фосфор, кремний и серу). Сплавы железа, за исключением некоторых ферросплавов, хорошо растворимы в концентрированных и разбавленных соляной и азотной кислотах, а также в разбавленной серной кислоте. Если при растворении в перечисленных кислотах (кроме азотной) образуется темно-серый мелкий осадок, представляющий собой графит, карбиды и нитриды (хрома, вольфрама, ванадия, молибдена и др.), то его следует растворить в концентрированной азотной кислоте или в азотной кислоте в присутствии небольшого количества сухого окислителя (персульфата аммония или азотнокислого калия). Во всех случаях для более быстрого и полного разложения осадка карбидов (нитридов) раствор следует нагревать.

Некоторые железные сплавы (например, нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали) нерастворимы в отдельных перечисленных кислотах. Такие сплавы лучше всего растворять в смеси соляной и азотной (2,5 : 1) кислот. Ферросилиций, оксид хрома и некоторые другие сплавы растворяются в смеси концентрированных серной и фосфорной (2 : 1) кислот; растворение ведется при нагревании.

Некоторые железные сплавы (ферросплавы и сверхтвердые сплавы) в отдельно названных кислотах, а также в различных их смесях вообще не растворяются. Перевод их в раствор достигается путем сплавления тонко измельченного порошка (в железном или никелевом тигле) с пероксидом натрия или едкой щелочью с последующей обработкой плава водой либо кислотой.

2. *Сплавы меди (цветные сплавы)*: бронзы, латуни, мельхиор, нейзильбер, марганин, томпак, константан и др. Эта группа сплавов может содержать элементы: олово, сурьма, цинк, свинец, алюминий, кадмий, марганец, железо, никель, бериллий, углерод (графит), фосфор. Сплавы меди лучше всего растворяются в концентрированной и разбавленной (1 : 2) азотной кислоте (при нагревании). Образующийся при этом осадок β-оловянной (H_2SnO_3) и метасурьмяной ($HSbO_3$) кислот переводят в раствор горячей концентрированной соляной кислотой.

3. *Сплавы свинца и олова (тяжелые сплавы)*: баббиты, припой, типографские и иные сплавы. Эти сплавы могут включать медь, железо, кадмий, цинк, кальция, натрий, мышьяк, олово и другие элементы. Тяжелые сплавы лучше всего растворяются в разбавленной (1 : 3) азотной кислоте при умеренном нагревании. С образующимся осадком β-оловянной и метасурьмяной кислот поступают так, как указано при анализе медных сплавов.

4. *Сплавы алюминия и магния (легкие сплавы)*: дюралюминий, силумин, магналий, электрон. Эти сплавы могут содержать цинк, медь, марганец, никель, железо, кремний, кальций, олово, кадмий. Растворение алюминиевых сплавов можно проводить в 20%-ном растворе едкой щелочи. В раствор переходят при этом алюминий, цинк, олово и большая часть кремния. Остающиеся

в осадке элементы (в виде свободных металлов или частично в виде гидрооксидов) из-за возможного присутствия меди следует растворять в азотной кислоте.

Магниевые сплавы растворяют в разбавленной (1 : 1) соляной или серной кислоте. Таким же путем можно растворять и алюминийевые сплавы.

Приведенный выше перечень металлов и групп сплавов, также как и отдельные указания к схеме анализа, ни в коей мере не исчерпывают всего количества металлов и сплавов, производимых в настоящее время промышленностью и используемых в технике, и возможных вариантов их анализа и преследуют цель лишь ориентировать учащихся в самом подходе к анализу того или иного объекта.

ГЛАВА IV

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

При анализе сложных веществ, используемых или получаемых металлургической промышленностью, непосредственное определение того или иного элемента без отделения сопутствующих элементов возможно в довольно редких случаях, поскольку лишь немногие из известных и применяемых реагентов обладают специфичностью и позволяют определять какой-либо элемент в присутствии других. В большинстве же случаев необходимо удалять элементы, мешающие определению данного.

Мешающее действие сопутствующих элементов проявляется в том, что они либо дают эффект, аналогичный определяемому элементу, либо в их присутствии происходит изменение поведения определяемого элемента, потеря им «индивидуальных свойств».

Следует иметь в виду, что если какой-нибудь метод дает вполне удовлетворительные результаты при отделении того или иного элемента из некоторых смесей, то это вовсе не является гарантией, что правильные результаты будут получены этим же методом и в других условиях. Поэтому при выборе метода разделения и последующего проведения самого процесса разделения выбранным методом необходимо соблюдать большую осмотрительность.

Методы разделения лежат и в основе концентрирования примесей («следов») элементов при анализе веществ высокой чистоты. Во всех случаях, когда чувствительность методов определения (минимальная концентрация) ниже концентрации определяемых элементов, — необходимо концентрирование, т. е. отделение подходящим способом основной массы макрокомпонента либо элементов-примесей с последующим анализом полученного кон-

центрата примесей различными химическими и инструментальными (физико-химическими и физическими) методами. Предварительное химическое концентрирование (обогащение) зачастую является решающим этапом в определении следов примесей, поскольку, устраняя влияние элемента-основы, оно позволяет резко, в среднем на 2—3 порядка, повысить чувствительность многих инструментальных методов определения.

Различают два варианта концентрирования: абсолютное и относительное. Абсолютное концентрирование связано с переводом вещества из большого объема в малый; относительное концентрирование — это результат обогащения, т. е. уменьшения соотношения между количествами макро- и микрокомпонента в результате отделения макрокомпонента. В некоторых случаях относительное концентрирование сочетают с абсолютным.

Для разделения и концентрирования элементов предложено много различных методов, однако общим принципом всех методов является использование процессов распределения вещества между двумя фазами. Существует три вида фаз — твердая, жидкая, газообразная. Соответственно различают три главные группы методов разделения и концентрирования: выделение одного или нескольких компонентов в твердую, жидкую и газообразную фазу:

1) разделения, основанные на равновесии между твердой и жидкой фазами: к наиболее известным и распространенным методам этой группы относятся осаждение и соосаждение, а также адсорбционная и ионообменная хроматография, электролиз на твердых электродах и метод зонной плавки;

2) методы разделения, основанные на равновесии между двумя жидкими фазами: к методам этой группы относятся экстракция органическими растворителями, распределительная хроматография и электролиз на ртутном катоде;

3) методы разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа: данные методы имеют важное значение, хотя и ограниченное применение; к ним относятся определение влаги в различных материалах, карбонатов отгонкой CO_2 , отделение кремния в виде фторида и др.

В настоящее время наиболее широко распространены химические методы разделения и концентрирования (экстракция органическими растворителями, соосаждение с неорганическими и органическими коллекторами, ионный обмен, дистилляция летучих соединений из растворов, электролиз на ртутном и твердом катодах, электродиализ и др.). Для концентрирования используют выделение как основы, так и примесей; последнее применяют чаще, так как выделение малых количеств веществ более целесообразно и эффективно. К физическим методам относятся испарение и сублимация в вакууме, довольно широко применяющиеся в спектральном анализе, зонная плавка, магнитная сепарация ионов и др.

1. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

Осаждение является одним из наиболее простых классических методов разделения, сводящимся к тому, что в определенных условиях искомый компонент выделяется в осадок и, таким образом, отделяется от сопутствующих ему элементов. К недостаткам метода следует отнести потери вследствие растворимости осадков и соосаждение посторонних элементов. Осаждение позволяет только перераспределять элементы между раствором и осадком, каждый из которых всегда содержит смесь всех присутствующих элементов. Поэтому его применяют для более грубого (по сравнению с другими методами) разделения элементов.

Выделение в осадок того или иного компонента разделяемой смеси осуществляется действием реагента-осадителя, использование которого требует, прежде всего, чтобы он действовал избирательно, образуя осадок только с определяемым ионом. Эффект разделения при осаждении регулируется подбором условий количественного разделения, из которых наиболее важными являются произведение растворимости (ПР), рН среды и использование комплексообразующих реагентов.

Если значения ПР малорастворимых соединений достаточно различаются, то, регулируя рН раствора, можно провести их разделение. Создание необходимого значения рН для разделения элементов методом осаждения достигается использованием буферных растворов. Специфичность действия реагентов-осадителей может быть повышена введением в исследуемый раствор веществ, связывающих в комплекс ионы других металлов, мешающих осаждению (выделению) данного иона («маскировка»). Из комплексообразующих веществ для маскировки используют аммиак, фтористый калий, карбонат аммония, оксикислоты (винная, лимонная, щавелевая), комплексон III и др.

Осаждение неорганическими реагентами

Соли сильных кислот (азотной, серной, соляной) обычно хорошо растворяются в воде. Исключением являются сульфаты и хлориды свинца, закисной ртути, сульфаты бария, стронция, кальция и хлорид серебра. Некоторые из этих соединений используются для количественного осаждения соответствующих ионов.

Однако большинство труднорастворимых соединений является солями слабых кислот либо гидроксидами. Для осаждения катионов в виде солей слабых кислот используют фосфат натрия, карбонат, оксалат и фторид аммония, сероводород. Для разделения элементов их осаждением в виде гидроксидов используют либо различную их растворимость, либо амфотерность некоторых из них. Различие в растворимости гидроксидов дает возможность осуществить разделение соответствующих катионов путем регулирования рН раствора. В табл. 3 приведены значения рН, при

которых происходит полное осаждение гидроксидов элементов из разбавленных растворов их солей. Начало осаждения наблюдается при рН, обычно на 0,5—1,5 единицы меньших рН полного осаждения. Например, если осаждают гидроксиды аммиаком при рН 8, то образуются осадки гидроксидов всех катионов, расположенных в табл. 3 выше рН 8 и не выпадают гидроксиды, расположенные ниже. Следует, однако, иметь в виду, что осадки амфотерных гидроксидов при высоких значениях рН вновь переходят в раствор. Поэтому для их осаждения необходимо придерживаться довольно узких границ рН: например, Al^{3+} следует осажждать при рН между 7,5 и 5,2, выше и ниже этого интервала растворимость гидроксида алюминия повышается. К амфотерным ионам, кроме Al^{3+} , относятся Be^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} и др.

Т а б л и ц а 3

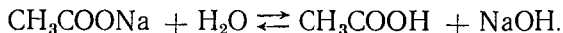
Ориентировочные значения ПР и рН полного осаждения гидроксидов металлов (величины ПР даны для свежеосажденных осадков)

Гидроксид	ПР	рН	Гидроксид	ПР	рН
$Sn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-57}$	1,0	$Pb(OH)_2$	$8,7 \cdot 10^{-14}$	8,7
$TiO(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-29}$	2,0	$Be(OH)_2$	$1,59 \cdot 10^{-21}$	8,8
$Fe(OH)_3$	$3,72 \cdot 10^{-40}$	4,1	$Co(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	9,2
$Sn(OH)_2$	$1,41 \cdot 10^{-28}$	4,7	$Ni(OH)_2$	$3,16 \cdot 10^{-16}$	9,5
$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-33}$	5,2	$Fe(OH)_2$	$7,94 \cdot 10^{-16}$	9,7
$Bi(OH)_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	5,5	$Cd(OH)_2$	$3,98 \cdot 10^{-15}$	9,7
$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	6,8	$Mn(OH)_2$	$1,59 \cdot 10^{-13}$	10,4
$Cu(OH)_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	6,9	$Mg(OH)_2$	$1,12 \cdot 10^{-11}$	12,4
$Zn(OH)_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	8,0			

В связи с тем, что аммиак осаждает слишком большое число элементов, для разделения их он мало пригоден. Гораздо удобнее выделять гидроксиды металлов осаждением их *суспензиями гидроксидов металлов*. Из правила произведения растворимости следует, что каждый данный гидроксид осаждает все менее растворимые гидроксиды, но не осаждает гидроксиды более растворимые. Чаще всего, особенно при определении различных примесей легирующих металлов в сталях, при анализе руд, шлаков и т. д., для осаждения применяют суспензию оксида цинка, имеющую рН 5,5; при этом катионы железа, а также алюминия и некоторых других металлов (см. табл. 3) осаждаются в виде гидроксидов, а катионы марганца, никеля, кобальта и др. остаются в растворе.

Хорошо происходит разделение с применением и других реагентов, осаждающих гидроксиды. Разработаны методы гидролитического осаждения, в которых требуемая концентрация ионов водорода создается добавлением слабых органических оснований или смесей этих оснований с их солями [пиридин C_5H_5N , смесь

пиридина с азотнокислым пиридином, гексаметиленetetрамин (уротропин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, мочеви́на $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ и др.]. Некоторые соли слабых кислот, например ацетат натрия CH_3COONa , бензоат аммония $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ и т. п. осаждают гидроксиды за счет OH^- -ионов, образующихся в результате гидролиза этих солей:



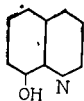
Осаждение органическими реагентами

Органические реагенты-осадители имеют некоторые преимущества по сравнению с неорганическими: 1) образующиеся соединения очень часто обладают весьма малой растворимостью в воде, что позволяет выделять элементы из их весьма разбавленных растворов; 2) соосаждение сказывается в гораздо меньшей степени; 3) полученные осадки обычно хорошо фильтруются, во многих случаях значительно легче, чем осадки тех же ионов с неорганическими реагентами; 4) органические реагенты являются более специфичными, т. е. реагируют с очень небольшим числом неорганических ионов и таким образом позволяют определять последние в присутствии большинства других ионов.

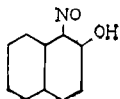
Специфичность действия органических реагентов обусловлена наличием в составе молекулы реагента особых реакционных групп. Для иона никеля специфической является группа $-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}(=\text{NOH})$, для иона меди (II) группа $=\text{C}(-\text{OH})-\text{C}(=\text{NOH})$ и т. д.

При определении и разделении катионов с помощью органических осадителей большое значение имеет концентрация ионов водорода во время осаждения. Регулируя pH раствора, можно проводить разделение катионов неспецифическим реагентом, используя различие в величинах ПР образующихся осадков. Из органических реагентов, имеющих широкое применение в практике анализа, следует отметить следующие:

8-оксихинолин осаждающий большое число металлов при различном значении pH;

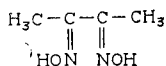


1-нитрозо-2-нафтол

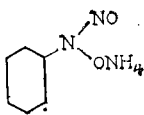


образующий труднорастворимые соединения с Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} и др.;

диметилглиоксим являющийся важнейшим реагентом для определения никеля и отделения его от других катионов;



купферон



широко используемый при анализе различных руд и сплавов для осаждения ионов железа, ванадия, титана, олова, циркония, тантала, ниобия в сильноокислой среде и отделения их от алюминия, бериллия, марганца, никеля и др., не осаждающихся в этих условиях.

2. МЕТОДЫ СООСАЖДЕНИЯ

При образовании твердой фазы в процессе выделения определяемого элемента в виде труднорастворимого соединения в осадок обычно переходят в большем или меньшем количестве такие компоненты, которые сами по себе не осаждаются в данных условиях. Например, при осаждении аммиаком гидроксида железа в присутствии солей меди осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ захватывает заметные количества ионов меди, хотя сама по себе медь в этих условиях образует растворимый аммиачный комплекс. Увлечение осадком посторонней растворимой примеси, называемое соосаждением, может быть обусловлено различными причинами, из которых наиболее важными являются адсорбция, окклюзия и изоморфизм. При адсорбции загрязняющее вещество находится на поверхности твердой фазы, которая называется в этом случае адсорбентом (коллектором, носителем). Окклюзия отличается от адсорбции тем, что соосажденные примеси находятся не на поверхности, а внутри частиц осадка в результате образования химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью или же вследствие явления внутренней адсорбции в процессе формирования осадка. Изоморфизм, или образование смешанных кристаллов, наблюдается тогда, когда ионы имеют одинаковые координационные числа и близкие радиусы и поэтому могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее устойчивости.

В описанном примере соосаждение представляет собой отрицательное явление, приводящее к ошибкам в разделении и определении элементов. Однако соосаждение может играть также и весьма положительную роль при анализе. В аналитической практике нередко концентрация определяемого компонента в растворе настолько мала, что осаждение его в простой форме обычно неприменимо, даже если осадок имеет очень низкую растворимость (не достигается ПР соответствующего осадка или образуется коллоидный раствор). Тогда проводят *соосаждение* определяемого микрокомпонента (т. е. составной части, присутствующей в очень малой концентрации) с каким-либо подходящим коллектором. В качестве коллекторов используют различные осадки обычно с хорошо развитой поверхностью (гидроксиды алюминия, железа,

диоксид марганца, фосфат титана и др.). Выбор коллектора определяется рядом факторов, главным из которых является способность его осаждать следы вещества достаточно полно. Хорошим коллектором считается тот, который при использовании даже в малом количестве полностью захватывает следы определяемого элемента. Предпочтение, конечно, отдается коллектору, избирательному в своем действии, но это — случай очень редкий. Коллектор должен быть веществом, которое не мешает конечному определению микрокомпонента. Если это условие не выполнимо, коллектор должен быть легколетучим, чтобы его можно было удалить после проведения соосаждения. В этом отношении удобны сульфиды ртути и мышьяка, применяемые для соосаждения тяжелых металлов в виде сульфидов.

Особенно удобны в качестве коллекторов для осаждения следов металлов органические соосадители. После проведения соосаждения органический коллектор может быть удален озолением осадка или кислотной минерализацией («мокрое сжигание», т. е. окисление органических соосадителей смесями кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HIO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ и др. до CO_2 , H_2O и N_2 ; мокрое сжигание применяется при соосаждении летучих элементов, таких как бор, германий, рений, кремний, селен, осмий и др. во избежание потерь при озолении).

Приемом соосаждения микрокомпонентов с коллектором пользуются очень часто. Особенно велико его значение для определения малых количеств различных рассеянных и редких элементов в минералах и горных породах. При этом реакция осаждения и явление соосаждения используются только для получения аналитического концентрата, а само определение выполняется другими методами, чаще всего фотометрическим, полярографическим или спектральным.

3. МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ

Экстракцией (экстрагированием) называется процесс распределения растворимого вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Наиболее часто используют системы, где одна фаза — вода, а другая — несмешивающийся с ней органический растворитель. Метод экстракции является одним из наиболее важных и перспективных методов разделения и концентрирования элементов. В основе его лежит различная растворимость веществ в воде и в органических растворителях. Чем больше растворимость вещества в данном органическом растворителе и чем меньше растворимость этого же вещества в данных условиях в воде, тем более полным будет экстрагирование.

Органический растворитель в экстракционных системах может быть либо средой, либо входить в экстрагирующееся соединение. Наиболее употребительными растворителями являются спирты (бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, изоамиловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), простые и сложные

эфиры [этиловый $(C_2H_5)_2O$, этилацетат $CH_3CO_2C_2H_5$], углеводороды (бензол C_6H_6 , толуол $C_6H_5CH_3$, четыреххлористый углерод CCl_4 , хлороформ $CHCl_3$, дихлорэтан $CH_2Cl - CH_2Cl$).

Экстрагирующиеся соединения разнообразны по природе; это могут быть молекулярные соединения, т. е. соединения с ковалентной связью (I_2 , Br_2 , $HgCl_2$, $GeBr_4$, SnI_4 , $AsCl_3$, $SbBr_3$, BiI_3 , $SeBr_4$, TeI_4 , RuO_4 и др.), внутрикомплексные соединения (оксихинолинаты, купферонаты, дитизонаты металлов), ионные ассоциаты (пары), например, $(H_3O \cdot nH_2O \cdot mS)^+(FeCl_4)^-$, где S — молекула органического экстракционного реагента, или соединения типа (катион органического красителя) $^+$ $(GaCl_4)^-$.

При соприкосновении фаз концентрация данного вещества в одной фазе увеличивается, а в другой уменьшается до тех пор, пока при некотором отношении концентраций C_o/C_v не наступит равновесие (C_o и C_v — концентрации вещества, соответственно, в органической и водной фазах). Это отношение является важной количественной характеристикой процесса и называется *коэффициентом распределения* $D = C_o/C_v$. Для многих экстракционных процессов величина D является постоянной (для данной температуры). Зная эту величину, легко рассчитать, какое количество искомого соединения перейдет в органический слой после одной, двух и т. д. экстракций.

Другой количественной характеристикой экстракционного процесса является *фактор извлечения* (выход), т. е. доля или процент от общего количества вещества, экстрагируемый в фазу органического растворителя при данных условиях.

Экстракцию используют как для абсолютного, так и для относительного концентрирования, при этом последнее практически более важно. Часто используется комбинация двух приемов: при экстракции микроэлемента в малый объем он одновременно отделяется от элемента-основы.

По количеству элементов, одновременно выделяемых из пробы, экстракционное концентрирование можно разделить на *избирательное* и *групповое*. Избирательное концентрирование, при котором из пробы выделяется один элемент или последовательно несколько элементов, применяется обычно в сочетании с фотометрическим, флуориметрическим или пламенно-фотометрическим методом определения, т. е. в тех случаях, когда одновременное присутствие в концентрате нескольких элементов может исказить результаты анализа. При групповом концентрировании за один прием можно выделить несколько элементов-примесей. Групповое концентрирование часто применяется в сочетании со спектральным и полярографическим определением, когда взаимное влияние элементов на результаты определения не слишком значительно.

Экстракция дает возможность отделять микрокомпоненты от макрокомпонента двумя способами: при одном из них экстрагируют микрокомпоненты, при другом — макрокомпонент (примеси остаются в водной фазе). Выбор приема концентрирования зависит

от конкретных условий, но, вообще говоря, экстракция микропримесей более удобна, так как при этом происходит более полное отделение микроэлементов от основного вещества. Экстракция основы (макрокомпонента) проводится, как правило, в виде ионного ассоциата, а для извлечения микрокомпонентов, особенно группового, наиболее удобна экстракция их в виде внутрикомплексных соединений, поскольку растворимость последних в органических растворителях не очень велика.

По степени абсолютного концентрирования, т. е. по значительно большей концентрации вещества в органической фазе по сравнению с водной, экстракция уступает соосаждению с неорганическими и органическими соосадителями. Однако относительное концентрирование, т. е. повышение концентрации элемента не по отношению к чистому растворителю, а по отношению к другим элементам, присутствующим в водном растворе в несравненно больших количествах (обогащение), может быть при экстракции очень эффективным. Преимуществом экстракционного метода перед методом осаждения является очень небольшая поверхность раздела фаз, что приводит к практическому исключению явлений соосаждения и позволяет поэтому провести более точное разделение элементов. Кроме того, разделение экстракцией более удобно, так как при этом отпадает необходимость отделения осадков. К преимуществам метода следует также отнести быстроту процесса, несложность применяемой аппаратуры (делительная воронка) и возможность осуществления автоматизации. Поэтому в настоящее время экстракция широко применяется в различных областях как химического анализа, так и технологии, особенно для разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Одним из наиболее эффективных и универсальных методов разделения сложных смесей неорганических и органических веществ на отдельные компоненты является хроматографический метод (хроматография). Он основан на способности нерастворимого твердого вещества (сорбента) избирательно поглощать (сорбировать) те или другие молекулы или ионы из окружающего раствора или газа. В зависимости от механизма взаимодействия анализируемой смеси с сорбентом хроматографию подразделяют на адсорбционную, ионообменную, осадочную и распределительную.

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбции составных частей смеси на выбранном адсорбенте. В зависимости от состояния исследуемых веществ различают жидкостную и газовую хроматографию. В жидкостной хроматографии исследуемую смесь, растворенную в подходящем растворителе, пропускают через колонку, заполненную тем или другим сорбентом. При этом составные части исследуемой смеси, в результате различной адсорбируемости, распределяются в колонке ступен-

чато: в верхних слоях сорбента задерживаются сильнее сорбируемые, а в нижних — менее сорбируемые вещества. При последующем промывании такой колонки тем или иным растворителем ниже расположенные зоны вымываются быстрее, чем расположенные выше. Собирая различные порции промывной жидкости, можно произвести разделение даже весьма близких по свойствам веществ с последующим их определением теми или иными методами количественного анализа.

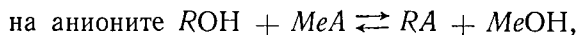
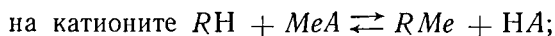
Газовую хроматографию используют для разделения сложных газовых смесей. При движении вдоль адсорбционной колонки газа-носителя (водород, гелий, аргон, углекислый газ) вместе с анализируемой смесью газообразных веществ последние сначала поглощаются адсорбентом, а затем, при дальнейшем пропускании газа-носителя, начинают ступенчато десорбироваться и, выходя из колонки, поступают в детектор-анализатор, простейшим из которых является газовая микробюретка для измерения объема десорбированного газа. Применяют также ионизационные, пламенные, эмиссионные, масс-спектрометрические и другие детекторы. Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения микропримесей в различных продуктах. Для определения газов, растворенных в металле, последний плавят в вакуумной печи в присутствии графита. При этом азот выделяется в свободном виде, кислород переходит в оксид углерода, а водород частично выделяется в свободном виде и частично в виде метана. Выделяющиеся газы поглощаются в колонке с адсорбентом, а затем ее промывают аргоном. Последовательность вымывания адсорбированных газов: водород, азот, метан, оксид углерода. Газы поступают в ионизационный детектор, где часть газа-носителя (аргона) ионизируется. Возникающий ионизационный ток после усиления подается на самописец. Примесь газов, выделенных из металла, изменяет степень ионизации аргона, в результате чего на самописце наблюдается ряд пиков, высота которых пропорциональна содержанию отдельных компонентов. На основании анализа образцов металла с известным содержанием газов можно установить соотношение между высотой пика и процентным содержанием газа в металле.

Адсорбенты для адсорбционной хроматографии должны обладать однородностью и необходимой селективностью, отсутствием каталитической активности, быть химически инертными по отношению к компонентам исследуемой смеси и к растворителю, иметь достаточную адсорбционную способность. В качестве адсорбентов применяют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия и др.

Ионообменная хроматография получила наибольшее применение в аналитической химии. Ионный обмен представляет собой химическое взаимодействие активных групп сорбента с ионами в растворе. В качестве ионообменных сорбентов могут применяться твердые вещества как минерального, так и, большей частью,

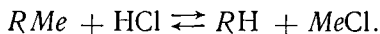
органического происхождения — иониты. Иониты, вступающие в обмен с катионами, называют катионитами, а с анионами — анионитами. Иониты органического происхождения представляют собой смолы (полимеры) различных марок, полученные методом поликонденсации или полимеризации органических веществ. Катиониты обычно содержат в своих молекулах сульфогруппы — SO_3H , фосфогруппы — $\text{PO}(\text{OH})_2$ или карбоксильные группы — COOH , ионы водорода которых могут обмениваться на катионы исследуемого раствора. Аниониты содержат аминные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$: при промывании водой или кислотой анионит поглощает водородные ионы, тогда как OH^- -ионы воды или анион кислоты притягиваются к поверхности, но остаются подвижными, т. е. могут обмениваться на другие анионы.

Реакции ионного обмена могут быть представлены следующей схемой:

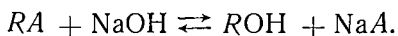


где R — сложный органический радикал; Me — катион соли; A — анион соли.

Процессы, происходящие на ионитах, обратимы и в значительной степени связаны с концентрацией ионов водорода исследуемого раствора. Для регенерации катионита колонку промывают раствором соляной кислоты, при этом протекает реакция



Аниониты регенерируют, промывая колонку раствором едкого натра или карбоната натрия:



На рис. 5 приведена серия колонок для ионообменной хроматографии. На практике часто бывает удобно использовать катионит и анионит не в H - или OH -форме, а в виде солевых форм, например, Na -формы катионита RNa , Cl -формы анионита RCl и др. Для получения определенных солевых форм ионитов применяют промывание их растворами солей, кислот и щелочей. Способ обработки ионитов выбирают в зависимости от их марки.

Распределение ионов анализируемого раствора между ионитом и раствором количественно характеризуется коэффициентом распределения D , представляющим отношение количества вещества, поглощенного смолой, к количеству его, оставшемуся в водной фазе. Способность двух компонентов A и B к разделению на ионитах определяется коэффициентом разделения, т. е. отношением коэффициентов распределения этих компонентов: $S = D_A/D_B$.

Ионы, поглощенные ионитом, могут быть вымыты (элюированы) раствором соответствующего вещества. Так, например, для элюирования катионов, поглощенных катионитом, его можно обра-

ботать раствором кислоты. Для селективного разделения катионов широко применяется метод селективного элюирования: подбирая состав и кислотность вымывающего раствора, можно удалять из колонки одни ионы, оставляя в адсорбированном состоянии другие.

Для разделения ионов методом ионообменной хроматографии широко используют комплексообразование.

Ионообменное концентрирование используется в основном для выполнения абсолютного концентрирования, при этом, в зависимости от условий, на колонке можно удерживать как микро-, так и макрокомпонент.

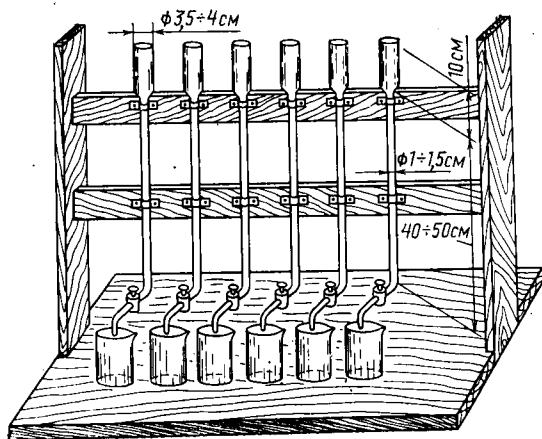


Рис. 5. Хроматографические колонки

Ионообменная хроматография широко используется при анализе сплавов, руд цветных металлов и продуктов их переработки, а также отходов, содержащих рассеянные элементы.

В основе метода *осадочной* хроматографии лежит принцип последовательного (фракционированного) осаждения труднорастворимых соединений: при пропускании исследуемого раствора через колонку с инертным веществом (например, Al_2O_3 , силикагель, крахмал, песок и др.), смешанным с каким-либо подходящим осадителем, ионы осаждаются в виде труднорастворимых соединений, выпадающих в порядке возрастания их растворимости. В первую очередь (вверху колонки) осаждаются наименее растворимое из соединений, за ним — следующее по растворимости и т. д. Так, например, если на оксид алюминия нанести в качестве осадителя раствор иодистого калия и затем через подготовленную таким образом колонку пропустить раствор, содержащий ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} и Hg^{2+} , то в колонке образуются три зоны: верхняя, красная зона, соответствующая соединению HgI_2 , средняя, чер-

ная — BiI_3 и нижняя, желтая — PbI_2 . При промывании водой зоны перемещаются вниз по колонке, и в первых порциях элюата обнаруживается свинец, в последующих порциях — висмут и затем ртуть. Осадочно-хроматографический метод позволяет осуществлять концентрирование некоторых веществ.

Разделение веществ в *распределительной* хроматографии основано на различии их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися жидкими фазами (как в экстракции), одна из которых закреплена на каком-нибудь пористом носителе (стационарная, или неподвижная фаза), а вторая — является подвижной и продвигается вдоль носителя. В качестве неподвижного растворителя чаще всего берут воду или другие полярные жидкости (серную кислоту, метиловый спирт и т. д.); в качестве подвижного растворителя — менее полярные жидкости, несмешивающиеся с первыми в любых соотношениях (например, хлороформ, бутиловый спирт и др.). Носителями служат вещества, индифферентные к хроматографируемым веществам и применяемым растворителям (силикагель, активированный уголь, оксид алюминия, крахмал и др.). Порцию исследуемой смеси веществ, растворенную в подвижном растворителе, вводят в колонку, пропитанную неподвижным растворителем и, после того как раствор впитается, начинают промывание колонки чистым подвижным растворителем. В процессе промывания происходит непрерывное перераспределение веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами. В силу того, что разные компоненты смеси имеют различные коэффициенты распределения, скорость передвижения отдельных компонентов различна. Наибольшей скоростью движения будет обладать тот компонент смеси, который имеет наибольший коэффициент распределения: $D = C_{\text{под}}/C_{\text{непод}}$ (где $C_{\text{под}}$ и $C_{\text{непод}}$ — концентрация компонента соответственно в подвижной и неподвижной фазе, г/л). Поэтому данный компонент будет находиться в первых порциях элюата, т. е. вымываться раньше других. Если коэффициенты распределения отдельных компонентов смеси достаточно между собой различаются, то при промывании колонки образуются отдельные зоны чистых веществ, т. е. происходит полное разделение смеси.

Для разделения сложных многокомпонентных смесей неорганических и органических веществ используют и другие виды хроматографического анализа, в частности, так называемую хроматографию на бумаге (бумажная хроматография) и тонкослойную хроматографию. Оба этих вида являются разновидностями распределительной хроматографии. В методе бумажной хроматографии в качестве носителя применяют фильтровальную бумагу, не содержащую минеральных веществ; в тонкослойной хроматографии разделение проводят на пластинках (стеклянных, пластмассовых), покрытых тонким слоем оксида алюминия, силикагеля или другого какого-либо сорбента, который удерживает неподвижный растворитель.

Хроматографический метод обладает важными достоинствами, основными из которых являются универсальность, высокая эффективность, простота процедур и основной аппаратуры, отсутствие химических изменений в разделяемых веществах, высокая чувствительность. Основным недостатком метода является сравнительно большая продолжительность хроматографического процесса, особенно в тех случаях, когда разделению подлежат вещества или элементы с очень близкими свойствами.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы являются эффективными и широко применяемыми методами разделения металлов. Преимущество их заключается, с одной стороны, в уменьшении опасности загрязнения анализируемого объекта посторонними веществами, вносимыми с реагентами, с другой — в возможности легко контролировать и регулировать самый процесс разделения и концентрирования. К электрохимическим методам относятся процессы электролиза на твердых и ртутном катодах и цементации. Иногда используется метод внутреннего электролиза, который можно рассматривать как одно из видоизменений процесса цементации.

Так как электрохимическое поведение металлов определяется величиной их электродных потенциалов, то и в основе разделения металлов методом электролиза лежит различие в потенциалах выделения. Выделение каждого металла на катоде требует приложения э. д. с., превышающей напряжение разложения подвергаемой электролизу соли. Поэтому, если анализируемый раствор содержит соли разных металлов, и напряжения разложения их различаются достаточно сильно (на 0,2—0,4 В или больше), то соответствующие металлы можно выделять из раствора и количественно определять один за другим. При электролизе металлы выделяются в порядке убывания величин их окислительно-восстановительных потенциалов. Если, однако, концентрации ионов в растворе изменять, связывая соответствующие ионы в те или иные комплексы, то иногда можно изменять и порядок их выделения при электролизе.

Схема установки для электролиза приведена на рис. 6. При электролизе кислого раствора можно выделять только те металлы, которые расположены в ряду напряжений правее (ниже) водорода. При попытке выделить какой-нибудь из электроотрицательных (расположенных левее, или выше водорода) металлов на катоде происходило бы обильное выделение водорода, но требуемый металл, возможно, и совершенно не выделился бы. Чтобы получить возможность осадить на катоде электроотрицательные металлы, необходимо искусственно изменить потенциал выделения водорода на катоде, т. е. сделать его более отрицательным по сравнению с потенциалом осаждаемого металла. Это может быть достигнуто как уменьшением концентрации водородных ионов

(проведение электролиза из щелочных растворов в присутствии комплексообразующих веществ во избежание образования осадков гидроксидов металлов), так и заменой платинового катода на ртутный.

Из-за большого перенапряжения водорода на ртути (~ 1 В) и образования амальгамы выделяемого при электролизе металла возможно количественное выделение многих из тех металлов, которые нельзя осадить на пла-

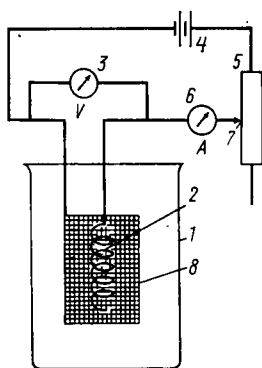


Рис. 6. Схема установки для внешнего электролиза:

1 — электролизер; 2 — платиновый анод; 3 — вольтметр; 4 — источник постоянного тока; 5 — реостат; 6 — амперметр; 7 — ползунок реостата; 8 — платиновый катод

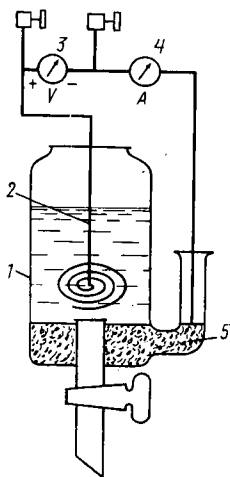


Рис. 7. Схема установки для электролиза с ртутным катодом:

1 — стекланный прибор для электролиза с пришлифованным краем и боковым отрогком; 2 — платиновый анод, свернутый в виде горизонтальной спирали; 3 — вольтметр; 4 — амперметр; 5 — ртутный катод

тине и других твердых электродах, так как вместо них выделяется водород (цинк, кадмий, висмут и другие электроотрицательные металлы вплоть до щелочных). Для электролиза с Hg-катодом используют различные приборы, один из которых изображен на рис. 7. Для ускорения электролиза применяют стеклянную мешалку с двумя лопастями: одна лопасть для перемешивания раствора, а другая — для перемешивания ртути.

Для выделения малых количеств металла особенно удобен метод внутреннего электролиза, т. е. электролиза без применения внешнего источника тока, основанного на использовании электрохимических реакций, протекающих внутри гальванического элемента. В качестве катода обычно применяют платиновую сетку, а в качестве анода — алюминий, цинк, кадмий, железо, свинец и другие в зависимости от того, какой металл подлежит выделению из раствора (рис. 8). На катоде при этом выделяются лишь те металлы, окислительно-восстановительные потенциалы которых

больше, чем окислительно-восстановительный потенциал анода. Все металлы с меньшими значениями потенциалов остаются в растворе. Применяя различные аноды и электролиты, этим методом часто удается произвести ступенчатое (последовательное) разделение и анализ таких элементов, которые при совместном присутствии другими методами определяются с трудом.

Метод внутреннего электролиза является разновидностью более общего процесса — *цементации* (бестокового осаждения), т. е. процесса вытеснения из раствора ионов металла другим металлом.

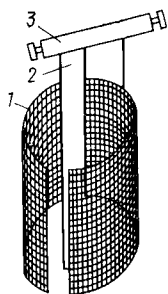


Рис. 8. Установка для внутреннего электролиза:

1 — платиновая сетка (катод); 2 — алюминиевая пластинка (анод); 3 — алюминиевая или стальная клемма с двумя зажимами для соединения между собой «накоротко» обоих электродов

При этом один из них переходит из ионного состояния в металлическое, а другой — из металлического в ионное. Этот процесс протекает самопроизвольно. Выделяемый элемент, находящийся в растворе в виде соли, вытесняется металлом (электродом), стоящим в ряду напряжения левее (выше) выделяемого, т. е. электрод представляет собой менее благородный элемент. Цементация может быть применена как для извлечения ценных металлов из растворов, так и для очистки металлов от примесей. В последнем случае цементацией удаляют примеси более электроположительных металлов, чем основной компонент. Во избежание загрязнений анализируемого электролита ионами вытесняющего металла им служит металл, имеющий одинаковую природу с основным компонентом. От металла-цементатора восстановленные металлы

могут быть либо отделены, либо растворены вместе с ним в небольшом объеме растворителя. При этом происходит значительное концентрирование ионов определяемых элементов. Цементаторы целесообразно применять в виде возможно более тонких порошков, имея в виду, что навеска металлов значительно уменьшается, а скорость извлечения микроэлементов сильно увеличивается даже при небольшом уменьшении размеров зерен цементатора.

Бестоковое осаждение всегда проводят при повышенной температуре и перемешивании раствора, так как это увеличивает скорость процесса.

6. МЕТОДЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ И ВОЗГОНКИ

Методы дистилляции и возгонки — старейшие приемы разделения в аналитической химии. Их, однако, широко используют и в современных условиях для определения следов. В основе методов лежит различие в упругости паров разделяемых компонентов или

основного соединения и примеси. Под дистилляцией (перегонкой) понимается процесс испарения жидкости, а под возгонкой (сублимацией) — непосредственный переход вещества из твердого в парообразное состояние. При этом, обычно при повышенных температурах, отгоняться могут как основа, так и элементы-примеси.

Дистилляция позволяет осуществить разделение раствора или расплава на его составные части, характеризующиеся различными давлениями паров. Наиболее частый простой случай использования дистилляции — это удаление упариванием воды, летучих кислот или органических растворителей из сравнительно разбавленных растворов. Упаривание следует проводить в одном и том же сосуде, а не пользоваться большим их числом. Самой лучшей для упаривания является посуда из фторопласта, так как этот материал очень устойчив к действию различных реагентов, даже царской водки, при нагревании до 300—400° С. Поэтому стенки и дно посуды не являются источниками загрязнения упариваемого раствора. Способ обогащения упариванием наиболее целесообразен при групповом определении элементов, так как позволяет использовать концентрат для спектрального анализа почти на весь комплекс микрокомпонентов, однако его нельзя применять для избирательных методов анализа, поскольку анализируемый микрокомпонент в концентрате не отделяется от возможных мешающих его определению примесей. Дистилляция используется и для отделения элементов, легко образующих летучие соединения. Так, например, выделяют германий из железных руд путем отгонки его в виде GeCl_4 из смеси $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$, после чего определяют фотометрически с фенилфлуороном; серу в никеле и других металлах при содержании порядка $10^{-4}\%$ отделяют дистилляцией в виде H_2S из солянокислого раствора и определяют титриметрически или спектрофотометрически.

При получении чистых металлов особое внимание обращается на присутствие в них газов (азота, кислорода, водорода), поскольку последние, даже в очень небольших количествах, нередко сильно влияют на физические и механические свойства металлов, в частности, на пластичность, повышая их хрупкость. Надежным методом определения следов азота в металлах является дистилляция по Кьельдалю (см. стр. 156), при которой азот отгоняется в виде аммиака из щелочных растворов.

Для снижения содержания газов в металлах используют также зонную плавку и вакуумную плавку с помощью электронного пучка (луча). Последнюю, применяемую для очистки цветных и тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo, W), ведут при температуре до 5000° С и остаточном давлении от 0,1 до 1,0 Па *: при постепенном оплавлении (в вакуумной камере) электронным пучком стержня металла, капли которого падают в кристаллиза-

* 1 мм рт. ст. = 133 Па.

тор, охлаждаемый водой, на конце стержня в глубоком вакууме происходит удаление из металла газов, а высокая температура способствует удалению также примесей металлов с большой упругостью паров (Mg, Zn, Pb, Cu, Sn и др.). При таком способе очистки тугоплавких металлов содержание газов снижается в сотни раз, в результате чего резко возрастает пластичность металлов.

Сублимация представляет собой процесс испарения вещества путем непосредственного перехода его из твердого состояния в парообразное. Поэтому сублимация возможна в том случае, когда вещество, будучи нагрето до температуры ниже точки его плавления, характеризуется достаточно высоким давлением паров. При сублимации более летучие примеси (чем основное вещество) отгоняются при низкой температуре, а примеси менее летучие сосредоточиваются в остатке. Для отделения бериллия от других элементов используют способность его соединения с ацетилацетоном $\text{CH}_3\text{COCN}_2\text{COCN}_2$ (внутрикомплексная соль) возгоняться при 100°C . При 270°C и повышенном давлении оно кипит без разложения. Соответствующее соединение алюминия кипит приблизительно при 314°C .

Достоинством сублимации является возможность проведения процесса разделения и очистки при относительно низких температурах и применения этого процесса к тугоплавким металлам. Недостаток же сублимации заключается в накоплении нелетучих примесей в наружном слое очищаемого металла по мере испарения, что замедляет его возгонку. Кроме того, давление паров менее летучих компонентов возрастает по мере увеличения их концентрации в поверхностном слое и может достигнуть в пределе равновесного давления паров соответствующих чистых (основных) металлов. Это способствует испарению менее летучих компонентов и может приводить к загрязнению ими возгона. Следовательно, сублимацией целесообразно отделять основной летучий компонент от небольшой доли содержащихся в нем менее летучих примесей.

7. МЕТОД ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Зонная перекристаллизация, или зонная плавка, занимает в настоящее время одно из важнейших мест среди других способов концентрирования примесей в металлах и полупроводниковых материалах.

Принцип зонной плавки заключается в том, что при помощи специальных устройств слиток металла сначала нагревают до начала плавления с одного конца. Затем постепенно продвигают зону высокой температуры вдоль слитка. При этом небольшое количество расплавленного металла проходит постепенно через весь слиток, растворяя по пути многие примеси и унося их с собой, т. е. с зоной расплава. Таким образом, примеси, растворимые в жидкой фазе металла, могут быть сконцентрированы на одном из концов слитка (рис. 9).

В заключение следует отметить, что ни один из аналитических (и технологических) методов разделения и концентрирования не является универсальным. Поэтому при определении микропримесей в чистых веществах для повышения эффективности разделения и аналитического концентрирования часто прибегают к комбинированию методов. Например, определение примесей в современных марках сталей и сплавов обычно проводят по следующей схеме: хроматографически при помощи ионообменных смол примеси отделяются от макрокомпонентов; из хроматографической колонки примеси десорбируют индивидуально или в виде смеси. Далее используется экстракционный метод. При этом приемами маскирования стараются достичь избирательного экстрагирования с последующим спектрофотометрированием экстракта или фотометрируемой формы, полученной с другим органическим реагентом после реэкстракции.

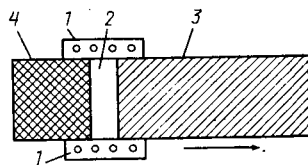


Рис. 9. Схема проведения зонной плавки:

1 — нагреватель; 2 — расплавленная зона; 3 — твердое вещество; 4 — вновь закристаллизовавшееся вещество

ГЛАВА V

РЕАГЕНТЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОСУДЕ И РЕАГЕНТАХ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Получение правильных результатов анализа в значительной степени зависит от чистоты применяемых посуды и реагентов, так как они могут содержать определяемые компоненты или вещества, мешающие определению.

При производстве анализов многие операции приходится проводить при нагревании растворов минеральных и органических кислот, аммиака, щелочей, окислителей и других активных реагентов. Поэтому главным требованием к посуде для проведения химических операций является ее повышенная химическая и термическая, а часто и механическая стойкость. Материал посуды не должен даже при длительном нагревании взаимодействовать с используемыми горячими растворами, должен выдерживать резкие изменения температуры. Применяемая в лаборатории посуда в основном представляет собой изделия из специального (жаростойкого) стекла, плавленого кварца, фарфора, платины и других материалов.

По химическим свойствам стекло — довольно устойчивый материал, однако почти все разновидности стекла до некоторой степени взаимодействуют с кислотами, щелочами и водой. Несмотря на то, что растворы соприкасаются с посудой в процессе анализа сравнительно недолго, они заметно загрязняются компонентами, входящими в состав стекла, особенно если имеют щелочную или нейтральную реакцию и подвергаются нагреванию. Поэтому хранить щелочные растворы в стеклянной посуде разрешается непродолжительное время. Лучше для этого использовать полиэтиленовую или покрытую изнутри воском стеклянную тару. Недопустимым также является хранение в стеклянной посуде растворов плавиковой кислоты и ее солей.

Изделия из стекла, используемые для проведения анализа, весьма разнообразны. Сюда относятся бутылки, склянки и банки для хранения реагентов и растворов, конические плоскодонные колбы для разложения анализируемых материалов и проведения титрования, круглодонные колбы для перегонки жидкостей, химические стаканы, мерные колбы различной вместимости для приготовления титрованных растворов, бюретки, пипетки, мерные цилиндры, делительные воронки для проведения экстракции, хроматографические колонки, бюксы для взвешивания гигроскопических веществ, кристаллизаторы (для перекристаллизации веществ), эксикаторы (для хранения прокаленных осадков), воронки, стеклянные тигли с пористым дном для проведения фильтрования под вакуумом и последующего высушивания в них полученных осадков, склянки для поглощения или очистки газов, часовые стекла (для взятия навесок и для закрывания сосудов с растворами при нагревании) и др.

Перед употреблением посуда должна быть очищена. Для этого ее моют горячей дистиллированной водой и, если этого недостаточно, применяют специальные средства (особенно для очистки измерительных сосудов: мерных колб, пипеток и бюреток). Эффективными моющими средствами являются хромовая смесь (5%-ный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте) и 4%-ный раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. Для очистки от загрязнений органическими веществами (в особенности от жировых пленок) применяют различные растворители (спирт, ацетон и др.) и универсальные стиральные порошки.

Изделия из кварцевого стекла имеют гораздо большую термическую и химическую стойкость, чем изделия из обычного стекла. Однако они также легко разрушаются растворами плавиковой и фосфорной кислот и щелочей. В химических лабораториях применяются кварцевые стаканы, тигли и колбы (последние для особо чистой дистиллированной воды).

Изделия из фарфора более устойчивы, чем стеклянные, не только против механических воздействий, но также против температурных изменений и действия химических реагентов. Минер-

ральные кислоты не действуют на фарфор, за исключением фосфорной кислоты при нагревании и плавиковой кислоты. Концентрированные растворы щелочей при нагревании разрушают фарфоровые изделия.

В лабораторной практике наиболее часто применяются следующие изделия из фарфора: чашки для выпаривания больших объемов жидкостей, кружки с носиками для хранения и перемешивания жидкостей, стаканы, воронки с сетчатым дном (воронки Бюхнера) для фильтрования под вакуумом, тигли для сжигания и прокаливания осадков, лодочки для сжигания, ложки и шпатели для взятия и пересыпания навесок сыпучих реагентов, ступки для измельчения веществ и др. Фарфоровая посуда очищается так же, как и стеклянная. Недостатком ее является то, что она значительно дороже стеклянной, непрозрачна и тяжела.

Металлическая посуда имеет большую механическую, термическую (а изделия из платины и золота также и химическую) стойкость, чем посуда из стекла, однако не ко всем реагентам. Платиновые чашки часто применяют для растворения анализируемых материалов с плавиковой кислотой и выпаривания таких растворов. Платиновые тигли используют обычно для сплавления силикатов и других нерастворимых в воде и кислотах веществ с рекомендуемыми методикой плавнями. Платина — драгоценный металл и поэтому при пользовании изготовленной из нее посудой необходимо соблюдать определенную осторожность: нельзя нагревать платиновые изделия на коптящем и светящемся пламени горелки, так как при этом может образоваться карбид платины; нельзя прокаливать в платиновых тиглях органические вещества, тяжелые металлы и их соединения, легко восстанавливающиеся до металла, соединения фосфора и мышьяка в присутствии восстановителей, сульфиды и едкие щелочи; нельзя выпаривать растворы, легко выделяющие свободный хлор, т. е. царскую водку, растворы хлоридов в присутствии окислителей и т. п. Для очистки платиновых изделий их обрабатывают горячей соляной или азотной кислотой, но не их смесью; если этого недостаточно, то можно расплавить в них пиросульфат калия и затем, после охлаждения, растворить плав в горячей воде.

Золотые чашки и тигли иногда применяют для сплавления анализируемого продукта с едкими щелочами. Для этой же цели часто используют никелевые и железные тигли.

Если операции ведутся при температурах выше 1300°C , применяют посуду из огнеупорных материалов: шамота, алунда, графита, корунда. Алундовые тигли, например, выдерживают температуру до 1800°C . При более высоких температурах применяют тигли или другие изделия, изготовленные из чистых оксидов циркония, титана, карбидов, боридов и др.

Все большее распространение в лабораторном обиходе получает посуда, изготовленная из пластика. Применение нашли

полиэтиленметилметакриловые смолы, фторопласты и другие прозрачные или полупрозрачные пластики, обладающие большой химической стойкостью. Недостатком посуды из полиэтилена является способность ее прочно адсорбировать некоторые вещества (азотную, соляную и некоторые другие кислоты), отмыть которые очень трудно.

Круг реагентов, используемых в лабораториях для проведения химических анализов, весьма широк. Обычно их делят на две основные группы: общепотребительные, необходимые каждой лаборатории, и специальные, применяемые в зависимости от специфики работы. К общепотребительным реагентам относятся дистиллированная вода, кислоты (азотная, серная, соляная), основания (раствор аммиака, едкие натр и кали), оксиды кальция и бария, различные соли, индикаторы и др. Успешное проведение любого химического анализа зависит от качества (чистоты) применяемых реагентов. Каждый реагент, выпускаемый промышленностью, снабжен паспортом, в котором указывается процентное содержание примесей. Допустимое содержание примесей в реагентах регламентируется ГОСТом. В зависимости от чистоты реагенты делятся на технические (техн.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), химически чистые (х. ч.), спектрально чистые (сп. ч.), особой чистоты (ос. ч.) и высшей чистоты (в. ч.). Наибольшее количество примесей содержится в реагентах марок техн. и ч. Для маркировочных и арбитражных анализов применяют реагенты квалификации ч. д. а. и х. ч., а также дистиллированную воду. Анализы проводят в стеклянной посуде. При анализах, требующих особой точности (проведение научно-исследовательских методических работ и определение малых содержаний примесей) используют реагенты ос. ч. и в. ч. Вместо дистиллированной воды применяют бидистиллат и анализы проводят, если это необходимо, в кварцевой посуде.

При использовании любого реагента следует всегда учитывать, смогут ли имеющиеся в нем примеси отрицательно повлиять на ход анализа и точность результатов. Например, нельзя применять соляную кислоту, содержащую даже следы мышьяка, при фотометрическом определении его по арсиновому методу, тогда как такую кислоту можно с успехом использовать для разложения проб при определении свинца, меди, цинка и других элементов. Иногда из-за отсутствия реагентов нужной квалификации приходится пользоваться реагентом низшей марки. В таких случаях особое внимание следует обращать на содержание в нем элемента, который будут определять в пробе. Для учета количества последнего параллельно с анализируемыми пробами проводят анализ реактивной пробы (холостой, или контрольный опыт), т. е. выполняют анализ с одними реагентами, добавляемыми в тех же количествах, что и в анализируемые пробы, и полученный результат вычитают из результата анализируемой пробы. Так поступают, например, при определении алюминия и кремнезема фото-

метрическим методом. Однако, в ряде случаев реактивные пробы не дают возможности оценить величину погрешностей, вызываемых загрязнением реагентов, так как малые осадки, образующиеся в этих пробах, не обеспечивают соосаждения некоторых веществ, которые в анализируемых пробах выделяются полностью с большими осадками. Например, кремниевая кислота, внесенная с реагентами или выщелоченная из стекла, будет почти полностью увлечена большим осадком от аммиака, образующимся в анализируемых пробах, и совсем не соосадится с незначительным осадком реактивной пробы; применение аммиака, содержащего углекислый аммоний, для осаждения гидроксидов перед определением кальция может привести к ошибке: в анализируемых пробах последний может соосадиться с гидроксидами в значительном количестве и будет потерян.

В отдельных случаях, вместо проведения холостого опыта, прибегают к дополнительной очистке реагентов и фильтровальной бумаги, используемой вместо беззольных фильтров. Обычная фильтровальная бумага нередко содержит значительные количества кальция, фосфора, сульфатов и других компонентов. Предварительное промывание на воронках фильтров из фильтровальной бумаги разбавленной соляной кислотой и затем водой почти полностью освобождает их от перечисленных веществ. Аналогичный результат достигается при использовании бумажной массы для фильтрования осадков (особенно студенистых). Бумажную массу готовят из фильтровальной бумаги (желательно беззольной), обработанной в течение 2—3 мин нагретой до 40° С концентрированной соляной кислотой. Такую бумагу затем взбалтывают с водой, разделяя на отдельные волокна, отфильтровывают, хорошо промывают от кислоты и сохраняют в виде суспензии в воде в закрытом сосуде.

При хранении реагентов и пользовании ими необходимо знать основные их свойства: способность к воспламенению, образованию взрывоопасных и огнеопасных смесей, степень ядовитости, способность к разложению под действием света и др. Все реагенты необходимо хранить в плотно закрытых банках, склянках или других сосудах, изготовленных из материалов, на которые реагенты не действуют. Эти сосуды должны быть снабжены этикетками с указанием названия реагента и его формулы, квалификации, содержания допустимых примесей по ГОСТу. Нельзя без тщательной проверки пользоваться реагентами (и их растворами), если на банке (склянке) нет этикетки; если состав и квалификацию реагента установить трудно, его выбрасывают.

Реагенты необходимо тщательно оберегать от загрязнений:

а) нельзя сосуды с реагентами или их растворами оставлять открытыми;

б) нельзя сыпать или вливать обратно в сосуд остатки взятого реагента или его раствора;

в) перед вскрытием новой банки следует, прежде всего, тщательно обтереть ее, очистить пробку и горлышко от парафина, пыли и других загрязнений;

г) сухой реагент следует брать из банки только хорошо вымытыми и сухими фарфоровыми или роговыми ложками и шпателями;

д) пробку банки во время взятия реагента следует класть только на чистый стол внутренней стороной вверх; нельзя перепутывать пробки (крышки) от банок с разными реагентами.

Реагенты, которые разлагаются под действием света, хранят в сосудах из темного стекла или сосудах, покрытых черным лаком. Некоторые реагенты (например, CaCl_2) необходимо защищать от действия влаги или диоксида углерода из воздуха. Слянки с такими реагентами заливают парафином, менделеевской замазкой или сургучом. Жидкие реагенты хранят в склянках или бутылках. Для предотвращения поглощения некоторыми из них углекислого газа (например, титрованными растворами щелочей) в пробку сосуда вставляют хлоркальциевую трубку, наполненную кусками едкого кали, едкого натра, натронной известью или натронным асбестом (аскаритом). Если содержимое сосуда нужно предохранить от попадания паров воды, то хлоркальциевую трубку наполняют прокаленным хлористым кальцием или ангидроном [перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$], являющимся лучшим водопоглощающим соединением.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

Точность результатов анализа, кроме чистоты используемых реагентов, зависит и от правильного приготовления их растворов, поскольку при работе в химико-аналитических лабораториях сравнительно редко пользуются сухими (твердыми) реагентами. Для приготовления любых растворов всегда следует применять только чистые растворители. Концентрация растворов может колебаться в широких пределах в зависимости от их назначения.

Существует несколько способов выражения концентрации растворов, один из них — через плотность или разбавление. Этот способ особенно часто применяется для растворов аммиака и минеральных кислот. Растворы этих реагентов до разбавления имеют следующие плотности и концентрации:

	H_2SO_4	HCl	HNO_3	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Плотность, г/см ³ . .	1,84	1,19	1,42	0,91
Концентрация:				
% (по массе) . .	95,6	37,23	69,8	25,0
г-экв/л	35,9	12,14	15,7	13,4

Разбавление реагентов часто выражают в виде соотношения объемов кислоты (аммиака) и воды, например, 1 : 1, 1 : 3 и т. д. (первая цифра обозначает объем концентрированного раствора соответствующего реагента, вторая — взятый для разбавления

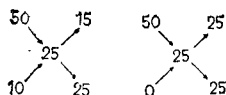
объем воды). Так же готовят и смеси кислот: например, применяемую для разложения навески некоторых анализируемых материалов смесь соляной и азотной кислот («царскую водку») готовят обычно, смешивая один объем азотной и три объема соляной кислот (1 : 3).

Очень часто концентрацию вспомогательных растворов выражают в процентах: по массе, объемно-весовых (условных) и объемных. Концентрация в процентах по массе показывает содержание реагента в граммах в 100 г раствора (при этом обычно плотность воды независимо от температуры принимается равной единице, что упрощает дальнейшие расчеты, не внося в них заметной ошибки); если необходимо приготовить $X\%$ -ный раствор, то отвешивают на весах (обычно технических) X г безводного вещества и растворяют его в $(100 - X)$ мл воды. Для приготовления разбавленных (концентрации меньше 1%) растворов навеску материала растворяют не в $(100 - X)$ мл, а в 100 мл воды. Погрешность в этом случае не будет заметной.

Для приготовления раствора с объемно-весовым (условным) выражением концентрации X г вещества растворяют в воде и полученный раствор разбавляют до объема 100 мл.

Выражение концентрации растворов в объемных процентах применяют обычно при приготовлении растворов жидкостей. Для этого определенный объем жидкости разбавляют до 100 мл водой.

В том случае, когда из раствора одной концентрации или двух растворов различной концентрации необходимо приготовить раствор с определенным содержанием вещества, пользуются правилом смешения (параллелограмма, креста). Это правило применяется для упрощения расчетов в случае приготовления раствора заданной концентрации (в процентах по массе) путем разбавления растворителем или смешением двух растворов. Заданная концентрация раствора пишется в месте пересечения двух линий ($\times$), а концентрация исходных растворов (для растворителя она равна нулю) — у концов обеих линий слева. Затем на каждой линии производится вычитание одного стоящего на ней числа из другого и разность записывается у свободного конца той же линии. Направление вычислений указывается стрелками. Полученные числа располагают у концов соответствующей линии справа. Они указывают, сколько частей (по массе) каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор с заданной концентрацией. Например, для получения 25%-ного раствора из 50%-го и 10%-го (или разбавления 50%-го) следует взять на 15 частей (по массе) 50%-го раствора 25 частей 10%-го [или 25 частей (по массе) 50%-го раствора разбавить 25 частями (по массе) растворителя]:



Поскольку при смешении растворов или их разбавлении удобнее иметь дело не с массами, а с объемами, то, зная плотности растворов (большей и меньшей концентрации), легко рассчитать их объемы.

Концентрацию вспомогательных растворов можно также выражать в граммах растворенного вещества в 1 л раствора; например, концентрация раствора NaOH 33 г/л означает, что в 1 л раствора содержится 33 г NaOH.

С большей точностью готовят молярные и нормальные растворы. Для приготовления молярного раствора (М) навеску вещества, выраженную через число грамм-молекул, растворяют в воде и разбавляют раствор до объема 1 л в мерной колбе. Для титриметрического и некоторых других методов анализа часто пользуются нормальными растворами, т. е. растворами, содержащими в 1 л (1 мл) раствора определенное число грамм-эквивалентов (миллиграмм-эквивалентов) растворенного вещества. Удобство пользования нормальными растворами заключается в том, что при одинаковой нормальности растворов реакции идут между равными объемами их; если же нормальность растворов различна, то раствора, нормальность которого больше, пойдет при титровании в соответствующее число раз меньше по объему, что может быть выражено формулой

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ или } N_1 / N_2 = V_2 / V_1,$$

где N_1 и V_1 — нормальность и объем первого раствора; $N_2 V_2$ — нормальность и объем второго раствора.

Приготовление нормальных растворов затрудняется необходимостью высокой точности взятия навески, особенно при приготовлении растворов из гигроскопичных или изменяющихся на воздухе веществ. Этого можно избежать, если готовить растворы из фиксаналов, представляющих собой точно отвешенное количество сухого реагента или его раствора определенной концентрации, запаянное в стеклянную ампулу. Для приготовления раствора из фиксанала достаточно вскрыть ампулу, количественно перенести ее содержимое в соответствующую мерную колбу, разбавить водой до метки и хорошо перемешать полученный раствор. При отсутствии соответствующего фиксанала раствор заданной концентрации (титрующий или титрованный раствор) может быть приготовлен растворением точно взятой навески вещества в не менее точно отмеренном объеме растворителя (мерная колба!). Титр (т. е. содержание вещества в граммах в 1 мл раствора) рассчитывают по формуле

$$T = H/V,$$

где H — навеска вещества, г; V — объем полученного раствора, мл; T — титр полученного раствора, г/мл.

Однако, такие растворы можно готовить только из химически чистых веществ, не содержащих примесей и имеющих состав,

точно соответствующий их химической формуле. При приготовлении титрующих растворов весьма важно, чтобы вещество и его раствор не изменялись при хранении на воздухе. Так как некоторые реагенты не удовлетворяют указанным требованиям, то их титр устанавливают и периодически проверяют по другим, более чистым или более устойчивым на воздухе веществам или по стандартным образцам. В последнем случае титр раствора устанавливают в тех же условиях, в каких обычно проводится определение данного элемента.

Для перехода от концентрации раствора, выраженной через титр, к концентрации, выраженной через нормальность, можно воспользоваться формулой:

$$T = \frac{N \mathcal{E}}{1000} \text{ или } N = \frac{T_{1000}}{\mathcal{E}},$$

где $\mathcal{E}$ — величина грамм-эквивалента растворенного вещества, г.

При массовых однотипных определениях концентрацию титрующего раствора удобно выражать через *титр по определяемому веществу*, который указывает число граммов определяемого вещества, эквивалентное 1 мл титрующего раствора. Например, если указано, что титр раствора перманганата калия по железу равен 0,005525 ($T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005525$), то это значит, что 1 мл данного раствора перманганата калия оттитровывает 0,005525 г железа. Для нахождения общего содержания определяемого элемента в граммах (в данном случае железа) достаточно умножить титр по определяемому веществу (г/мл) на затраченный объем (мл.) титрующего раствора.

Растворы как с приготовленным, так и с установленным титром носят название *стандартных* растворов и широко используются при проведении определений различными химическими и физико-химическими методами анализа. Растворы, получаемые разбавлением стандартных и применяемые как для непосредственного сравнения с испытуемыми растворами (например, в фотометрическом анализе), так и для построения калибровочных кривых, называются *эталонными*. Концентрацию стандартных и эталонных растворов часто выражают в миллиграммах на миллилитр.

3. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

1. Взвешивание навесок средней пробы анализируемого материала проводят с точностью $\pm 0,0002$ г.

2. Анализ (определение содержания заданного компонента) производят из воздушно-сухой лабораторной средней пробы материала.

3. Во всех случаях выполнения химического анализа и для приготовления растворов применяют дистиллированную воду.

4. Выражение «горячая» вода (или раствор) подразумевает температуру жидкости 60—70° С; выражение «теплая» вода (или раствор) подразумевает температуру жидкости 30—40° С.

5. Выражение «разбавленный» (1 : 1), (1 : 2), (1 : 10) и т. п. подразумевает: первые цифры — объемные части соответствующей концентрированной кислоты, аммиака и др.; вторые цифры — объемные части воды.

6. Все аналитические операции, связанные с растворением навесок анализируемых и других материалов в кислотах, с выпариванием кислот и их растворов, с нейтрализацией солянокислых растворов аммиаком и другие операции, вызывающие выделение вредных паров и газов, должны производиться в вытяжном шкафу.

4. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Выполнение химических анализов и других лабораторных работ часто связано с применением ядовитых, едких, взрывчатых и огнеопасных веществ, а также высоких и низких температур. Поэтому при работе в химических лабораториях необходимо строго соблюдать правила техники безопасности, предусмотреть все, что может быть причиной несчастных случаев и уметь оказать первую помощь пострадавшему.

При работе возможны следующие несчастные случаи: ожоги; порезы, отравления; пожары; взрывы.

Ожоги бывают тепловые, химические и комбинированные. Причинами первых могут быть пламя, нагретые предметы, горячие жидкости и пары, а также сильноохлажденные вещества (например, твердая углекислота, сжиженный аммиак и др.). Химические ожоги связаны с действием на ткани человека крепких кислот и растворов щелочей. Комбинированные ожоги вызываются горячими кислотами, щелочами и другими химическими веществами.

Для предупреждения тепловых ожогов следует: а) все предметы после нагревания, высушивания или прокаливания (тигли, чашки и т. п.) брать щипцами или рогаками (ухватами); б) большие сосуды с горячими жидкостями переносить двумя руками — одной за дно, подложив полотенце, а другой за верх сосуда, держа его подальше от себя); в) вносить твердые вещества или вливать растворы в сильно нагретые или кипящие жидкости очень осторожно, предварительно снимая их с плиты, чтобы предупредить возможное их вскипание и выбрасывание; г) перед нагреванием фильтрат перемешивать до образования однородного раствора; в противном случае возможно бурное вскипание и выбрасывание горячей жидкости.

Чтобы предотвратить попадание брызг в глаза, на лицо и одежду, нельзя наклоняться над нагреваемой жидкостью. При тепловых ожогах без нарушения верхних покровов кожи (первой и второй степени) обожженное место смачивают крепким раствором перманганата калия, этиловым спиртом, 5%-ным раствором танина, растительным маслом или вазелином. Лучшим средством

при всех тепловых ожогах (включая и ожог третьей степени — разрушение ткани и образование ран) является альбucidная мазь.

Для предупреждения ожогов химическими веществами необходимо: а) переносить бутыли с кислотами и едкими жидкостями только на специальных носилках; б) содержимое бутылей переливать при помощи сифонов или специальных опрокидывателей; в) разлив производить в вытяжном шкафу вблизи от водопроводного крана, ведра или бочки с водой; г) концентрированную серную кислоту при разведении приливать тонкой струей в холодную воду, непрерывно перемешивая раствор; приливать воду в кислоту недопустимо, так как в этом случае разогревшийся раствор может выплеснуться из сосуда. Нельзя приливать серную кислоту в горячую воду или в концентрированную соляную кислоту; д) нейтрализацию концентрированных кислот или щелочей проводить после разбавления их водой; нейтрализацию вести разбавленными растворами щелочей и кислот; е) при разливе кислот и щелочей, их разбавлении или нейтрализации использовать индивидуальные средства защиты: защитные очки, маски из органического стекла, резиновые перчатки и т. п. При ожогах химическими веществами необходимо промыть пораженное место в течение 2—5 мин большим количеством воды, а затем *при ожогах кислотой* — 3%-ным раствором бикарбоната натрия, а *при ожогах щелочью* — 3%-ным раствором уксусной или борной кислоты; при появлении красноты обожженные места промыть 2%-ным раствором перманганата калия и покрыть обожженный участок марлей, пропитанной смесью равных частей масла (льняного или оливкового) и известковой воды. При попадании едких жидкостей в рот или глаза надо немедленно промыть их в течение нескольких минут струей воды, а затем вышеуказанными нейтрализующими растворами.

Порезы чаще всего являются результатом неосторожного обращения со стеклянными предметами и оборудованием. Во избежание порезов нельзя давить на стекло руками, при надевании на стеклянные трубки резиновых трубок и пробок пальцы следует защищать полотенцем. Также надо поступать и при закрывании или открывании отверстий стеклянных трубок, колб и других деталей. При порезах стеклом с одновременным воздействием кислоты или щелочи рану необходимо промыть сразу большим количеством воды и, убедившись, что в ране нет осколков стекла, смазать ее края раствором иода или бриллиантовой зелени, а затем перевязать место пореза, пользуясь стерильной ватой и бинтом. При больших порезах с сильным кровотечением необходимо наложить жгут выше раны, покрыть ее стерильной марлей и вызвать врача.

Большой аккуратности и внимания требует работа с *ядовитыми веществами*. К таким веществам относятся соли цианистой кислоты, металлическая ртуть и ее соединения, многие соединения мышьяка, соли меди, бария, свинца, оксид углерода, диоксид

серы, оксиды азота, сероводород, сероуглерод, пары брома, целый ряд органических соединений (бруцин, цинхонин, анилин, пиридин и др.). Все ядовитые сильнодействующие вещества необходимо хранить в хорошо закрытой таре с пометкой «яд» на этикетке, а работу с ними проводить под вытяжкой, по возможности изолируя руки, лицо и органы дыхания от возможного попадания ядовитого вещества, для чего следует пользоваться защитной одеждой (халатом, обувью, очками, резиновыми перчатками, респиратором). Во время работы с ядовитыми веществами категорически запрещается принимать пищу, курить и использовать химическую посуду для бытовых целей. После работы с ядами все использованные растворы надлежит обезвредить и только затем слить в раковину, тщательно убрать и вытереть мокрой тряпкой рабочее место, вымыть посуду, в которой велась работа, и хорошо отмыть руки.

Необходимо всегда помнить о том, что в химической лаборатории *со всеми веществами* надо обращаться как с более или менее ядовитыми. Категорически воспрещается какие-либо вещества пробовать на вкус, класть на лабораторные столы продукты питания, папиросы и личные вещи, оставлять на столах и полках растворы и реагенты без надписей; нюхать вещества следует осторожно, ни в коем случае не из сосуда, а направляя к себе пары или газы движением руки и, таким образом, сильно разбавляя их воздухом. В тех случаях, когда в помещении создается опасная концентрация ядовитых газов или паров, нужно немедленно удалить людей из помещения, проветрить его и принять меры к устранению причин отравления воздуха.

Пожары возникают в результате перегрева или неисправной работы электроприборов, газовых приборов, а также небрежного обращения в процессе работы с горючими и легковоспламеняющимися веществами. К таким веществам относятся различные углеводороды, многие органические растворители (диэтиловый и петролейный эфиры, метиловый, этиловый, амилловый спирты, ацетон, бензол и др.), белый и желтый фосфор, щелочные металлы (натрий, калий, литий) и др. Щелочные металлы воспламеняются при контакте с влагой; поэтому хранить их необходимо в герметичном стальном ящике в керосине. В случае воспламенения щелочные металлы тушат сухим песком. Основное количество горючих жидкостей с табличкой «огнеопасно» хранят в подземных складах или в железных шкафах и сейфах вдали от огня и открытых нагревательных приборов. Работу с ними ведут в вытяжном шкафу с хорошей тягой вдали от открытого огня и раскаленных предметов. На рабочих столах в лабораториях не допускается иметь более суточной нормы легковоспламеняющихся веществ. Остатки горючих жидкостей запрещается выливать в раковину. В помещении, где работают с горючими жидкостями, должны быть необходимые противопожарные средства (огнетушители, ведра, ящики с песком, листовой асбест, одеяло и др.). Все работа-

ющие обязаны знать, где находится пожарный рукав и огнетушители и как с ними обращаться. В случае воспламенения горючей жидкости необходимо погасить горелку, выключить электроприборы, убрать немедленно все сосуды с огнеопасными веществами, прикрыть пламя мокрой тряпкой или полотенцем или засыпать его песком; если пламя не погаснет, применить огнетушитель. Горящие жидкости, кроме этилового и метилового спиртов, ацетона и некоторых других, растворимых в воде, водой тушить нельзя. При загорании одежды — не бежать, а гасить пламя войлоком или любой другой вещью из плотной ткани.

Взрывы могут возникать при неосторожной работе со взрывоопасными реагентами (хлорной кислотой, бертолетовой солью, пероксидом натрия, азотнокислыми и марганцевокислыми солями и пр.) и с баллонами, содержащими сжатые и жидкие газы (кислород, водород, углекислый газ, азот и др.). Для избежания взрывов при работе с взрывоопасными реагентами следует соблюдать специальные меры предосторожности, конкретизированные применительно к тому или иному веществу.

При работе с баллонами, содержащими газы, следует оберегать их от толчков, повреждений и нагреваний. Пользоваться газом из баллона следует через редукционный вентиль, который не должен быть загрязнен маслом или жиром (особенно при работе с кислородным баллоном). Детали установок лабораторных приборов и аппаратов, находящиеся под вакуумом или давлением, желательно ограждать предохранительными сетками во всех случаях, когда это возможно.

ГЛАВА VI

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

1. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Электрогравиметрический анализ основан на количественном выделении вещества на электроде при прохождении постоянного электрического тока через раствор определяемого вещества. Выделенное вещество служит весовой формой.

В качестве электродов обычно используют платиновые сетки, спирали. К электродам, опущенным в раствор определяемого вещества, прикладывается какое-то напряжение. Когда оно достигнет определенной величины, в цепи потечет непрерывный ток, возрастающий с ростом напряжения (электролитическое разложение электролита — электролиз). Минимальное значение внешнего напряжения, при котором в цепи начнется электролиз, называется напряжением разложения ($E_{\text{разл}}$). Практически выделение вещества на электродах начинается при несколько более высоком на-

пряжении. Разница между $E_{\text{разл}}$ и практически используемым напряжением представляет так называемое *перенапряжение*. Его возникновение обусловлено явлениями электрохимической и концентрационной поляризации.

Электрохимическая поляризация связана с выделением на электроде одновременно с определяемым веществом газообразных продуктов (H_2 , O_2 , Cl_2). Это явление приводит к ухудшению качества отлагаемого на электроде осадка металла, к образованию губчатых осадков, плохо удерживающихся на поверхности электрода. Этого можно избежать добавлением к электролиту так называемых деполяризаторов, препятствующих возникновению или удаляющих газообразные продукты электролиза. Электрохимическая поляризация может быть обусловлена и плотностью тока, которая регулирует возникновение зародышевых кристаллов вещества, выделяющегося на электроде. Например, при низких плотностях тока происходит равномерное выделение металла на электроде в виде мелких плотно прилегающих кристаллов. При высокой плотности тока могут образоваться слабо связанные с электродом друзы крупных кристаллов.

При концентрационной поляризации происходит обеднение приэлектродного слоя веществом, подвергающимся электролизу. «Снять» ее можно хорошим перемешиванием раствора.

Описанный выше метод, использующий наложение внешней э. д. с., называется электролизом с внешней э. д. с. Схема установки приведена на рис. 6.

Возможен электрогравиметрический метод без применения внешней э. д. с. Это так называемый «внутренний электролиз». Недостатком внутреннего электролиза является цементация, т. е. разряжение части ионов определяемого металла непосредственно на аноде. Причина цементации заключается в недостаточно быстром отводе отрицательного заряда от анода из-за плохого контакта между электродами. Так как на аноде получается избыток электронов, отрицательный потенциал его увеличивается настолько, что ионы определяемого металла начинают частично восстанавливаться и на аноде. Этот процесс протекает особенно легко в том случае, когда материал анода содержит включения более электроположительного металла по сравнению с ним самим (например, цинк, загрязненный железом). Избежать цементации можно, разделив анодное и катодное пространство диафрагмой, или покрывая анод тонкой коллодиевой пленкой, а также накладывая ограничения на концентрацию определяемого металла и применяя аноды из достаточно чистого металла.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Полярографический анализ основан на изучении вольт-амперных кривых, получающихся при электролизе электровосстанавливающихся или электроокисляющихся веществ. Электрод, на котором

происходит электрохимическая реакция, должен иметь небольшую поверхность — это либо ртутный капаящий электрод, либо твердые микроэлектроды (платиновый, графитовый). Электродом сравнения может служить ртуть, налитая на дно электролизера, или насыщенный каломельный электрод. На электроды налагается возрастающее напряжение. При этом поляризация электрода с большой поверхностью или каломельного электрода незначительна. Вся приложенная э. д. с. затрачивается фактически на изменение потенциала того электрода, на котором происходит электрохимический процесс. При

увеличении налагаемого напряжения получается вольт-амперная кривая (рис. 10). Вначале ток очень мал — остаточный ток (участок AB); как только налагаемое напряжение E становится равным напряжению, при котором начинается соответствующий электрохимический процесс, в цепи возникает ток (восходящая часть кривой, участок BC). Ток растет до тех пор, пока не израсходуются все ионы восстанавливающегося (окисляющегося) вещества в приэлектродном пространстве. После этого поступление ионов в приэлектродное пространство будет обусловлено их диффузией из глубины раствора. Диффузия прямо пропорциональна разности концентраций вещества в растворе (C_x) и вблизи поверхности электрода (C_0): $d = a(C_x - C_0)$, так как $C_0 = 0$, то $d = aC_x$. Возникающий при этом диффузионный ток $I_{\text{диф}}$ прямо пропорционален концентрации вещества в растворе C_x :

$$I_{\text{диф}} = kC_x, \quad k = 605D^{1/2}nm^{2/3}\tau^{1/6}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии электроактивного иона, $\text{см}^2/\text{с}$; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; $m^{2/3}\tau^{1/6}$ — характеристика капилляра, из которого вытекает ртуть (m — масса ртути, мг, вытекающая за 1 с; τ — период капания ртути, с).

Для каждого иона, независимо от его концентрации в растворе, существует потенциал полуволны ($E_{1/2}$). Это потенциал, при котором достигается значение тока, равное половине $I_{\text{диф}}$ (см. рис. 10). По величине $E_{1/2}$, являющейся постоянной для раствора определенного состава (полярографический фон), может быть произведен качественный полярографический анализ.

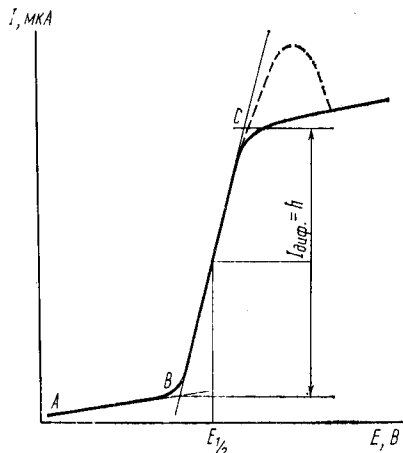


Рис. 10. Вольтамперная кривая:

$E_{1/2}$ — потенциал полуволны;
 $I_{\text{диф}} = h$ — высота волны

Для количественного полярографического анализа можно использовать уравнение (1). Но непосредственный расчет концентрации C_x из этого уравнения не используется на практике, так как определить величины D , τ , t трудно. Поэтому на практике применяют три основных метода определения концентрации анализируемого вещества.

Метод калибровочного графика заключается в том, что вначале снимают полярограммы стандартных растворов определяемого элемента (4—5 растворов с различными концентрациями, но с одинаковым составом фона) и по полученным экспериментальным данным строят зависимость высоты волны h от концентрации определяемого элемента. Затем определяют высоту волны анализируемого раствора и находят по графику его концентрацию.

При использовании *метода добавок* определяют высоту волны анализируемого раствора (h_x). Затем к нему добавляют известное количество стандартного раствора, содержащего определяемый ион, и вновь измеряют высоту волны ($h_{x+ст}$). Концентрацию анализируемого раствора можно рассчитать по формуле, учитывающей поправки на изменение объема раствора:

$$C_x = \frac{C_{ст} h_x V_{ст}}{h_{x+ст} (V_{ст} + V_x) - V_x h_x}, \quad (2)$$

где $V_{ст}$, V_x — объемы стандартного и анализируемого растворов; $C_{ст}$, C_x — концентрации этих растворов.

Метод стандартов заключается в том, что наряду с измерением высоты волны анализируемого раствора (h_x) в тех же условиях снимают высоту волны ($h_{ст}$) раствора, содержащего известную концентрацию определяемого иона и составляют два уравнения:

$$h_x = k C_x \text{ и } h_{ст} = k C_{ст}, \quad (3)$$

где C_x и $C_{ст}$ — концентрации анализируемого и стандартного растворов; k — постоянная величина.

Искомая концентрация определяется по формуле

$$C_x = C_{ст} (h_x / h_{ст}). \quad (4)$$

Классический полярографический метод позволяет определять до 10^{-5} М вещества. Для определения меньших количеств веществ используется *переменно-токовая* полярография, позволяющая определить до 10^{-7} М вещества. Переменно-токовая полярография отличается более высокой селективностью.

Метод осциллографической полярографии дает возможность определить $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-6}$ М электроактивных веществ. Особенности этого метода связаны с быстрой регистрацией вольт-амперных кривых — осциллограмм. Этот вид полярографии также достаточно селективен. Если различие в потенциалах электроактивных веществ не менее 150 мВ, то, находясь в смеси, они дают четкие отдельные осциллограммы.

Расшифровка полученной при полярографировании вольт-амперной кривой в ряде случаев бывает затруднена из-за ее искажений, обусловленных максимумами (пунктирный участок кривой на рис. 10), а также наложением на волну определяемого элемента волны кислорода. Причиной возникновения максимумов является движение поверхности ртутной капли, вызывающее перемешивание раствора и тем самым увеличение диффузионного тока. Уничтожить максимумы можно добавлением в анализируемый раствор поверхностно-активных веществ (желатины, агар-агара и др.), тормозящих указанное движение, а также использованием высоких концентраций фонового электролита. Волны кислорода возникают

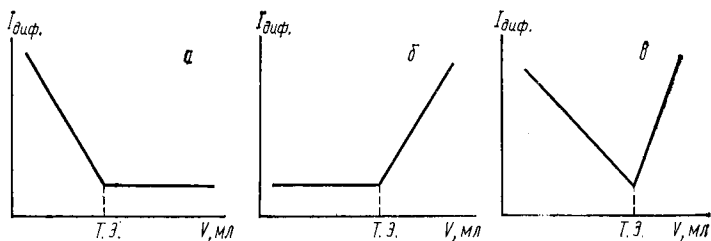


Рис. 11. Виды кривых амперометрического титрования

из-за восстановления растворенного в воде кислорода до H_2O_2 , H_2O или OH^- . Для их устранения используют два способа: 1) через анализируемый раствор пропускают инертный газ (азот, аргон) в течение 10—20 мин; 2) в раствор добавляют кристаллический сульфит натрия. Второй способ дает более полное удаление кислорода, однако применим лишь для щелочных и нейтральных сред. Инертный газ можно применять в любых средах.

В результате развития полярографического анализа был разработан физико-химический метод титриметрического анализа, названный методом *амперометрического титрования* или а. о. к. т. (амперометрическое обнаружение конечной точки титрования). Этот метод основан на измерении диффузионного тока, изменяющегося при титровании пропорционально с изменением концентрации определяемого иона или титранта. Метод амперометрического титрования позволяет определить очень малые количества вещества (порядка 10^{-4} — 10^{-5} М). В этом методе могут быть использованы реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Наличие посторонних ионов в растворе не мешает проведению титрования при условии, что они не способны к электродной реакции при заданном потенциале и не вступают в химическую реакцию с реагентом.

Возможны три вида кривой титрования в амперометрическом анализе (рис. 11, а, б и в):

а) титруемое вещество восстанавливается (окисляется) на электроде, титрант не восстанавливается (не окисляется);

б) титруемое вещество не восстанавливается (не окисляется) на электроде, но восстанавливается (окисляется) титрант;

в) оба вещества восстанавливаются (окисляются) на электроде.

При амперометрических определениях часто используют вращающийся платиновый или графитовый микроэлектроды, которые дают возможность проводить исследования и амперометрические определения в интервале от $-0,2$ до $+1,2$ В. Если концентрации реагирующих веществ близки по своим значениям, то при титровании значительно увеличивается объем, поэтому для каждого найденного значения диффузионного тока необходимо вводить поправку на разбавление, определяемую по следующей формуле:

$$I_{\text{испр}} = \frac{V_1 + V_2}{V_2} I_{\text{опред}}, \quad (5)$$

где V_1 и V_2 — объемы соответственно титруемого вещества и титранта, мл.

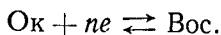
Однако, если при титровании использовать более концентрированные растворы реагентов (в 10 раз больше по сравнению с концентрацией титруемого вещества), поправку на разбавление можно не вводить.

Полярографическим методом можно определять большую часть элементов периодической системы, а также многие органические вещества. Полярографический анализ нашел широкое применение на предприятиях черной и особенно цветной металлургии.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Потенциометрический анализ основан на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией потенциалоопределяющего вещества в растворе.

Процесс, происходящий на электроде, изготовленном из благородного металла и погруженном в раствор, содержащем окислительно-восстановительную систему, может быть выражен уравнением



Потенциал, который приобретает этот электрод, определяется по уравнению Нернста:

$$E = E_{\text{ок/вос}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}, \quad (6)$$

где $E_{\text{ок/вос}}^{\circ}$ — стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной системы; R — газовая постоянная, равная $8,31 \times 10^3$ Дж/(кмоль · К); T — абсолютная температура по Кельвину, К; n — число электронов, принимающих участие в данной элек-

трохимической реакции; F — число Фарадея, равное $\sim 9,65 \times 10^7$ Кл/кг-эquiv; $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{вос}}$ — активности окисленной и восстановленной форм в растворе (часто вместо активностей используют концентрации $C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{вос}}$; в этом случае E является реальным потенциалом).

Непосредственно потенциал (E) может быть измерен по отношению к какому-либо другому потенциалу, условно принятому за нуль. Таким потенциалом в соответствии с международным соглашением является стандартный потенциал полуреакции $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$ при любой температуре. На основании этого положения стандартные потенциалы ($E_{\text{ок/вос}}^\circ$) любых окислительно-восстановительных пар выражаются относительно стандартного потенциала водорода.

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала электрода (E). Один из видов прямой потенциометрии носит название *ионометрии* (или метода ионоселективных электродов). Ионоселективные электроды представляют собой мембраны. Поскольку концентрации ионов в растворе и в мембранах будут различны, на границе раздела возникает концентрационный потенциал, пропорциональный содержанию определяемого иона в растворе.

Более широкое применение в практике аналитической химии нашел другой вид потенциометрии — *метод потенциометрического титрования*, или титриметрии, с потенциометрическим обнаружением конечной точки титрования. Он заключается в изучении изменения равновесного потенциала электрода в процессе химической реакции между потенциалопределяющим компонентом в растворе и специально вводимым в качестве титранта реагентом. Метод позволяет вести титрование в мутных и окрашенных средах, где исключается использование цветных индикаторов, дает возможность определять несколько компонентов в растворе и, что очень важно, допускает автоматизацию процесса титрования.

Электрохимическая реакция, позволяющая проследить за изменением концентрации титруемого вещества, называется *индикаторной*. Электрод, на котором она происходит и потенциал которого является функцией концентрации определяемого вещества, носит название *индикаторного*. Другой электрод, относительно которого измеряется потенциал и который является индифферентным в титруемой среде, носит название *электрода сравнения*. Практическое использование метода потенциометрического титрования осуществляется на приборах, работа которых основана на одном из двух принципов — компенсационном и некомпенсационном. Это всевозможные титраторы, рН-метры, потенциометры и т. д. Весьма удобной и простой в аппаратурном оформлении является установка с биметаллической парой электродов (рис. 12). Такие электроды применяются в основном при использовании реакций окисления-восстановления. Это титрование основано на

том, что некоторые материалы (вольфрам, палладий, графит и т. д.) слабо реагируют на изменение состава раствора вблизи точки эквивалентности и поэтому могут использоваться в качестве электро-

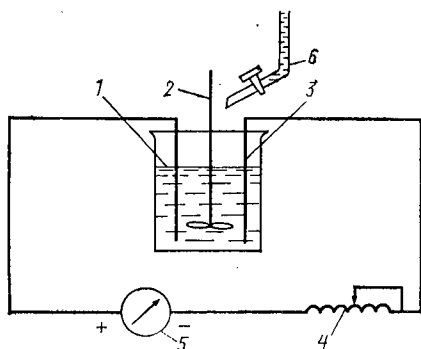


Рис. 12. Установка для некомпенсационного потенциометрического титрования с биметаллической парой электродов:

1 — платиновый электрод (индикаторный); 2 — мешалка; 3 — вольфрамовый электрод (сравнения); 4 — переменное сопротивление; 5 — милливольтмикроамперметр; 6 — бюретка с титрующим раствором

дов сравнения в паре с платиновым индикаторным электродом. Конец титрования определяется по резкому отклонению стрелки гальванометра.

4. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (КУЛОНОМЕТРИЯ)

Кулонометрический анализ основан на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества. Согласно закону Фарадея количество электрохимически окисленного или восстановленного вещества равно

$$p = QM/nF, \quad (7)$$

где p — масса электрохимически превращенного вещества, г; M — молекулярная, ионная или атомная масса вещества; Q — количество электричества в кулонах, равное произведению величины тока электролиза (i_s , А) на время электролиза (τ_s , с) ($Q = i_s \tau_s$); n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F — число Фарадея, равное количеству электричества, необходимого для электрохимического превращения 1 кг-экв вещества.

При прямой кулонометрии определяемое вещество (если оно электроактивно) непосредственно подвергается электрохимическому превращению. Массу вещества в этом случае определяют по вышеприведенному уравнению.

В другом случае, независимо от того, участвует ли определяемое вещество в электрохимической реакции или нет, из специально введенного реагента электрохимически получают (генерируют) вещество, которое служит кулонометрическим титрантом, т. е. способно вступать в химическую реакцию с определяемым компонентом. Это *метод кулонометрического титрования*. Для обнаружения конечной точки кулонометрического титрования можно применить те же способы, как и в титриметрическом анализе: визуальные (цветные индикаторы) и инструментальные (потенциометрия, амперометрия и т. д.).

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фотометрический анализ (метод абсорбционной спектрофотометрии) основан на избирательном поглощении электромагнитного излучения в интервале длин волн от 180 до 1100 нм. Метод чрезвычайно прост, экспрессен, обладает высокой чувствительностью и селективностью и поэтому нашел широкое применение в практике аналитических лабораторий.

В том случае, если фотометрический анализ использует монохроматические излучения, он носит название спектрофотометрии. Монохроматическое излучение может быть получено на спектрофотометрах различных марок, где для разложения света в спектр используют призмы и дифракционные решетки, и фотоэлектрокolorиметрах, в которых монохроматизация осуществляется узкополосными светофильтрами.

Основной закон поглощения излучения, связывающий концентрацию поглощающего вещества в растворе с величиной его поглощения, был установлен Бугером, Ламбертом и Бером. Этот объединенный закон выражается уравнением

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon l C}, \quad (8)$$

где I_t — поток лучистой энергии, прошедший через слой поглощающего вещества толщиной l ; I_0 — поток лучистой энергии, падающий на поглощающее вещество; ϵ — коэффициент пропорциональности, называемый молярным коэффициентом поглощения, если концентрация C выражена в молях на литр, а толщина слоя в сантиметрах.

В логарифмической форме вышенаписанное уравнение имеет вид:

$$A = \lg(I_0/I_t) = \epsilon l C. \quad (9)$$

Величину A принято называть оптической плотностью. Обратная ей величина

$$T = I_t/I_0 = 10^{-\epsilon l C} \quad (10)$$

называется прозрачностью, или пропусканием.

Подчиняемость растворов какого-либо вещества закону Бугера—Ламберта—Бера определяется прямой пропорциональной зависимостью A от C при постоянной толщине слоя l , или прямой пропорциональной зависимостью C от $1/l$ при одинаковых оптических плотностях растворов.

Величина ϵ — постоянная для каждого индивидуального вещества, она зависит лишь от длины волны поглощающего света. По этой причине ϵ является важной характеристикой вещества — мерой чувствительности аналитической реакции. Чем больше величина ϵ при тех же самых оптической плотности и толщине поглощающего слоя, тем меньшую концентрацию определяемого вещества можно измерить.

На подчиняемости окрашенных растворов закону Бугера—Ламберта—Бера основан *метод сравнения*. Для одного и того же вещества можно записать $A_1 = \varepsilon l_1 C_1$ и $A_2 = \varepsilon l_2 C_2$. Если слои вещества одинаковой толщины, то $l_1 = l_2$ и $A_1/A_2 = C_1/C_2$. Можно, учитывая зависимость A от C при $\varepsilon = \text{const}$ и $l = \text{const}$ строить градуировочный график $A = f(C)$, по которому затем, зная оптическую плотность определяемого раствора, находят его концентрацию.

Если уравнивать световые потоки, проходящие через исследуемый и стандартный растворы ($A_1 = A_2$), изменяя величину поглощающего слоя, то концентрацию определяемого вещества можно найти по формулам: $A_1 = \varepsilon l_1 C_1$ и $A_2 = \varepsilon l_2 C_2$. Так как $A_1 = A_2$, то $\varepsilon l_1 C_1 = \varepsilon l_2 C_2$. Поскольку $\varepsilon = \text{const}$, то $l_1 C_1 = l_2 C_2$. Если известна величина ε , то искомую концентрацию можно непосредственно рассчитать по уравнению $A = \varepsilon l C$.

При выполнении основного закона поглощения для каждого из веществ, находящихся в смеси, их оптические плотности аддитивны. На этом основан метод анализа *многокомпонентных* смесей. Для нахождения концентраций n неизвестных компонентов, необходимо получить значения A не менее, чем для n различных длин волн, для которых заранее известны все ε_λ и, составив систему из n уравнений, найти все неизвестные концентрации.

Для определения больших концентраций веществ в случае подчиняемости растворов основному закону поглощения предложен дифференциальный метод, в котором в качестве нулевого раствора используется раствор с несколько меньшей концентрацией определяемого вещества.

Однако часто бывает, что растворы окрашенных веществ не строго подчиняются основному закону поглощения света ($\varepsilon \neq \text{const}$). В этом случае можно использовать и непрямолинейные графики зависимости $A = f(C)$ или визуальные методы: стандартных серий, разбавления и метод колориметрического титрования. В этих методах сравниваются растворы с одинаковой концентрацией. Для сравнения с испытуемым раствором подбирается (путем разбавления, титрования) раствор с известной концентрацией определяемого вещества, обладающий тем же оттенком и глубиной окраски.

6. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесцентным излучением тела в данной спектральной области называется избыток излучения над температурным излучением при условии, что избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний (10^{-10} с).

Существует несколько видов люминесценции, классифицируемых по причинам возбуждения. Свечение, возникающее под действием световых лучей, получило название фотолюминесценции, под действием катодных лучей — катодолюминесценции, за счет

химической реакции — хемилюминесценции и т. д. Применяют и иные системы классификации люминесцентных излучений: это деление на свечение дискретных центров и рекомбинационное свечение.

Свечение дискретных центров — такое явление, при котором и поглощение и излучение энергии происходит внутри одной и той же системы, внутри одного как бы изолированного центра (например, молекулы, комплекса, иона и пр.).

Рекомбинационное свечение — это такое свечение, при котором поглощают энергию одни частицы, а излучают другие. При этом происходит передача энергии поглощающими частицами излучающим.

Люминесцентный анализ чаще всего использует явление люминесценции, основанное на возбуждении световыми квантами. Чувствительность люминесцентного анализа связана с коэффициентом полезного действия возбуждающего излучения или, как принято называть, выходом люминесценции. Выход люминесценции — это эффективность трансформации возбуждающего света в свет люминесценции. Выход люминесценции зависит от ряда факторов: он уменьшается при добавлении посторонних примесей, при увеличении концентрации вещества, а также при возрастании температуры. Все эти факторы, обуславливающие уменьшение величины выхода свечения, получили название явлений тушения люминесценции.

При люминесцентном анализе о концентрации вещества судят по интенсивности люминесценции ($I_{\text{л}}$), которая зависит от количества света, поглощенного веществом ($I_{\text{п}}$) и от выхода люминесценции ($B_{\text{к}}$): $I_{\text{л}} = I_{\text{п}} B_{\text{к}}$. Поэтому, если при выполнении анализа не учитывать факторы, влияющие на выход люминесценции, можно получить ошибочные результаты.

Для количественного анализа используется зависимость

$$I_{\text{л}} = k I_0 2,3 \varepsilon l C, \quad (11)$$

где $I_{\text{л}}$ — интенсивность люминесценции; I_0 — интенсивность падающего света; k — коэффициент пропорциональности; ε — молярный коэффициент поглощения; C — концентрация вещества, моль/л; l — толщина кюветы, см.

Так как ε и l — постоянные величины (см. «Фотометрический анализ»), а I_0 можно поддерживать постоянной, то

$$I_{\text{л}} = k C. \quad (12)$$

Таким образом можно строить калибровочный график $I_{\text{л}} = f(C)$ и по нему находить концентрацию анализируемого вещества. Люминесцентный анализ обладает очень высокой чувствительностью, но недостаточной селективностью. С его помощью можно обнаружить $\sim 10^{-10}$ — 10^{-11} г вещества. Люминесцентный анализ используется, в основном, для определения содержания микропримесей в материалах высокой чистоты.

7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В отличие от фотометрического анализа, где получают спектры поглощения излучения молекулами веществ, в атомно-абсорбционном анализе для определения элементов используют спектры поглощения излучения атомами элементов. Процесс возбуждения атомных абсорбционных спектров состоит из двух процессов: атомизации исследуемого вещества и перевода атомов в возбужденное состояние.

Для атомизации вещества используются такие источники энергии, как пламя, лазер и др. При введении в пламя анализируемого вещества (обычно в виде водного раствора или раствора в подходящем органическом растворителе) в течение короткого времени происходит ряд сложных процессов, сопровождающихся диссоциацией молекул. Образовавшиеся в результате этого ионы и атомы могут взаимодействовать с направленным на них монохроматическим потоком излучения, переходя в возбужденное состояние. Возвращение их из возбужденного состояния в основное связано с излучением квантов света. Излучение, соответствующее переходу электрона на наинизшую орбиту с ближайшей к ней, называется резонансным излучением элемента. Оно возбуждается наиболее легко. Так как излучение поглощенного кванта происходит не только в направлении падения пучка света, но и по другим направлениям, то интенсивность потока ослабляется, т. е. резонансное излучение поглощается. Величина поглощения резонансного излучения пропорциональна числу атомов, находящихся в поглощающем слое. Зависимость между ослаблением интенсивности излучения источника света и концентрацией вещества подчиняется основному закону светопоглощения.

Любой элемент можно определить с помощью атомно-абсорбционной фотометрии пламени, если его резонансная линия находится в области спектра, в которой работает прибор, и если элемент может быть атомизирован с помощью имеющихся в распоряжении методов. Трудно определяются элементы, соединения которых не полностью диссоциируют при температуре пламени, или те,

Т а б л и ц а 4
Температура различных пламен

Горючее	Окислитель	Температура, °C
Светильный газ	Воздух	1700—1800
Ацетилен	Воздух	2250
Водород	Кислород	2550—2650
Ацетилен	Оксид азота (N ₂ O)	2950
Ацетилен	Кислород	3050

которые образуют в среде пламени термостойкие оксиды или гидроксиды. Поэтому для атомизации образца используют пламя с определенной температурой, в зависимости от природы образца. Температура пламени зависит от типа горючего и окислителя. В табл. 4 приведены значения температур, достигаемые в пламенах.

В настоящее время для атомизации используют лазерные установки, графитовые кюветы. Регистрация поглощения основана на тех же принципах, что и в методе фотометрии. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии быстр в выполнении и отличается высокой чувствительностью.

8. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Спектральный анализ (метод эмиссионной спектрофотометрии) основан на определении состава веществ по спектрам излучения атомов и молекул. Для получения спектров излучения исследуемые пробы вносят в такие источники энергии как газовое пламя, электрическая дуга, высоковольтная искра и др. При этом проба испаряется и диссоциирует на атомы и ионы, которые, будучи в возбужденном состоянии, излучают электромагнитные волны (спектр излучения). Для каждого элемента такой спектр является специфическим (т. е. с набором характерных спектральных линий). По этим линиям можно произвести качественный анализ пробы, сравнивая полученные линии с описанными в специальных таблицах и атласах. Интенсивность таких линий пропорциональна содержанию определяемого элемента в пробе. Строго говоря, интенсивность линий зависит от целого ряда факторов и эта зависимость выражается формулой:

$$I = aC^b, \quad (13)$$

где I — интенсивность линии; C — концентрация определяемого вещества; a и b — некоторые постоянные, объединяющие свойства линии, скорость испарения и т. д.

Для анализа используются не все линии спектра, а лишь наиболее интенсивные — это резонансные (или аналитические) линии. Они имеют наименьшую энергию возбуждения, в связи с чем их возникновение наиболее вероятно.

Спектры могут быть зафиксированы тремя методами: визуально, фотографически и фотоэлектрически. Первый метод пригоден только для качественного анализа; в фотографическом методе интенсивность почернения линий на фотопластинке измеряют при помощи микрофотометра; в фотоэлектрическом методе интенсивность аналитических линий определяется по величине электрического сигнала, получаемого от фотоэлектрических приемников, в качестве которых могут использоваться фотоэлектрические умножители с сурьмяно-цезиевым катодом. Они связаны с отсчетно-регистрирующим устройством. Фотоэлектрический метод позволяет автоматизировать спектральное определение, если величина фототока будет записываться на шкале самописца или другим методом.

Такие автоматические установки на крупных металлургических заводах сразу выдают на табло процентное содержание одного или нескольких элементов в пробе (квантометры).

На практике спектральное определение количества вещества проводят сравнением интенсивности двух линий — линии определяемого элемента в образце и линии «внутреннего стандарта». В качестве последнего применяют элемент, количество которого в пробах неизменно: это либо основной элемент образца, либо элемент, специально вводимый в пробу в строго постоянных количествах.

9. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Метод пламенной фотометрии получил свое название по источнику возбуждения вещества — пламени. Метод эмиссионной пламенной фотометрии — частный случай метода эмиссионной спектроскопии.

Принцип метода заключается в том, что анализируемый образец (в виде раствора) вводится в пламя горелки, работающей на каком-либо горючем газе. В пламени происходит диссоциация вещества на атомы, ионы, молекулы. Все эти частицы возбуждаются с помощью энергии пламени и, переходя из возбужденного в основное состояние, излучают кванты света. Излучение определяемого элемента отделяется посредством светофильтров или монохроматора от излучения других, не определяемых, элементов, и, попадая на фотоэлемент, вызывает фототок, который измеряется гальванометром. Линейная зависимость между силой фототока и концентрацией вещества в растворе устанавливается для строго постоянного режима работы фотометра. Прямая пропорциональность между интенсивностью I и концентрацией C может быть лишь в определенных для каждого данного элемента областях концентраций и зависит от спектральной линии, аппаратуры и условий работы. Линейную зависимость нарушает самопоглощение (в областях больших концентраций), ионизация (в областях малых концентраций), образование газообразных труднодиссоциирующих соединений.

Метод пламенной фотометрии является экспрессным методом анализа. Предел обнаружения элемента зависит от свойств аналитической линии, состава пробы, аппаратуры. Натрий, например, можно определять при содержании его 0,001 мкг/мл, калий и литий — 0,01 мкг/мл. Для определения концентрации вещества в растворе используются различные методы: градуировочной кривой, ограничивающих растворов и добавок.

10. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В случае эмиссионного и абсорбционного спектрального анализов излучают и поглощают энергию (световые кванты с длиной волны от 150 нм и выше) только внешние валентные электроны. Если

атомы вещества подвергаются сильному энергетическому воздействию, то могут быть выбиты электроны и из их глубинных оболочек. При удалении у атома одного из глубинных электронов на освободившееся место спонтанно переходит электрон с более далекого уровня. Каждый такой переход сопровождается испусканием отдельного рентгеновского кванта $h\nu = \Delta E$, где h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; ν — частота излучения, с^{-1} ; ΔE — разность энергий верхнего и нижнего уровней возбужденного атома. Рентгеновские атомные спектры состоят из отдельных спектральных линий. Это, так называемые, характеристические спектры (диапазон длин волн от сотых долей до десятков нанометров).

В том случае, когда рентгеновские спектры излучения возбуждаются под воздействием потока быстрых электронов, говорят о *первичном спектре* испускания. Источником быстрых электронов может быть рентгеновская трубка, в которой электроны ускоряются электрическим полем. В этом случае можно, регулируя напряжение электрического поля, изменять скорость быстрых электронов. Другим источником быстрых электронов может быть радиоактивный распад с выделением β -частиц.

Если вещество облучать потоком рентгеновских лучей, то рентгеновское излучение также будет поглощаться глубинными электронами, которые перейдут на более высокие энергетические уровни. Освободившееся место будет занято электронами с более высоких уровней. При этом также будет происходить рентгеновское излучение с характерным для него вторичным спектром испускания. Этот вид излучения называют *рентгено-флуоресцентным излучением*.

Качественный рентгено-спектральный анализ основан на том, что химические элементы различаются своими рентгеновскими спектрами, которые весьма характеристичны. В качественном анализе расшифровываются спектры, т. е. по измеренным длинам волн определяют принадлежность отдельных линий к спектру того или иного элемента. В основе количественного анализа лежит зависимость между содержанием элемента в пробе и интенсивностью линий его характеристического спектра.

Рентгено-флуоресцентный анализ применяется более широко, чем анализ по первичным спектрам. Он проще, быстрее и более чувствителен. По сравнению с оптическими методами рентгено-флуоресцентный анализ обладает более высокой точностью определения высоких содержаний элементов. Результаты анализа практически не зависят от вида соединения, в котором находится определяемый элемент. Рентгеновский характеристический спектр элемента проще его оптического спектра и опасность наложения линий различных компонентов пробы в рентгеновской области меньше. Чувствительность рентгеновских методов анализа однако ниже, чем оптических. Поэтому рентгено-флуоресцентный анализ применяют, главным образом, для экспрессного контроля состава

продукции металлургических производств, когда необходимо определять содержание основных компонентов сплавов цветных металлов, высоколегированных сталей, шлаков, руд, а также для анализа смеси редкоземельных элементов.

11. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновский фазовый анализ основан на дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой веществ. Это самый совершенный прямой метод идентификации фаз.

Поскольку в кристалле атомы и ионы расположены в определенном порядке, можно провести параллельные атомные сетки, которые, в зависимости от природы вещества, характеризуются различной ориентацией и межплоскостными расстояниями. Для рентгеновского луча такие параллельные атомные сетки играют роль дифракционной решетки. Монохроматические рентгеновские лучи, падая на кристалл, отражаются под определенными углами, рассчитываемыми по формуле Вульфа—Бреггов $2d \sin \theta = n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние, нм; θ — угол отражения рентгеновского луча, град; n — порядок отражения, выражающийся числами натурального ряда 1, 2, 3...; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм.

Практически отраженные лучи идут по образующим конуса, осью которого является направление первичного луча. Каждой серии плоскостей, определенным образом ориентированных, будет соответствовать свой угол отражения. Если вокруг облучаемого образца обернуть по окружности фото пленку, то на ней появится система дужек рентгеновских отражений (дебаграмма).

Другой метод фиксирования дифракционной картины основан на способности рентгеновских лучей ионизировать газы. Вокруг образца во время съемки вращается столик с ионизационной камерой. Когда последняя оказывается в том месте, куда направлен отраженный плоскостями кристалла рентгеновский луч, в ней возбуждается ток и на диаграммной ленте записывается угловое положение камеры и интенсивность пучка отраженных рентгеновских лучей, которая пропорциональна частоте образующихся импульсов тока. Это дает возможность провести качественный и количественный анализ фаз.

Дифракционную картину отражения рентгеновских лучей можно фиксировать сцинтилляционными счетчиками.

Для различных веществ в таблицы сведены данные о наборах межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих отраженных линий на дебаграммах. Поэтому при съемке многофазного образца можно выделить серии линий, принадлежащих каждой фазе и тем решить вопрос о его составе.

Количественный рентгеновский анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы. Градуировочные графики, связывающие ин-

тенсивности аналитических (наиболее интенсивных) линий с содержанием определяемых компонентов, строятся на основании серии эталонных образцов.

Рентгенофазовый анализ имеет большое значение для цветной, черной металлургии, а также производства полупроводниковых материалов и диэлектриков. Он может давать сведения о минеральном (фазовом) составе руд и концентратов в процессе металлургического производства.

12. МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Масс-спектральный анализ основан на том, что атомы различных элементов и даже изотопы одного и того же элемента можно разделить, используя различную величину отклонения их ионов в электростатическом и магнитном полях. Приборы, позволяющие провести такой анализ, называются масс-спектрографами. Они состоят из двух основных узлов: источника ионов анализируемого вещества и масс-анализатора.

В масс-спектрометрии используют, в основном, положительные ионы определяемых элементов, количество которых в 1000 раз больше, чем отрицательных. Положительные ионы отделяют от электронов и неионизированных атомов отсасыванием электростатическим полем. Ионный источник может работать на основе следующих принципов: термоионный источник ионизирует и испаряет вещество воздействием высокой температуры; ионы анализируемого вещества можно получить, бомбардируя его другими ионами с высокой энергией. Обычно такими ионами являются ионы инертных газов, которые не вступают в реакции и легко удаляются из системы; можно ионизировать вещество, создавая между двумя заостренными электродами, одним из которых является анализируемое вещество, высокое напряжение, которое вызывает ионизационные процессы в межэлектродном пространстве.

Масс-анализатор отделяет поток ионов с одной массой от потоков с другими массами. Это действие называется дисперсией ионного пучка. Для этого пучок положительных ионов после отделения и ускорения в электростатическом поле направляется в магнитное поле. Здесь, в зависимости от массы иона, его заряда и соотношения ускоряющего напряжения и напряженности магнитного поля, ионы начинают двигаться по расходящимся лучам.

Фиксирование и измерение интенсивности ионных пучков осуществляется фотографическим или фотоэлектрическим методами. Спектр представляет собою серию полос, каждая из которых отвечает ионному пучку с определенным отношением массы иона к его заряду (m/e).

При качественном анализе пробы линии в спектре следует идентифицировать по величинам m/e . При количественном анализе измеряют интенсивность почернения соответствующей полосы спектра, используя микрофотометр. Предварительно необходимо снять серию эталонов для построения градуировочного графика.

Масс-спектральный анализ является одним из наиболее чувствительных современных методов анализа. Он успешно используется при анализе микропримесей в веществах особой чистоты. При химическом контроле объектов металлургического производства этот метод применяется для анализа газообразных и жидких легколетучих продуктов органического и неорганического происхождения. Подобные задачи возникают при химическом контроле паров и газов, выбрасываемых в атмосферу а также при контроле процессов, связанных с применением органических реагентов при флотационном обогащении руд.

13. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Активационный анализ основан на бомбардировке анализируемого образца соответствующими ядерными частицами (нейтроны, протоны, α -частицы, фотоны и др.). При этом происходят ядерные реакции, а образовавшиеся в результате их радиоактивные изотопы идентифицируются и измеряются количественно. Количество образовавшегося радиоизотопа пропорционально его стабильному предшественнику, т. е. анализируемому элементу в образце. Радиоизотопы, распадаясь, в конечном счете, образуют стабильные атомы. Эти превращения (радиоактивный распад) происходят с различной скоростью.

Радиоактивный распад — процесс статистический; вероятность распада данного радиоактивного атома постоянна и не зависит от наличия других радиоактивных атомов. Скорость распада таких атомов зависит от их числа в данный момент и характеризуется временем, за которое половина всех атомов данного вида претерпит радиоактивный распад (так называемый период полураспада $T_{1/2}$). Интервал периодов полураспада очень широк: от 10^{-8} с до 10^{15} лет. При активационном методе анализа применяются радиоизотопы, период полураспада которых находится в интервале 10^{-2} мин — 1 год. Радиоактивный распад сопровождается излучением α -частиц (ядер гелия), нейтронов, электронов (β -частиц) и γ -излучением. В практике анализа используются процессы, сопровождающиеся β - и γ -излучением.

Источником радиоактивирующего излучения являются, как правило, радиоизотопные источники и нейтронные генераторы. Эти источники слабы и область определяемых концентраций не опускается ниже 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Более высокая чувствительность может быть достигнута при использовании ядерных реакторов и ускорителей.

Для проведения радиоактивационного анализа точную навеску образца и стандарта подвергают облучению. После облучения образцы растворяют, добавляют к ним известное количество определяемого элемента — носителя, выделяют химическими операциями носитель совместно с радиоактивными изотопом и затем с помощью приборов (счетчик Гейгера—Мюллера) сравнивают

радиоактивность исследуемого и стандартного образцов). Массу определяемого компонента вычисляют по формуле

$$m_x/m_{\text{ст}} = A_x/A_{\text{ст}}, \quad (14)$$

где $m_{\text{ст}}$ и m_x — массы определяемого компонента соответственно в стандартном и анализируемом образцах; $A_{\text{ст}}$ и A_x — радиоактивность (число распадов в секунду) стандартного и анализируемого образцов.

Анализ может быть проведен и без разрушения образца, если в распоряжении аналитика имеется установка, содержащая генератор нейтронов и сцинтилляционный γ -спектрометр. На установке производится облучение исследуемого образца и стандарта, содержащего известное количество определяемого элемента. Наведенные радиоактивности измеряются γ -спектрометром и вычисляются обычно счетно-автоматическим устройством. Метод экспрессен и достаточно точен, что позволяет широко применять его при контроле металлургического производства.

Активационный анализ, характеризующийся высокой чувствительностью и селективностью, дает возможность определять загрязнения в веществах особой чистоты и исключительно низкие содержания благородных металлов в рудах.

ГЛАВА VII

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результаты любого анализа отличаются от истинного содержания элемента в анализируемом образце. Поэтому на основании проведенного анализа обычно устанавливают наиболее вероятное содержание этого элемента в объекте. Каждая методика позволяет определить этот элемент с различной ошибкой, т. е. разностью между определенным и истинным содержаниями ($x - \mu$).

Различают следующие виды ошибок: *абсолютные* — это разность $x - \mu$, выраженная в единицах массы или в объемных единицах; *относительные* — это отношение абсолютной ошибки к общему содержанию определяемого элемента в образце, выраженное в процентах: $(x - \mu)/\mu \cdot 100\%$.

Кроме вышеуказанной классификации ошибки делятся по своему характеру (причинам, их обуславливающим) на систематические, случайные и промахи. Каждый из трех видов этих ошибок может быть представлен как по абсолютной величине, так и относительно истинного (μ) или найденного среднего ($\bar{x}$) содержания элемента в образце.

Каждый метод анализа может быть охарактеризован *воспроизводимостью* и *правильностью*. Воспроизводимость анализа опре-

деляется отклонением повторных результатов анализа относительно их среднего значения и обусловливается наличием случайных ошибок. Правильность анализа характеризуется отклонением среднего значения от истинного. Результат анализа, правильность его, искажается систематической ошибкой. Хорошая воспроизводимость не всегда связана с правильностью полученных результатов (рис. 13). По воспроизводимости результатов анализа судить о его правильности можно только при отсутствии систематических ошибок.

Систематическая ошибка — это статистическая разность между средним и действительным значением содержания определяемого элемента в анализируемом образце. Она повторяется без измене-

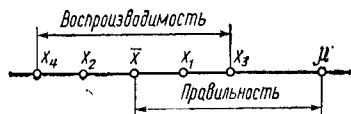


Рис. 13. Правильность и воспроизводимость результатов анализа

ния величины и знака от анализа к анализу, т. е. постоянна во всех измерениях или изменяется по постоянно действующему закону. Эта ошибка вызвана какими-либо постоянно действующими факторами. Это может быть связано либо с методом (высокая растворимость осаждаемой формы в гравиметрии), либо с ин-

струментом (ошибка взвешивания на аналитических весах), либо с состоянием внешней среды (температура и давление воздуха, высокая влажность и т. д.). Систематическая ошибка может быть легко устранена или оценена. Наиболее надежный метод оценки наличия систематической ошибки связан с применением эталонов — стандартных образцов.

Случайные ошибки — это ошибки, зависящие от неопределенных причин. Их величина и знак непостоянны. Результат каждого анализа включает случайную ошибку, которая зависит от большого числа случайных факторов. Если отклонения, вызываемые этими факторами, по абсолютной величине меньше чувствительности прибора (например, аналитических весов), то они не обнаруживаются, хотя и имеют место. В этом случае критерий точности — цена наименьшего деления шкалы прибора; если же отклонения равны или превышают чувствительность прибора, то измерения одной и той же величины дадут разные результаты. В случае получения большого числа таких результатов (в идеале — бесконечного множества) их совокупность будет называться *генеральной совокупностью*; при малом количестве измерений речь идет о *выборке*. Результатом измерений при наличии только случайных ошибок будет *случайная величина*. Важнейшими характеристиками случайных величин, наиболее часто используемыми на практике, являются *среднее значение случайной величины* (среднее арифметическое) и ее *дисперсия* (разброс, среднеквадратичное отклонение).

Если сделано n измерений величины μ с одинаковой точностью и результаты этих измерений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, то в теории ошибок

доказывается, что при условии соответствия нормальному закону распределения (закону Гаусса) среднее арифметическое из результатов, полученных при всех измерениях, является наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (15)$$

Из теории ошибок известно, что плотность распределения y случайных ошибок зависит от их величины, и эта зависимость выражается формулой Гаусса:

$$y_{x,\sigma} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\mu - x_i)^2}{2\sigma^2} \quad (-\infty < x < +\infty), \quad (16)$$

где σ^2 — дисперсия генеральной совокупности, которая выражается степенью разброса x_i вокруг $\bar{x}$:

$$\sigma^2 = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / n, \quad (17)$$

где σ — стандартное отклонение (средняя квадратичная ошибка отдельного измерения):

$$\sigma = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n \right]}. \quad (18)$$

Относительная средняя квадратичная ошибка (%) называется *коэффициентом вариации*:

$$W = \sigma / \bar{x} \cdot 100. \quad (19)$$

Если представить графически зависимость плотности распределения случайных ошибок y от величины ошибки x , то получим кривую Гаусса (кривая нормального распределения ошибок) (рис. 14). Максимум кривой находится в точке $\bar{x}$. На кривой имеются две точки перегиба, расстояние которых от значения $\bar{x}$ по оси абсцисс называется стандартным отклонением (σ). Она характеризует воспроизводимость метода. Каждому значению σ соответствует своя кривая распределения (рис. 15).

Из рис. 15 видно, что для кривой, имеющей $\sigma = 3\%$, ошибки, превышающие 9%, практически не встречаются, а для кривой с $\sigma = 6\%$ такие ошибки появляются довольно часто. Число измерений, укладывающихся в определенный интервал значений x , измеряется площадью, расположенной под кривой Гаусса в границах соответственно значениям этих x . На рис. 14 это количество представлено на нижней оси в процентах. Кривая Гаусса (см. рис. 14) показывает, что 30% всех результатов имеют величину отклонения от среднего значения ($\epsilon_i = x_i - \bar{x}$), превышающую σ ; 5% результатов $>2\sigma$ и 0,3% результатов $>3\sigma$.

Следовательно, значение σ определяет границы достоверности всякого определения x_i . Можно сказать, что имеется около 95% вероятности того, что этот результат окажется в границах $\bar{x} - 2\sigma < x_i < \bar{x} + 2\sigma$ и 99,7% вероятности того, что каждый результат окажется в границах $\bar{x} - 3\sigma < x_i < \bar{x} + 3\sigma$. Таким образом, зная σ , можно установить *доверительный интервал* значений, который может принимать измеряемая величина.

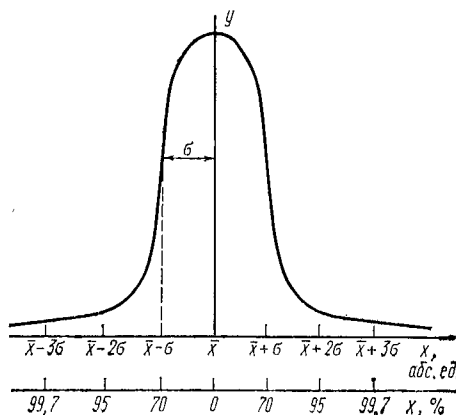


Рис. 14. Кривая нормального распределения ошибок (кривая Гаусса)

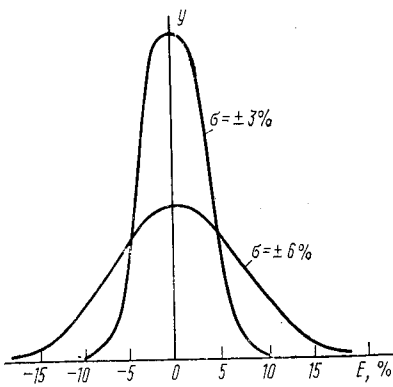


Рис. 15. Кривые распределения случайных ошибок для различных значений σ :

y — плотность распределения ошибок;
 E — величина абсолютной ошибки, %

Вероятность того, что всякое новое значение измеряемой величины попадет в доверительный интервал, называется *доверительной вероятностью*, или коэффициентом надежности α .

В химическом анализе обычно задаются $\alpha = 0,95$. Это значит, что при большом числе определений результаты каждых 95 из 100 будут попадать в доверительный интервал $\bar{x} \pm 2\sigma$. На практике аналитик производит небольшое число определений (< 20). В таком случае для оценки ошибки следует пользоваться теорией ошибок, разработанной применительно к малому числу определений. Полученные результаты рассматривают как *случайную выборку* из некоторой генеральной совокупности.

Дисперсию можно в этом случае представить как *выборочную дисперсию*:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (20)$$

($n - 1$ — число степеней свободы).

Значение корня квадратного из дисперсии называют средней квадратичной ошибкой отдельного определения, или *выборочным стандартным отклонением*:

$$S = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1)} \quad (21)$$

Относительная средняя квадратичная ошибка в этом случае:

$$\omega = (S/\bar{x}) 100. \quad (22)$$

Величина доверительного интервала при заданной доверительной вероятности зависит в данном случае еще и от размера выборки, т. е. от числа проведенных опытов. Границы доверительного интервала выражаются следующим образом:

$$\bar{x} - t_{\alpha} (S/\sqrt{n}) < \mu < \bar{x} + t_{\alpha} (S/\sqrt{n}), \quad (23)$$

где t_{α} — коэффициент Стьюдента, а величина $t_{\alpha} (S/\sqrt{n}) = \epsilon_{\alpha}$ — характеристика точности измерения, т. е. близость $\bar{x}$ к μ (в случае генеральной совокупности роль ϵ_{α} играет 2σ , см. выше).

Из вышеприведенного неравенства следует, что с уменьшением числа измерений увеличивается доверительный интервал (при той же надежности) или при заданном интервале уменьшается надежность измерений.

Величина $\epsilon_{\alpha} \rightarrow 2\sigma$ при $n \rightarrow \infty$ и $\alpha = 0,95$ и $\epsilon_{\alpha} \rightarrow 3\sigma$ при $\alpha = 0,997$. Результаты анализа при ограниченном числе измерений следует представлять как $\bar{x} \pm \epsilon_{\alpha}$, а, если требуется представить *относительную* погрешность среднего результата в процентах, то

$$(\epsilon_{\alpha}/\mu) 100 \text{ или } (\epsilon_{\alpha}/\bar{x}) 100.$$

Приведенные выше величины полностью определяют воспроизводимость и правильность анализа.

Расчет производится следующим образом: из полученных n измерений находят среднее арифметическое $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n. \quad (24)$$

Затем рассчитывают $\epsilon_{\alpha} = t_{\alpha} S/\sqrt{n}$ (значение t_{α} берется из таблиц Стьюдента для заданного n (из табл. 5) и вычисляются границы доверительного интервала $x \pm \epsilon_{\alpha}$ при заданных α (выбирается из табл. 5) n и S .

На основании расчетов в соответствии с распределением Стьюдента можно решить и вопрос о *значимости* систематической ошибки в зависимости от того, попадет ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал или находится вне его. Если $(\bar{x} - \mu) > \epsilon_{\alpha}$, то можно говорить о значимой систематической ошибке.

Т а б л и ц а 5

Значения t_{α} для коэффициента надежности $\alpha = 0,95$

n	$t_{0,95}$	n	$t_{0,95}$	n	$t_{0,95}$	n	$t_{0,95}$
2	12,71	7	2,45	12	2,20	17	2,12
3	4,30	8	2,37	13	2,18	18	2,11
4	3,18	9	2,31	14	2,16	19	2,10
5	2,78	10	2,26	15	2,15	20	2,09
6	2,57	11	2,23	16	2,13	21	2,09

Из-за допущенных промахов (грубых ошибок, связанных с неправильным подсчетом разновесок или отсчетом по шкале бюретки при титровании, проливанием части раствора или просыпанием части осадка) результат данного определения становится неверным и потому вообще отбрасывается при выводе среднего арифметического из серии параллельных определений.

Очень важно при представлении результатов анализа, независимо от того, получены ли они подсчетом или измерением, дать правильное количество значащих цифр, соответствующее точности выполнения анализа. Точность результатов вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, участвующих в вычислении. Поэтому для того, чтобы наиболее рационально провести вычисление, нужно, прежде всего, найти наименее точное из чисел и сообразно с этим установить, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат вычислений. В представляемом результате анализа должно быть столько значащих цифр, чтобы только последняя из них была недоуверенной.

Значащими цифрами называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если последние заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа. Так, в числе 0,0035 две значащих цифры (3 и 5), так как все три нуля его являются незначащими и показывают только, к каким разрядам относятся указанные цифры. Незначащими являются также и нули в числе 7,2500, если оно показывает массу тела, полученную при взвешивании на технических весах, или представляет собой результат округления более точно определенной массы. Наоборот, если то же число 7,2500 было получено при взвешивании на аналитических весах с точностью до 0,0001—0,0002 г, оба его нуля являются значащими цифрами. Значащими цифрами являются также нули, находящиеся в середине числа, например, все нули в числе 10,0305.

От значащих цифр следует отличать десятичные знаки. Например, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака и две значащих цифры; в числе 10,0305 имеется также четыре десятичных знака при шести значащих цифрах.

Если при вычислении соответствующие числовые величины складывают или вычитают, наименее точной является та из них, которая имеет наименьшее число десятичных знаков. Так, наименее точным из весов: 5,2727 г, 0,075 г, 3,7 г и 2,12 г является 3,7 г, у которого недостоверно уже число десятых долей грамма. Оно же будет, очевидно, недостоверным и у суммы всех указанных весов. Отсюда ясно, что при вычислении не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, а нужно предварительно округлить их; при этом если первая отбрасываемая цифра больше или равна 5, то последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу. Следовательно, рассматриваемое вычисление следует вести следующим образом:

$$5,3 + 0,1 + 3,7 + 2,1 = 11,2 \text{ г.}$$

При умножении и делении наименее точным числом является то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число их следует оставлять и у результата вычислений.

В большинстве случаев получаемые при анализе экспериментальные данные (массы и объемы) представляют собой числа с четырьмя — тремя значащими цифрами. Поэтому и результаты анализа в таких случаях содержат также четыре — три значащих цифры.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

АНАЛИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ, ШЛАКОВ, СПЛАВОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

ГЛАВА VIII

АНАЛИЗ РУД

1. АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Железо является одним из наиболее распространенных элементов. Самородное железо встречается редко, но в том или ином количестве входит в состав громадного большинства природных образований (горных пород, почв и др.). Горные породы, которые по содержанию железа и форме его нахождения могут быть использованы для промышленного извлечения металла, называются железными рудами. Последние представляют собой основной сырой материал, потребляемый заводами черной металлургии. Содержание железа в рудах колеблется от 25—40% (бедные руды) до 68—70% (богатые). Наиболее ценны в промышленном отношении руды, в которых преобладающими минералами являются безводные оксиды железа — магнетит, или магнитный железняк $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, и гематит, или красный железняк Fe_2O_3 . Магнетит обычно окрашен в почти черный цвет; гематит имеет окраску от красноватой до черной. Руды, содержащие железо в форме гидратированных оксидов, называются бурными железняками; химический состав их может быть изображен общей формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Более бедными являются карбонатные руды, заключающие железо в виде минерала сидерита (шпатового железняка) FeCO_3 . Кроме упомянутых руд в природе встречаются другие железосодержащие минералы, не имеющие самостоятельного значения в качестве металлургического сырья. Наиболее распространенными из них являются фосфат железа FePO_4 и силикатные руды.

Рудные минералы находятся в земных недрах обычно совместно с нерудными, называемыми иначе жильными минералами (или «пустой породой»). Пустая порода железной руды состоит преимущественно из диоксида кремния (SiO_2), оксида алюминия (Al_2O_3), оксида кальция (CaO) и оксида магния (MgO). В зависимости от состава пустой породы железные руды могут быть отнесены к кислым или основным. Кислые (или кварцеватые) руды содержат в пустой породе избыток кремнекислоты (кремнезема SiO_2). Основные руды содержат избыток основных оксидов (CaO и MgO).

Основным элементом, характеризующим железную руду (ее качество, сорт), является само железо, в результате чего определе-

ние общего его содержания проводится во всех случаях применения железной руды в металлургическом производстве. Наряду с общим содержанием железа нередко важно бывает знать содержание отдельных его оксидов — FeO и Fe_2O_3 . Кроме железа в руде определяют также содержание компонентов «пустой породы» и примесей, влияющих на процесс плавки и на качество получаемого металла.

Определение общего содержания железа включает два этапа:

1) разложение навески, ставящее задачей полный перевод в раствор железа, в какой бы форме оно ни находилось в руде и 2) непосредственное определение железа в полученном растворе. Для разложения навески руды применяются разнообразные методы: кислотная обработка, спекание или сплавление со щелочными либо кислотными плавнями, обработка плавиковой кислотой, комбинированное разложение. Выбор метода разложения определяется как целью анализа, так и характером анализируемого материала.

Наиболее ценные железорудные минералы — гидратированные и безводные оксиды железа, а также карбонатные руды — довольно легко разлагаются соляной кислотой. Так как железные руды нередко содержат сульфиды и органические вещества, рекомендуется навеску руды для удаления органических веществ и серы сульфидов предварительно, до обработки кислотой, прокалить («обжиг») при невысокой температуре. Многие железосодержащие силикаты также разлагаются соляной кислотой, но некоторые из них требуют сплавления с соответствующими плавнями. Плав переводят в раствор, обрабатывая водой или кислотой. В полученном тем или иным способом растворе определение общего содержания железа может быть проведено гравиметрическими и титриметрическими методами. При гравиметрическом определении железо обычно выделяется в осадок аммиаком в виде гидроксида и после прокаливании взвешивается в виде оксида:

$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+; \quad 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Однако применение этого метода связано с необходимостью предварительного отделения целого ряда других элементов, которые осаждаются аммиаком вместе с железом, что сильно осложняет использование его в анализе.

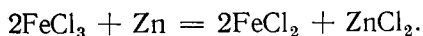
В практике анализа железных руд определение железа проводят почти исключительно титриметрическими методами, из которых наибольшее распространение получили бихроматометрический, перманганатометрический и комплексонометрический методы. В основе первых двух методов лежит реакция окисления (титрования) ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} раствором бихромата или перманганата калия. Для осуществления этого процесса необходимо, чтобы в растворе все железо находилось в двухвалентном состоянии. Ввиду того, что в рудах железо может содержаться как в двух- (FeO , FeCO_3), так и в трехвалентном (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) состоянии, то и в полученном растворе навески руды будут присутствовать как

ионы Fe^{2+} , так и ионы Fe^{3+} . Поэтому перед титрованием необходимо все трехвалентное железо предварительно восстановить в двухвалентное.

Для восстановления окисного железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,77\text{В}$) предложен ряд восстановителей (хлористое олово, металлические алюминий, висмут, цинк, кадмий, жидкие амальгамы этих металлов, сернистый газ, сероводород и др.). При выборе восстановителя следует учитывать возможность присутствия в исследуемом растворе помимо ионов трехвалентного железа и других ионов, способных к восстановлению и последующему окислению при титровании (титан, ванадий, иногда мышьяк, молибден и др.). При очень небольшом содержании ($<0,1\%$) этими сопутствующими ионами можно пренебречь, при более же высоких содержаниях их необходимо учитывать или предварительно отделять.

Наиболее часто в аналитической практике в качестве восстановителей применяют хлористое олово и металлические висмут, цинк и кадмий. Два последних металла целесообразно использовать при отсутствии в анализируемом растворе других восстанавливающихся ионов. Будучи очень сильными восстановителями, цинк и кадмий восстанавливают титан до трехвалентного, ванадий — до двух- или трехвалентного и т. д., и расчет содержания железа делается невозможным даже при известном содержании сопутствующих элементов. Хлористое олово и металлический висмут не восстанавливают титан и восстанавливают ванадий до четырехвалентного. При титровании перманганатом калия (но не бихроматом!) ванадий окисляется до пятивалентного. В этом случае в результат определения железа вносится поправка на ванадий.

При восстановлении трехвалентного железа металлическим (гранулированным) цинком ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}}^{\circ} = -0,76\text{В}$) последний помещают непосредственно в солянокислый (сернокислый) раствор руды с последующим нагреванием его до полного обесцвечивания:

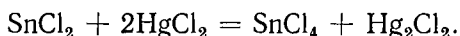


Восстановление трехвалентного железа хлористым оловом ($E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15\text{В}$) проводится прибавлением к теплomu раствору руды солянокислого раствора хлористого олова:

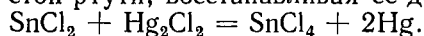


Так как при этом в раствор руды вводится некоторый избыток хлористого олова, которое при последующем титровании (окислении) восстановленного железа растворами окислителей также будет окисляться (что приведет к получению завышенных результатов), необходимо избыток хлористого олова предварительно окислить. Это достигается прибавлением к бесцветному раствору руды (после восстановления железа) раствора хлорной ртути (су-

лемы), не окисляющей ионов двухвалентного железа ($E_{2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^\circ = +0,92\text{В}$):



При этом в растворе образуется легкая муть или небольшой белый шелковистый осадок хлористой ртути (каломели) Hg_2Cl_2 . Появление более значительного белого осадка хлористой ртути, и тем более, выпадение темно-серого осадка металлической ртути указывает на большой избыток в растворе хлористого олова, которое, в последнем случае реагирует также и с самим осадком хлористой ртути, восстанавливая ее до свободной ртути:



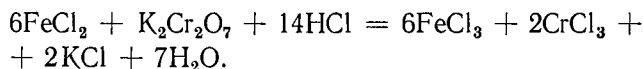
В этом случае, во избежание получения завышенного результата определения железа, анализ нужно повторить заново, потому что выделившаяся металлическая ртуть может восстанавливать трехвалентное железо и сама окисляться как бихроматом, так и перманганатом калия. Отсутствие же белой мути указывает, в свою очередь, на недостаточное количество в растворе хлористого олова, следствием чего может быть неполное восстановление трехвалентного железа. И в этом случае определение железа необходимо повторить из новой навески.

Бихроматометрический метод определения железа имеет некоторые преимущества перед перманганатометрическим методом. Более низкий окислительный потенциал бихромата калия ($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}+14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1,33\text{В}$) по сравнению с перманганатом ($E_{\text{MnO}_4^-+8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1,51\text{В}$) позволяет вести титрование в солянокислых растворах (до 2—3% HCl) без опасения окисления хлор-иона ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = +1,36\text{В}$). Если в растворе содержатся органические соединения, то они не титруются бихроматом, но титруются (окисляются) перманганатом, давая завышенные результаты для железа. Таким образом, при применении бихроматометрического метода отпадает необходимость предварительного удаления органических веществ путем прокаливания навески руды перед ее растворением. Весьма ценным преимуществом титрования бихроматом является устойчивость титра раствора. Применяя бихромат высокой чистоты, можно приготавливать титрованные растворы путем растворения точной навески соли в определенном объеме воды.

Определение общего содержания железа бихроматометрическим методом (метод Кюппера)

Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного железа раствором двуххромовокислого калия по уравнению:



Момент эквивалентности устанавливается по изменению окраски ред-окс-индикатора дифениламина (C_6H_5)₂NH ($E^\circ = +0,76V$). Перед окислением (титрованием) к раствору руды приливают «кислотную смесь», содержащую фосфорную и серную кислоты. Накапливающиеся в растворе к концу титрования ионы трехвалентного железа окисляющим образом действуют на индикатор, в результате чего последний изменяет свою окраску раньше достижения момента эквивалентности, что приводит к заниженным результатам при определении железа. Фосфорная кислота связывает окрашенные в желтый цвет ионы Fe^{3+} в устойчивые бесцветные комплексные ионы $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$. Благодаря этому окислительный потенциал пары железа понижается настолько, что мешающее влияние ионов Fe^{3+} полностью устраняется. Переход окраски индикатора в этом случае весьма отчетлив, чему способствует прибавление в раствор серной кислоты, и происходит точно в эквивалентной точке.

Необходимые реагенты

1. Аммоний серноокислый, 10%-ный раствор.
2. Аммоний фтористый, 5%-ный раствор.
3. Дифениламин (индикатор), 1%-ный раствор: 0,5 г дифениламина растворяют при перемешивании в 50 мл серной пл. 1,84 или фосфорной пл. 1,70 кислоты.
4. Калий двуххромовокислый, титрованный раствор: 2,6339 г бихромата калия (очищенного двойной кристаллизацией и высушенного в течение 2—3 ч при 170—180° С) растворяют в 100—150 мл воды, полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют содержимое колбы водой до метки и тщательно перемешивают; 1 мл полученного раствора бихромата калия соответствует 0,0030 г железа (титр по железу $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0,0030$ г/мл).
5. Калий кислый серноокислый, твердый.
6. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
7. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
8. Кислота фосфорная, концентрированная (пл. 1,70).
9. Кислотная смесь: 150 мл концентрированной серной кислоты приливают тонкой струей, при размешивании, к 500 мл холодной воды; после некоторого охлаждения приливают 150 мл концентрированной фосфорной кислоты, 200 мл воды и хорошо перемешивают.
10. Натрий углекислый, безводный, твердый.
11. Цинк металлический, гранулированный.

Выполнение определения

Помещают 0,1000 г тонкоизмельченной средней пробы железной руды в коническую колбу вместимостью 100—150 мл. Навеску руды следует сыпать с часового стекла в колбу через небольшую (диаметром 3—3,5 см) сухую воронку с коротким носиком, вставленную в горлышко колбы; остатки навески руды со стекла осторожно счищают в колбу небольшой сухой кисточкой или же смывают струей воды (5—8 мл) из промывалки. В колбу с навеской наливают через ту же воронку 15—20 мл концентрированной соляной кислоты и умеренно нагревают на песчаной бане в вытяжном шкафу, не допуская сильного кипения жидкости (в процессе растворения руды воронка должна оставаться в горлышке колбы для

предупреждения потерь раствора в результате разбрызгивания и для уменьшения его испарения).

Нагревание на песчаной бане продолжают до полного растворения оксидов железа и др.; в растворе обычно остается незначительный бесцветный или бледно-серый, не содержащий темных включений оксидов железа, марганца и др., осадок, представляющий собой «пустую породу». Если нерастворимый остаток окрашен в темный или бурый цвет оксидами железа, марганца и др., напоминающий цвет самой руды, и в течение 15—20 мин нагревания он не становится бесцветным, то в этом случае, для ускорения его разложения, к раствору прибавляют 8—10 капель фтористого аммония и продолжают нагревать, наблюдая за изменением цвета осадка и прибавляя, в случае необходимости, через некоторое время еще по 3—5 капель этого раствора до разложения силикатов

$$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Если и в этом случае нерастворимый остаток не станет бесцветным, необходимо произвести сплавление его с кислым сернокислым калием (KHSO_4) или с углекислым натрием (Na_2CO_3). Для этого раствор руды в колбе разбавляют 20—25 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый осадок на фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 150—200 мл. Колбу, в которой производилось растворение руды, и осадок на фильтре промывают 4—6 раз горячей разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, а затем 3—4 раза горячей водой, давая ей стекать в ту же колбу, где находится основной фильтрат:

а) при сплавлении с кислым сернокислым калием фильтр с промытым нерастворимым остатком помещают в фарфоровый тигель, осторожно высушивают, затем его озоляют на пламени горелки или в электрической муфельной печи. После этого тигель охлаждают, помещают в него 0,5—0,7 г KHSO_4 , накрывают тигель крышкой и, постепенно повышая температуру, нагревают его до 650—700° С и выдерживают при этой температуре в течение 15—20 мин. Охладив тигель, его помещают вместе с крышкой в стакан, содержащий 40—50 мл горячей воды, и умеренно нагревают до полного разложения плава. После удаления из стакана тигля и крышки (предварительно их ополаскивают над стаканом водой) полученный раствор плава присоединяют к общему раствору руды (к фильтрату от нерастворимого остатка — см. выше);

б) при сплавлении с углекислым натрием фильтр с промытым нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, затем обугливают и озоляют. Охладив тигель, насыпают в него 0,7—1,0 г безводного углекислого натрия, осторожно перемешивают стеклянной палочкой, покрывают сверху тонким слоем углекислого натрия (около 0,2 г), накрывают крышкой и нагревают в электрической муфельной печи или на бесцветном пламени газовой горелки при температуре 800—850° С до полного расплавления углекислого натрия и после этого еще в те-

чение 10—15 мин (содержимое тигля должно быть жидкоподвижным и однородным). Охладив тигель с плавом, помещают его в небольшой стакан вместимостью 150—200 мл, приливают 20—25 мл горячей воды и умеренно нагревают, покрыв стакан часовым стеклом, до полного разложения плава. Тигель извлекают из стакана стеклянной палочкой или никелевым пинцетом, обмывают его и крышку над стаканом струей горячей воды из промывалки. Содержимое стакана переливают в коническую колбу, в которой находится раствор руды (фильтрат от нерастворимого осадка) и ополаскивают стакан 2—3 раза горячей водой, присоединяя ее к общему раствору в колбе.

К полученному солянокислому раствору руды приливают 10—15 мл сернокислого аммония, опускают в колбу 4—5 небольших кусочков (всего 1,5—2 г) гранулированного цинка (цинк опускают в раствор по стенке колбы, наклонив ее под некоторым углом), вставляют в горлышко колбы воронку (см. выше) и нагревают раствор на песчаной бане в вытяжном шкафу до обильного выделения пузырьков водорода, продолжая нагревание, пока раствор не станет совершенно бесцветным (полное исчезновение желтой окраски раствора указывает на закончившееся восстановление трехвалентного хлорного железа: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$).

Необходимо, чтобы после обесцвечивания раствора в нем остались кусочки цинка; если же к этому времени растворился весь цинк, то следует прибавить еще 2—3 кусочка его и некоторое время (2—3 мин) нагревать раствор (воронка при этом должна оставаться в горлышке колбы). Если весь цинк растворится еще до наступления обесцвечивания раствора, то и в этом случае необходимо ввести еще 3—4 кусочка цинка и продолжать нагревание раствора до полного его обесцвечивания. Следует наблюдать также за тем, чтобы в растворе все время был избыток соляной кислоты; об этом можно судить по энергичному выделению пузырьков водорода. В случае прекращения выделения пузырьков газа, при наличии в растворе цинка, следует прилить 5—6 мл концентрированной соляной кислоты. После обесцвечивания раствора не следует также лишнее время его нагревать с цинком, так как в этом случае в растворе останется мало свободной соляной кислоты и при последующем разбавлении раствора руды водой (перед титрованием, см. ниже) может выпасть осадок гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при этом часть $\text{Fe}(\text{OH})_2$ может окислиться в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Колбу с бесцветным раствором, содержащим кусочки цинка, тут же тщательно охлаждают в струе водопроводной воды (необходимо следить, чтобы брызги воды не попали внутрь колбы; для предупреждения этого в ее горлышке оставляют воронку или покрывают колбу часовым стеклом). Хорошо охлажденный раствор тут же фильтруют через воронку, в которую вставлен небольшой влажный тампон ваты, поверх которого помещают 3—4 кусочка металлического цинка; фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл. Колбу, в которой производилось восстанов-

ление железа, и воронку с ватой тщательно промывают 5—8 раз холодной водой, присоединяя ее к общему раствору руды. К полученному раствору приливают 15—20 мл кислотной смеси, разбавляя до 250—300 мл свежeproкипяченной и затем охлажденной водой (с целью ослабления интенсивности зеленой окраски, вызванной присутствием в растворе ионов Cr^{3+} , и наблюдения более резкого перехода окраски индикатора), прибавляют две капли раствора дифениламина, перемешивают осторожным взбалтыванием колбы и тут же титруют двухвалентное железо раствором бихромата калия до первого перехода зеленой окраски раствора в устойчивую сине-фиолетовую.

Общее содержание железа (%) вычисляют по формуле

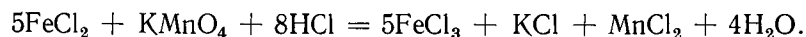
$$\text{Fe} = (V T_{\text{Fe}} \cdot 100) / H,$$

где V — объем раствора бихромата калия, затраченный на титрование, мл; T_{Fe} — титр раствора бихромата калия по железу, г/мл; H — навеска руды, г.

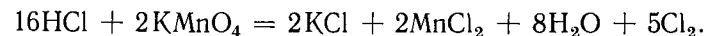
Определение общего содержания железа перманганатометрическим методом (метод Циммермана—Рейнгардта)

Сущность метода

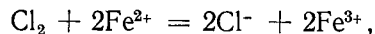
Метод основан на окислении двухвалентного железа раствором перманганата калия по уравнению:



Для титрования по этому методу нет необходимости в применении индикатора, так как небольшой избыток перманганата калия окрашивает раствор в розовый цвет. Титрование железа перманганатом в солянокислом растворе обычно следует за восстановлением двухвалентного железа хлористым оловом. Однако, поскольку перманганат калия является более сильным окислителем, чем бихромат калия (см. выше), то при титровании двухвалентного железа перманганатом в присутствии соляной кислоты последний непосредственно окисляет и часть ионов хлора до свободного хлора:



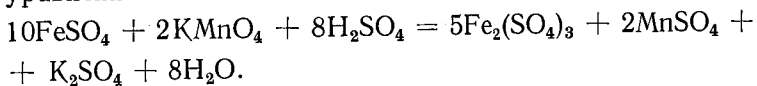
Если бы весь образовавшийся свободный хлор пошел на окисление двухвалентного железа по реакции:



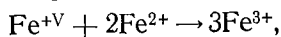
то количество прилитого раствора перманганата калия было бы строго эквивалентно содержанию в растворе железа. Однако некоторая часть хлора улетучивается из раствора, в котором проводится окисление (титрование) двухвалентного железа раствором перманганата калия. Это приводит к дополнительному расхода-

нию раствора перманганата на окисление двухвалентного железа, из-за чего результаты определения его содержания оказываются завышенными.

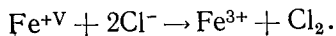
При проведении титрования железа в сернокислой среде никаких побочных реакций, искажающих результаты анализа, не происходит; процесс окисления протекает стехиометрически по уравнению:



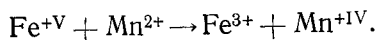
Однако, в связи с тем, что большинство железных руд растворяется в серной кислоте медленно, а перевод солянокислого раствора руды в сернокислый представляет собой весьма трудоемкую операцию и сопряжен с частичной потерей железа (улетучивание FeCl_3), титрование железа все же предпочтительнее проводить в солянокислом растворе, принимая определенные меры предосторожности. Для этого в исследуемый раствор перед титрованием добавляется соль двухвалентного марганца, в присутствии которого предупреждается окисление ионов хлора перманганатом. Защитная роль ионов Mn^{2+} объясняется следующим образом: первоначально перманганат калия окисляет часть двухвалентного железа в неустойчивую высшую степень окисления (Fe^{+V}), которая сразу распадается и окисляет не только присутствующее еще в растворе двухвалентное железо



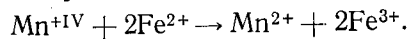
но частично и ионы хлора:



Однако, если в растворе присутствуют ионы Mn^{2+} , то они окисляются ионами Fe^{+V} раньше (легче), чем ионы Cl^- :



Этот процесс не приводит к ошибкам в определении содержания железа, так как в отличие от хлора образующийся Mn^{+IV} полностью остается в растворе и участвует в дальнейшем окислении содержащихся в растворе ионов Fe^{2+} :



Кроме соли двухвалентного марганца к солянокислому раствору руды добавляют фосфорную и серную кислоты. Фосфорная кислота связывает образующиеся при титровании ионы трехвалентного железа в бесцветные комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Этим достигается как понижение окислительного потенциала пары железа, так и предупреждение образования хлорного железа (FeCl_3), окрашивающего раствор в желтый цвет и затрудняющего установление на этом фоне эквивалентной точки титрования. Прибавление серной кислоты повышает общую кислотность раствора,

что положительно влияет на течение реакции окисления двухвалентного железа перманганатом калия, в частности, предупреждает образование осадка четырехвалентного марганца $MnO(OH)_2$. Титрованию перманганатом мешают сурьма, мышьяк, золото, молибден и ванадий, которые частично или полностью восстанавливаются хлористым оловом, а затем титруются перманганатом калия. Поэтому перед проведением определения содержания железа указанные элементы должны быть отделены.

Необходимые реагенты

1. Аммоний фтористый, 5%-ный раствор.
2. «Защитная» смесь (смесь Рейнгардта): 65 г сернокислого марганца растворяют в 600 мл воды. К полученному раствору приливают 135 мл фосфорной кислоты пл. 1,7 и затем 130 мл серной кислоты пл. 1,84 (последнюю приливают небольшими порциями при размешивании). Полученный раствор охлаждают и разбавляют водой до 1 л.
3. Перманганат калия, титрованный раствор: 2,5 г перманганата калия растворяют в 1 л воды, дают раствору выстояться в течение 5—7 дней, после чего сливают его стеклянным сифоном в бутылку из темного стекла. Титр раствора перманганата калия по железу устанавливают по стандартному образцу железной руды либо по шавелевокислороду натрия.
4. Калий кислый сернокислый, твердый.
5. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
6. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
7. Кислота фосфорная, концентрированная (пл. 1,70).
8. Олово хлористое, раствор: 125 г соли $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при умеренном нагревании в 400 мл воды и 125 мл соляной кислоты пл. 1,19, разбавляют водой до 1 л и хранят в закрытом сосуде.
9. Ртуть хлорная, раствор: 50 г соли $HgCl_2$ растворяют при нагревании в 500—600 мл воды и разбавляют затем водой до 1 л.

Выполнение определения

Начиная со взятия навески (0,1000 г) средней пробы железной руды, растворения ее в соляной кислоте либо сплавления, в случае необходимости, нерастворимого остатка с кислым сернокислым калием¹, поступают так же, как описано при выполнении определения общего содержания железа бихроматометрическим методом (см. выше), до прибавления к полученному раствору руды металлического цинка.

Для восстановления трехвалентного железа в двухвалентное к раствору руды общим объемом около 50—60 мл приливают 5—8 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают его до 60—70° С (с целью усиления желтой окраски раствора, содержащего хлорное железо) и приливают по каплям с помощью пипетки раствор хлористого олова, каждый раз размешивая раствор руды осторожным встряхиванием колбы или стеклянной палочкой. Когда желтая окраска руды заметно ослабевает, дальней-

¹ При определении железа перманганатометрическим методом нельзя проводить сплавления навески руды с углекислым натрием в платиновом тигле, так как следы платины, перешедшие при выщелачивании плава в раствор руды, вызывают осложнение в процессе восстановления железа хлористым оловом и последующего его титрования.

шее восстановление железа следует проводить более разбавленным раствором хлористого олова (для этого раствор хлористого олова, указанный в списке необходимых реагентов, разбавляют вдвое водой). Прибавление по каплям раствора хлористого олова с последующим перемешиванием раствора руды производят до тех пор, пока от очередной капли полностью не исчезнет желтая окраска раствора руды — он должен стать бесцветным. Для полной уверенности в восстановлении всего железа к бесцветному раствору руды прибавляют еще 1—2 капли разбавленного раствора хлористого олова и хорошо размешивают. Большой избыток хлористого олова вреден.

Подготовленный таким образом раствор руды переливают в другую коническую колбу вместимостью 750—800 мл, содержащую 250—300 мл хорошо охлажденной воды, к которой добавлено 5 мл раствора хлорной ртути. Колбу, в которой находился раствор руды, ополаскивают несколькими порциями (по 15—20 мл) холодной воды, которую присоединяют к общему раствору. Раствор в колбе должен быть слегка мутным вследствие выпадения осадка Hg_2Cl_2 . После этого приливают 15—20 мл «защитной» смеси, содержимое колбы хорошо размешивают вращением ее и тут же титруют раствором перманганата калия, одновременно хорошо перемешивая раствор руды, до появления бледно-розовой окраски раствора, устойчивой в течение не менее 15—20 с. Общее содержание железа в руде (%) вычисляют по формуле

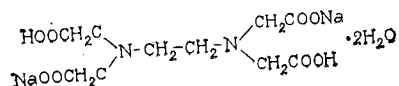
$$\text{Fe} = (V T_{\text{Fe}} 100) / H,$$

где V — объем раствора перманганата калия, затраченный на титрование, мл; T_{Fe} — титр раствора перманганата калия по железу, г/мл; H — навеска руды, г.

Определение общего содержания железа комплексонометрическим методом

Сущность метода

Преимущество комплексонометрического метода определения общего содержания железа перед двумя ранее описанными методами состоит в том, что при нем не требуется восстановления трехвалентного железа. Метод основан на образовании ионами трехвалентного железа с комплексоном III (трилон Б)



более прочного комплекса, чем с сульфосалициловой кислотой $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выполняющей роль индикатора. Поэтому по мере титрования раствором комплексона III окрашенный в бурый

цвет раствора сульфосалицилатного комплекса железа последний разрушается, и в точке эквивалентности раствор принимает желтую окраску, свойственную комплексу трехвалентного железа с комплексом III. Чтобы эта желтая окраска не была слишком интенсивной и не мешала титрованию, раствор не должен содержать более 100 мг железа в 100 мл раствора. Титруемый раствор следует нагревать до 60—70° С, так как при более низкой температуре комплекс трехвалентного железа с комплексом III образуется слишком медленно. Раствор должен иметь рН 1,0—1,5, так как при этом значении рН подавляющее большинство металлов не образует устойчивых комплексов с комплексом III.

Железо можно определять в присутствии цинка, алюминия, марганца, щелочных и щелочноземельных металлов, хлоридов, нитратов и сульфатов. Мешает присутствие меди, висмута, тория, циркония и сурьмы. От меди железо отделяют осаждением аммиаком в виде гидроксида. Висмут и сурьму можно отделить от железа осаждением сероводородом из минеральнокислой среды или тиоацетамидом.

Необходимые реагенты

1. См. с. 104, п. 2, 5, 7, 10.
2. Аммиак, 20—25%-ный водный раствор.
3. Перманганат калия, 2—3%-ный водный раствор.
4. Комплексон III, титрованный раствор: 13,30 г соли $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 200 мл воды, разбавляют водой до 1 л и устанавливают титр раствора по стандартному образцу железной руды.
5. Натрий сульфосалициловый, 10%-ный раствор в 0,3%-ном растворе едкого натра.
6. Пероксид водорода, 10%-ный раствор.

Выполнение определения

Навеску железной руды 0,1000 г разлагают в конической колбе вместимостью 50 мл при нагревании 3—5 мл концентрированной соляной кислоты либо путем сплавления. В конце растворения окислять находящееся в растворе железо, прибавляя осторожно, по каплям, раствор перманганата калия до тех пор, пока раствор не побуреет, после чего продолжают нагревание до его осветления или осветляют его 1—2 каплями пероксида водорода.

Раствор, содержащий все железо в трехвалентной форме, разбавляют горячей водой приблизительно до 20 мл и осторожно нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую сразу растворяют, прибавляя по каплям концентрированную соляную кислоту, а после растворения — избыток ее 1 мл. Затем раствор переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют нагретой (не ниже 60—65° С) водой до 300 мл и, если нужно, подогревают до 60° С, добавляют 2 мл раствора сульфосалицилового комплекса натрия и титруют раствором комплексона III до перехода бурой окраски сульфосалицилата железа в светло-желтую окраску комплексоната железа. По мере приближения к точке эквивалентности титрование следует проводить медленно, тщательно пере-

мешивая раствор после добавления титранта, так как реакция образования комплексоната железа (в этих условиях) протекает во времени.

Общее содержание железа в руде (%) вычисляют по формуле:
$$Fe = (VT_{Fe}100)/H,$$

где V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл; T_{Fe} — титр раствора комплексона III по железу, г/мл; H — навеска руды, г.

2. АНАЛИЗ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Известны более 100 собственных минералов марганца, из которых шесть являются рудообразующими. К числу главных промышленных марганцевых минералов относятся водные и безводные оксиды марганца и карбонаты: пиролюзит MnO_2 , браунит $MnO \cdot MnO_2$, гаусманит Mn_3O_4 , манганит $MnO \cdot OH$, псиломелан $MnO \cdot xMnO_2 \cdot yH_2O$, родохрозит $MnCO_3$. Содержание марганца в указанных рудах колеблется от 45 до 72%. Силикаты марганца $MnSiO_3$ встречаются в виде примесей в оксидных и карбонатных рудах.

Качество марганцевых руд зависит от высокого содержания в них марганца и низкого содержания фосфора и кремнекислоты. Основным элементом — марганец входит в состав марганцевых руд в виде двухвалентных и четырехвалентных соединений. Обычно определяют совместное (общее) содержание различных форм марганца, присутствующих в анализируемой руде. В ряде случаев возникает необходимость отдельного определения диоксида марганца, что представляет собой область фазового анализа.

Разложение минералов, содержащих марганец, может быть проведено любым способом: обработкой одной кислотой или смесью кислот, сплавлением с карбонатом натрия или пиросульфатом калия. Марганцевые минералы — оксиды — растворяются в концентрированной соляной кислоте, восстанавливающей марганец более высокой валентности (трех- и четырехвалентный) до двухвалентного; при этом выделяется хлор. Соляная кислота одновременно является лучшим растворителем для минералов — оксидов железа, часто сопутствующих марганцевым оксидам. Серная и азотная кислоты растворяют минералы, содержащие высшие оксиды марганца, лишь в присутствии восстановителей — пероксида водорода или сернистой кислоты. Неразлагаемые кислотами силикатные породы требуют применения щелочного сплавления или разложения серной и плавиковой кислотами. Марганцевые минералы также хорошо разлагаются фосфорной кислотой.

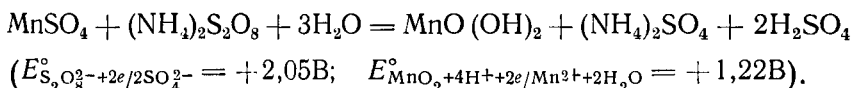
Определение марганца может быть проведено гравиметрическими и титриметрическими методами. Из первых наиболее точным является осаждение марганца в виде фосфата с последующим взвешиванием в виде пирофосфата. Однако этот метод требует

предварительного отделения всех сопутствующих металлов, кроме щелочных, и поэтому очень трудоемок. Поскольку при выборе метода определения весьма существенным является вопрос простоты подготовки раствора и быстроты выполнения анализа, предпочтение следует отдать титриметрическим методам, которые в большинстве случаев не требуют отделения сопутствующих элементов. Из этих методов, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций, наибольшее распространение получили персульфатно-феррометрический, висмутатный и перманганатометрически-пирофосфатный (потенциометрический) методы.

Определение общего содержания марганца персульфатно-феррометрическим методом (метод Кнорре)

Сущность метода

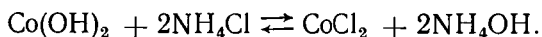
Метод основан на выделении всего марганца из слабокислого (сернокислого) раствора в виде осадка диоксида марганца, что достигается путем окисления двухвалентного марганца в четырехвалентный (гидрат диоксида) надсернокислым аммонием (персульфатом аммония):



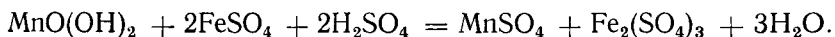
Сернокислый раствор двухвалентного марганца получают растворением руды в соляной кислоте с последующим выпариванием раствора с серной кислотой (для удаления хлор-иона, препятствующего окислению двухвалентного марганца в четырехвалентный):



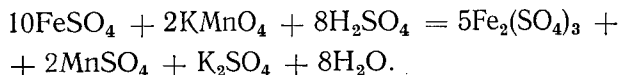
При содержании в руде кобальта осаждение (окисление) марганца ведется в присутствии хлористого аммония, предупреждающего соосаждение гидроксида кобальта:



Гидроксид кобальта каталитически способствует окислению части марганца в марганцевую кислоту, что приводит к «потере» соответствующего количества марганца. Выпавший темно-бурый осадок гидрата диоксида марганца отфильтровывают, промывают и растворяют в отмеренном объеме титрованного раствора сернокислой соли закиси железа-аммония (соли Мора):



Избыток сернокислого закисного железа оттитровывают затем раствором перманганата калия до появления устойчивой в течение не менее 0,5—1,0 мин слаборозовой окраски:



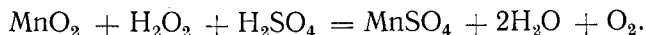
Метод целесообразно применять в присутствии мешающих элементов и при полных анализах марганцевых руд.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, водный раствор (1 : 2).
2. Аммоний надсернокислый (персульфат), свежеприготовленный 20%-ный раствор.
3. Аммоний сернокислый, 2%-ный раствор.
4. Аммоний хлористый, 2%-ный раствор.
5. Железо (закисное) — аммониевая сернокислая соль (соль Мора): 40 г соли растворяют в 1 л разбавленной (1 : 8) серной кислоты.
6. Перманганат калия, титрованный раствор: 3,2 г перманганата калия растворяют в 1 л воды. Титр раствора перманганата калия по марганцу устанавливают по стандартному образцу марганцевой руды либо по щавелевокислому натрию.
7. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
8. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
9. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
10. Конго-бумага (индикаторная).
11. Пероксид водорода, 10%-ный раствор.

Выполнение определения

Помещают 0,1—0,2 г, в зависимости от содержания марганца, тонкоизмельченной средней пробы руды в коническую колбу или высокий стакан вместимостью 500—600 мл и растворяют в 10—15 мл концентрированной соляной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане. Сосуд во время растворения руды следует накрыть часовым стеклом. Для окисления железа к горячему раствору приливают 2—3 мл концентрированной азотной кислоты. По окончании растворения всей навески (о чем судят по исчезновению черных крупинок неразложившейся руды на дне сосуда) снимают часовое стекло, приливают по стенкам сосуда 20 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты и выпаривают раствор на песчаной бане до начала выделения паров серной кислоты. При наличии черных крупинок, которые не поддаются дальнейшему растворению, осторожно прибавляют 3—5 капель пероксида водорода и продолжают нагревать еще 5—10 мин. Пероксид водорода восстанавливает пиролюзит MnO_2 ($E_{\text{O}_2+2\text{H}^++2e^-/\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = +0,69 \text{ В}$), в результате чего труднорастворимый четырехвалентный марганец переходит в легкорастворимый двухвалентный марганец:



Колбу снимают с бани, дают ей остыть, приливают (вначале осторожно) 200—250 мл холодной воды и хорошо размешивают

вращением колбы, чтобы лучше растворились образовавшиеся серноокислые соли. Остающийся белый нерастворимый осадок представляет собой обычно кремниевую кислоту, которая дальнейшему определению содержания марганца не мешает. Полученный раствор руды, содержащий свободную серную кислоту, осторожно нейтрализуют раствором аммиака до тех пор, пока помещенный в раствор небольшой кусок индикаторной конго-бумаги не приобретет лиловой окраски (раствор в колбе должен стать слабо-кислым). Затем раствор нагревают до 60—70° С и постепенно к нему приливают 40—50 мл раствора персульфата аммония, 10—15 мл раствора хлористого аммония (последний приливают лишь в том случае, если руда содержит кобальт) и продолжают нагревать при слабом кипении в течение 10—15 мин до полной коагуляции выпавшего осадка диоксида марганца (после отстаивания осадка раствор над ним должен стать прозрачным; небольшая бурая муть дальнейшему ходу анализа не мешает).

Осадок гидрата диоксида марганца отфильтровывают в цилиндрическую воронку, содержащую небольшой слой предварительно прокаленного мелковолоконистого асбеста (или бумажной массы в смеси со стеклянной или обычной ватой) и 5—6 раз промывают раствором сернокислого аммония. Промытый осадок диоксида марганца вместе с фильтрующим слоем количественно переносят в ту же колбу (стакан), в которой проводилось его выделение, приливают из бюретки некоторый избыток (всего 2 :—25 мл) раствора соли Мора и осторожно размешивают стеклянной палочкой до полного растворения диоксида марганца (не должно оставаться малейших темных частичек этого осадка). К полученному раствору приливают 50 мл свежепрокипяченной холодной воды, 10 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты и титруют избыток сернокислого закисного железа раствором перманганата калия до момента наступления устойчивой слабо-розовой окраски.

Для установления эквивалентных объемов растворов перманганата калия и соли Мора, идущих при непосредственном их титровании, наливают из бюретки в колбу вместимостью 250 мл 20—25 мл раствора соли Мора, приливают 50 мл дистиллированной воды, 15 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до момента появления устойчивой слабо-розовой окраски. Установление соотношения проводят не менее трех раз и находят из трех близких результатов среднее значение объема раствора перманганата калия, эквивалентное взятому числу миллилитров (20—25) раствора соли Мора. Содержание марганца в руде (%) вычисляют по формуле:

$$Mn = \frac{(V_1 - V_2) T_{Mn} 100}{H},$$

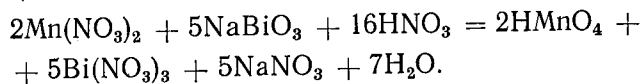
где V_1 — объем раствора перманганата калия, эквивалентный объему раствора соли Мора, прилитому для растворения осадка диоксида марганца, мл; V_2 — объем раствора перманганата ка-

лия, пошедший на титрование избытка раствора соли Мора, мл;
 $T_{\text{мп}}$ — титр раствора перманганата калия по марганцу, г/мл;
 H — навеска руды, г.

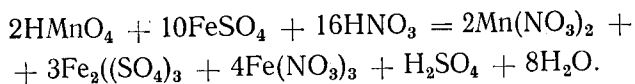
Определение общего содержания марганца висмутатным методом

Сущность метода

Метод основан на окислении всего марганца в азотно- или серно-кислом растворе висмутатом натрия ($E_{\text{BiO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- / \text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}} > +1,8 \text{ В}$) в семивалентный (марганцевую кислоту), в результате чего раствор окрашивается в характерный фиолетово-красный цвет:



Образовавшуюся марганцевую кислоту затем восстанавливают (путем титрования) раствором соли Мора:



Процесс восстановления можно проводить прямым путем, прибавляя раствор соли Мора до момента полного исчезновения розовой окраски марганцевой кислоты. Но можно определять марганцевую кислоту методом обратного титрования, приливая в избытке раствор соли Мора и затем оттитровывая этот избыток титрованным раствором перманганата калия. Определению мешают кобальт, ванадий, хром и церий, которые также окисляются в этих условиях и далее взаимодействуют с восстановителем. При наличии в растворе указанных элементов рекомендуется предварительно выделять марганец в виде диоксида. Определению марганца мешают также восстановители, в том числе хлор-ион, пероксид водорода и органические вещества. Чтобы быть уверенным в их полном разрушении, анализируемый раствор сначала окисляют до выпадения осадка гидрата диоксида марганца; этот осадок растворяют в пероксиде водорода или сернистой кислоте и удаляют избыток восстановителя кипячением.

Определение марганца висмутатным методом лучше всего проводить в азотнокислой или сернокислой среде. Концентрация азотной кислоты должна составлять 1 : 3 (или 1 : 5), а определяемое количество марганца не должно превышать 0,1000 г. Количество прибавляемого висмутата берется из расчета 26 г на 1 г марганца. Метод по точности не уступает гравиметрическому и пригоден для определения как больших, так и малых количеств марганца.

1. См. с. 114, п. 5—9, 11.
2. Кислота фтористоводородная.
3. Кислота сернистая, свежеприготовленная.
4. Натрий висмутовокислый (висмутат натрия), твердый.

Выполнение определения

Начиная со взятия навески (0,1000 г) средней пробы марганцевой руды, растворения ее в соляной кислоте и последующего упаривания раствора с серной кислотой, поступают так, как описано при выполнении определения общего содержания марганца персульфатно-феррометрическим методом (см. выше). Если руда марганцевая с малым содержанием железа, можно растворять ее в 30—35 мл разбавленной (1 : 3) азотной кислоты, постепенно добавляя пероксид водорода. В этом случае прибавлять серную кислоту не надо.

После полного разложения руды раствор разбавляют 30—50 мл воды (если применялось выпаривание с серной кислотой), отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его на фильтре азотной кислотой (1 : 3). Фильтрат и промывную жидкость сохраняют. Фильтр с остатком озоляют и обрабатывают при нагревании смесью серной и фтористоводородной кислот для удаления кремниевой кислоты. Затем выпаривают большую часть серной кислоты, остаток охлаждают, прибавляют 3—5 мл воды и присоединяют к основному фильтрату. К последнему приливают 30—40 мл азотной кислоты (1 : 2), прибавляют 0,5 г висмутата натрия и кипятят в течение 3—5 мин. Если при кипячении исчезает фиолетовая окраска марганцевой кислоты и выпавшие оксиды марганца растворяются, надо добавить висмутат натрия и вновь прокипятить раствор. При этом органические соединения и другие восстановители, которые могут присутствовать в растворе, полностью окисляются.

В раствор с осадком добавляют по каплям 1%-ный раствор пероксида водорода или сернистой кислоты до полного растворения осадка и кипятят в течение нескольких минут для удаления избытка восстановителя. Охлажденный раствор разбавляют водой до 150—200 мл, прибавляют 1—3 г висмутата натрия и энергично взбалтывают в течение 1—3 мин. При этом марганец окисляется до марганцевой кислоты и раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Для удаления избытка висмутата натрия раствор фильтруют через стеклянный тигель с фильтрующим дном и осадок 3—5 раз промывают холодным 3%-ным раствором азотной кислоты. К фильтрату приливают отмеренный объем раствора соли Мора и после перемешивания избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 0,5 мин.

Соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора устанавливают следующим образом:

в коническую колбу вместимостью 250—300 мл приливают 30 мл азотной кислоты (1 : 3), добавляют из бюретки 25 мл раствора соли Мора и титруют раствором перманганата до появления бледно-розовой окраски. Содержание марганца в руде (%) вычисляют по формуле:

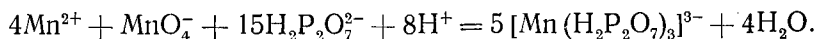
$$Mn = \frac{(V_1 K - V_2) T_{Mn} 100}{H},$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, прилитого к испытуемому раствору, мл; V_2 — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование избытка соли Мора, мл; T_{Mn} — титр раствора перманганата калия по марганцу, г/мл; K — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора; H — навеска руды, г.

Определение общего содержания марганца перманганатометрически-пирофосфатным (потенциометрическим) методом

Сущность метода

Потенциометрический метод определения содержания марганца, основанный на реакции окисления двухвалентного марганца раствором перманганата калия до трехвалентного в нейтральной среде (pH около 7) в присутствии избытка комплексообразующего реагента — пирофосфата натрия — является удобным и быстрым. Получающийся трехвалентный марганец образует с пирофосфатом комплексный ион:



Эквивалентная точка титрования определяется потенциометрическим (компенсационным или некомпенсационным) методом.

Необходимые реагенты и приборы

1. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1.40).
2. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1.19).
3. Индикатор универсальный.
4. Перманганат калия, титрованный раствор: 0,8 г перманганата калия растворяют в 1 л воды. Раствор оставляют стоять в течение шести суток и затем сифонируют в склянку из темного стекла.
5. Мочевина, твердая.
6. Натрий пирофосфорнокислый (перекристаллизованный), раствор, насыщенный при 20° С (раствор готов к употреблению через 24 ч после приготовления).
7. Натрий тетраборнокислый, твердый безводный.
8. Натрий углекислый, твердый безводный.
9. Натрий углекислый (безводный), 20%-ный раствор.
10. Натрий фтористый, твердый.
11. Установка для некомпенсационного потенциометрического титрования с парой электродов платина—вольфрам (Pt—W) (см. рис. 12).

Выполнение определения

Навеску 0,5 г воздушно-сухой пробы марганцевой руды помещают в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют 0,5 г фтористого натрия, 15 мл концентрированной соляной кислоты и растворяют при слабом нагревании для перехода темно-бурой окраски жидкости в светло-желтую. Для руд, содержащих большое количество силикатов, производят доплавление нерастворимого остатка со смесью безводного углекислого натрия и тетраборнокислого натрия в соотношении 1 : 1. Для руд, хорошо растворимых в соляной кислоте, исключают применение фтористого натрия и доплавление нерастворимого остатка. После растворения прибавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты, кипятят до удаления оксидов азота и затем выпаривают до образования влажных солей. Прибавляют 20 мл соляной кислоты (1 : 1), 10—15 мл воды и нагревают раствор при перемешивании до растворения солей. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотную часть раствора, равную 25 мл, и переносят ее при непрерывном перемешивании в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 150 мл насыщенного раствора пиррофосфорнокислого натрия и 0,5 г мочевины для устранения влияния оксидов азота. Контролируют pH раствора при помощи универсального индикатора. Если pH раствора ниже 7, то прибавляют по каплям раствор углекислого натрия до установления pH, равного 7. Если pH раствора выше 7, прибавляют по каплям соляную кислоту (1 : 1) до получения нейтральной среды. В подготовленный раствор опускают электроды (Pt—W), включают мешалку и титруют стандартным раствором перманганата калия до получения скачка потенциала (примерно 100 мВ). Содержание марганца в руде (%) вычисляют по формуле

$$Mn = (VT_{Mn}100)/H,$$

где V — объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование мл; T_{Mn} — титр раствора перманганата калия по марганцу, г/мл; H — навеска руды в аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

3. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МЕДНЫХ РУД

Минералы меди очень разнообразны. Породы, содержащие один или несколько минералов меди в количествах, позволяющих экономически выгодно использовать их в качестве металлургического сырья, считаются рудами меди. Общее число их составляет 15—17. Значительная часть медных руд принадлежит к сульфидам простого и сложного состава. Другую группу, еще более разнообразную по видам минералов, представляют оксиды и карбонаты. Менее важны арсенаты, фосфаты, сульфаты и силикаты.

Из сульфидных минералов меди следует отметить халькозин (медный блеск) Cu_2S (79,8% Cu), ковеллин CuS (66,5% Cu), халькопирит (медный колчедан) $CuFeS_2$ (34,6% Cu), борнит Cu_5FeS_4

63,3% Cu); к оксидным и карбонатным породам относятся куприт (красная медная руда) Cu_2O (88,8% Cu), тенорит CuO (79,9% Cu), малахит (медная зелень) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (57,5% Cu), азурит (медная лазурь) $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (55,3% Cu) и др. Известна также самородная медь, месторождения которой могут иметь крупное промышленное значение.

Разложение медных руд обычно производят, обрабатывая их азотной кислотой или царской водкой, часто с прибавлением окислителя (хлорат калия или бром). Анализ руд на содержание меди, как правило, требует предварительного ее выделения. Наиболее часто медь из растворов, полученных при разложении руд, выделяют в форме сульфида (кипячением с раствором тиосульфата натрия). Сульфид затем переводят в раствор и определяют медь, в зависимости от ее содержания, используя как химические (гравиметрические, титриметрические), так и физико-химические (фотометрические, электрохимические) методы анализа.

Для определения суммарного содержания меди в той или иной руде имеется большое количество удовлетворительных методов. Однако подобное определение, устанавливает только процентное содержание меди в исследуемом объекте (элементный анализ). Вид химических соединений элементов, входящих в состав исследуемого объекта, определяется в ходе *фазового анализа*.

Исследование фазового состава руд является весьма важной задачей. Возможность экономически выгодно использовать то или иное месторождение зависит не только от общей ценности входящих в него составных частей, но и от соединений, в виде которых эти составные части находятся. Медные руды, как правило, состоят из сложных смесей различных сернистых соединений меди наряду с некоторыми кислородными ее соединениями. Для разработки правильной схемы обогащения руд или металлургической переработки очень важно знать содержание отдельных соединений ценного металла, а иногда и соединений вредных примесей. В процессе флотации кислородные соединения металлов проявляют свойства, отличные от свойств сернистых соединений, свойства же различных сернистых соединений также часто весьма различны. Поэтому для разработки технологической схемы необходимо знать не только суммарное содержание окисленных и сульфидных минералов, но и отдельное содержание окисленных и сернистых соединений.

Для фазового анализа используются как физические (микроскопическое, термографическое, рентгенографическое и др. исследования), так и химические методы. Последние заключаются в применении избирательного растворения, т. е. в применении селективных реагентов, которые переводят в раствор одни соединения, не разлагая другие. Таким образом достигается отделение одной фазы от других, содержащихся в исследуемом объекте.

Фазовый анализ медных руд обычно ограничивается определением суммарного содержания окисленных минералов меди (т. е.

меди, содержащейся в руде в виде оксида, карбоната, сульфата и силиката) и сульфидных минералов меди (сокращенный фазовый анализ).

Разложение медной руды и отделение окисленных соединений меди от сульфидных

Сущность метода

Для отделения окисленных соединений меди от сульфидных используют растворимость первых в серной кислоте в присутствии восстановителя — сульфита натрия. Сульфит натрия добавляют для того, чтобы предотвратить образование в процессе разложения руды сульфата железа (III) (за счет действия кислорода воздуха), которое действует растворяюще на халькозин и, таким образом, повышает результат определения содержания окисленных соединений меди.

Необходимые реагенты

1. Кислота серная, 0,5 н. раствор.
2. Натрий сернистокислый (сульфит), твердый.
3. Калий железистосинеродистый (ферроцианид калия), 0,5 н. раствор.
4. Промывная жидкость: 1 мл серной кислоты (1 : 1) на 100 мл воды.

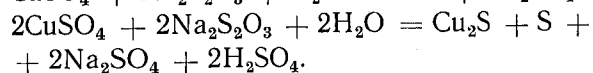
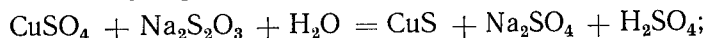
Выполнение определения

Навеску 2,0 г средней пробы руды помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл и обрабатывают в течение 2—3 ч 200 мл серной кислоты (в вытяжном шкафу). Обработку ведут при нагревании до 80—90° С на песчаной бане и при частом перемешивании путем взбалтывания содержимого колбы. В процессе разложения руды в раствор 2—3 раза прибавляют небольшое количество (по 0,2—0,3 г) сульфита натрия с таким расчетом, чтобы раствор во все время нагревания издавал слабый запах сернистого газа. По окончании разложения декантируют жидкость с отстоявшегося осадка в стакан вместимостью 400—500 мл через бумажный фильтр («белая лента») и осадок промывают несколько раз путем декантации горячей промывной жидкостью, содержащей небольшое количество сульфита натрия (1 лопаточка), до полного отсутствия меди в промывных водах (при взаимодействии последней порции промывных вод с раствором ферроцианида калия не должен образовываться красно-бурый осадок). Содержание меди в фильтрате соответствует сумме окисленных соединений меди; в нерастворившемся остатке содержится медь из сульфидов, а в случае присутствия в руде, и самородная медь. Фильтр с осадком переносят в коническую колбу, в которой проводилось разложение навески медной руды, и оставляют ее для последующего определения сульфидных соединений меди (см. ниже). Если основная часть анализируемой руды окисленная, то для определения меди фильтрат помещают в мерную колбу и берут пипеткой аликвотную часть, соответствующую 0,5 г навески; если же руда сульфидная, то для определения меди используют весь фильтрат.

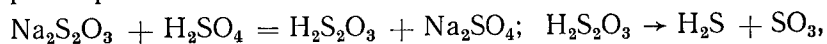
Определение суммарного содержания окисленных соединений меди иодометрическим методом

Сущность метода

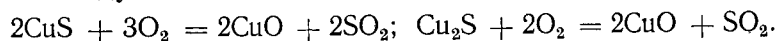
При кипячении фильтрата, содержащего окисленные соединения меди, с тиосульфатом натрия происходит выделение черного осадка сульфидов меди:



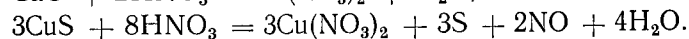
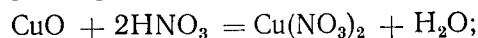
Этим достигается отделение меди от ионов некоторых элементов, остающихся в растворе. Отделение основано на том, что количество сульфид-ионов, образующихся при нагревании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислых растворах



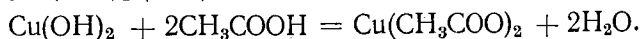
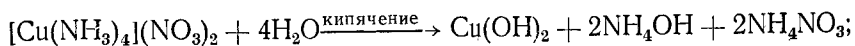
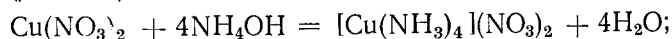
недостаточно для осаждения большинства металлов (кобальта, никеля, железа, олова, свинца, цинка, марганца и др.) в виде сульфидов, имеющих относительно большие значения произведения растворимости. Произведение же растворимости сульфида меди очень мало ($\text{ПР} = 9 \cdot 10^{-45}$) и образующихся ионов S^{2-} в растворе достаточно для практически полного осаждения ионов меди. Полученный осадок переводят в оксид меди прокаливанием на воздухе:



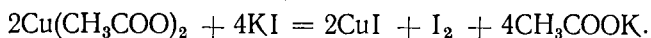
Поскольку оксид меди может содержать небольшое количество остаточного сульфида меди, растворение ее необходимо проводить в азотной кислоте, так как в соляной кислоте сульфид меди не растворяется:



Непосредственное иодометрическое определение меди в растворе азотной кислоты невозможно, так как последняя, являясь окислителем, приводит к весьма значительной ошибке титрования. Поэтому азотную кислоту нейтрализуют аммиаком, а удалением избытка последнего и последующим растворением выпадающего осадка гидроксида меди в определенном количестве уксусной кислоты создают наиболее благоприятную для иодометрического определения меди кислотность раствора ($\text{pH} \sim 5$):



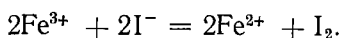
Иодометрический метод основан на реакции восстановления иодидом калия ($E_{I_2/2I^-} = +0,62$ В) двухвалентной меди до одновалентной ($E_{Cu^{2+}/Cu^+} = +0,17$ В):



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Метод пригоден при содержании меди в руде не менее 0,1% и отсутствии больших количеств окислителей, которые также выделяют иод из иодида калия, например, ионы трехвалентного железа:



Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Калий иодистый, 20%-ный раствор.
3. Калий железосинеродистый (феррицианид калия), 1 н. раствор.
4. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
5. Кислота уксусная, 80%-ный раствор.
6. Крахмал, 1%-ный раствор.
7. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), титрованный раствор: 12,4 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 л воды. Титр раствора тиосульфата натрия по меди устанавливают по бихромату калия.
8. Натрий серноватистокислый, 10%-ный раствор.
9. Промывная жидкость: 1 мл серной кислоты (1 : 1) на 100 мл воды.

Выполнение определения

Фильтрат (либо его аликвотную часть), содержащий окисленные соединения меди, упаривают на песчаной бане до объема ~50 мл, затем нагревают до кипения и прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 5—8 мл горячего 10%-ного раствора тиосульфата натрия. Стакан покрывают часовым стеклом и осторожно кипятят раствор до тех пор, пока жидкость над осевшим осадком станет совершенно прозрачной, т. е. до полной коагуляции осадка полусернистой меди, на что требуется 10—15 мин кипячения; затем проверяют полноту осаждения, прибавляя 1—2 мл раствора тиосульфата натрия. Если при этом появляется не черный осадок Cu_2S , а белая муть выделившейся серы, то осаждение меди полное и осадок можно отфильтровать после коагуляции серы. В противном случае кипятят раствор до коагуляции осадка и повторяют пробу на полноту осаждения.

Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр («белая лента») и быстро промывают на фильтре горячей промывной жидкостью. Очень важно наиболее полно отмыть сульфат железа, так как ионы железа мешают в дальнейшем иодометрическому определению меди, образуя при прокаливании осадка полусернистой меди оксид железа (III), реагирующий с иодистым калием (см. выше). После нагревания раствора с тиосульфатом натрия железо

восстанавливается до двухвалентного, поэтому пробу на отсутствие железа в последней порции промывной жидкости проводят капельной реакцией с раствором феррицианида калия (не должен образовываться осадок «турнбулевой сини»). Промытый осадок полусернистой меди осторожно извлекают из воронки, и, завернув его в другой сухой фильтр (во избежание прилипания осадка к стенкам тигля во время прокаливании), помещают в фарфоровый тигель.

После озоления фильтра на газовой горелке (или электроплитке) осадок прокаливают в муфельной печи при очень осторожном повышении температуры в течение 30—60 мин в зависимости от объема осадка. Температура прокаливания должна быть примерно 450—500° С. Если прокаливание проводится лишь при постепенном повышении температуры, то превращение сульфида меди в ее оксид протекает без сплавления и до конца, в противном случае оставшаяся часть Cu_2S или несгоревшие частицы углерода фильтра при последующем титровании могут привести к неточности определения. Так как очень трудно бывает добиться равномерного окисления осадка (и постоянства его массы) прокаленный осадок оксида меди переносят в стакан вместимостью 100 мл и очищают тигель от частиц осадка при помощи кисточки; если же осадок очень прочно пристал к стенкам и дну тигля, то его растворяют непосредственно в тигле в нескольких каплях концентрированной азотной кислоты при нагревании и полученный раствор переносят в стакан, содержащий основную часть осадка. В стакан приливают 5—6 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают и выпаривают раствор в вытяжном шкафу до небольшого объема (около 0,5 мл), но *не досуха*. Затем приливают 20—25 мл воды и аммиака до перехода ионов меди в аммиачный комплекс (раствор синего цвета).

Избыток аммиака удаляют нагреванием раствора до перехода окраски раствора в голубой цвет или начала выпадения осадка гидроксида меди¹ (образование сине-зеленых хлопьев), который растворяют в уксусной кислоте, добавляемой по каплям; затем прибавляют 1—2 мл ее в избыток, доводят объем раствора до 25—30 мл, охлаждают до комнатной температуры, переносят раствор в коническую колбу вместимостью 100 мл, ополаскивая стакан небольшим количеством воды, прибавляют 10 мл иодистого калия и выдерживают раствор в темном месте в течение 2—3 мин. Выделившийся в полученном растворе иод титруют раствором тиосульфата натрия точно известной концентрации до перехода бурого цвета раствора в соломенно-желтый, затем приливают 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до момента полного исчезновения синей окраски, не возвращающейся после 30 сек.

¹ Иногда осадок не образуется; в таком случае раствор нагревают до исчезновения запаха аммиака.

Общее содержание окисленных соединений меди в руде (%) вычисляют по формуле

$$C_{\text{и окисл}} = (VT_{\text{Cu}}100)/H,$$

где V — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл; T_{Cu} — титр раствора тиосульфата натрия по меди, г/мл; H — навеска руды, г.

Определение суммарного содержания сульфидных соединений меди методом внутреннего электролиза

Сущность метода

Осадок сульфидных соединений меди переводят в раствор обработкой смесью концентрированных азотной и серной кислот (смесь для «мокрого сжигания») с последующим упариванием полученного раствора с водой до появления паров серного ангидрида, чтобы разрушить образовавшийся в процессе разложения осадок нитрозилсерной кислоты (сильный окислитель!). Из раствора медь выделяют методом внутреннего электролиза, используя в качестве анода алюминиевую пластинку, а в качестве катода — цилиндрическую платиновую сетку:

процесс на аноде: $\text{Al}^0 - 3e \rightarrow \text{Al}^{3+}$;

процесс на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$;

суммарная реакция: $2\text{Al}^0 + 3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}^0$.

Предварительно в исследуемый раствор (до начала процесса электролиза) добавляют сернокислый гидразин ($E_{\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 = -1,16 \text{ В}$) для восстановления ионов трехвалентного железа в ионы двухвалентного железа, поскольку первые могут растворять выделяющуюся на платиновом катоде металлическую медь, что приводит к заниженным результатам определения ее содержания. Электролитический метод выделения и определения меди пригоден как при малом, так и при высоком ее содержании.

Необходимые реагенты и приборы

1. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Гидразин сернокислый, твердый.
4. Спирт этиловый.
5. Эфир этиловый.

6. Установка для внутреннего электролиза (см. рис. 8). Установка состоит из двух электродов (1 и 2) и алюминиевой или стальной клеммы (3) с двумя зажимами (винтами) для соединения между собой «накоротко» обоих электродов. Один из электродов, катод 1 представляет собой платиновую сетку, второй, анод 2 изготавливается из листового алюминия высокой чистоты в виде пластинки длиной 14—16, шириной 2 и толщиной 1—1,5 мм. Поверхность пластинки должна быть гладкой (полированной), без шероховатостей и оксидной пленки, для чего ее следует очистить тонкой наждачной (шлифовальной) бумагой. Перед употреблением алюминиевый электрод рекомендуется поместить на 30—40 с в 15—20%-й раствор едкого натра и затем хорошо промыть теплой водой.

Выполнение определения

В колбу, содержащую фильтр с нерастворившимся остатком сульфидных соединений меди, приливают 20—30 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают ее на песчаной бане в вытяжном шкафу до выделения обильных паров серного ангидрида и получения прозрачного раствора. При неполном разложении остатка или наличии в растворе кусочков фильтра добавляют еще небольшое количество азотной кислоты и повторяют выпаривание. После охлаждения раствора до комнатной температуры к нему добавляют несколько миллилитров (не более пяти) воды и вновь упаривают раствор до начала выделения белых паров SO_3 . Охладив колбу с раствором, приливают к нему 80—100 мл воды, накрывают колбу часовым стеклом, нагревают раствор до кипения и осторожно кипятят при помешивании в течение 5—10 мин для растворения солей. При наличии нерастворимого остатка его отделяют фильтрованием (фильтр с белой лентой), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 200 мл.

Осадок на фильтре промывают несколько раз холодной водой, присоединяя промывные воды к фильтрату. После охлаждения колбы с раствором в нее доливают воду до метки и очень тщательно перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора пипеткой на 50 мл, переносят ее в стакан вместимостью 200 мл, прибавляют 1 г сернокислого гидразина, разбавляют раствор водой до 100 мл, нагревают до 60—70° С и погружают в раствор два короткозамкнутых электрода (алюминиевый анод и предварительно взвешенный на аналитических весах платиновый катод); при этом необходимо, чтобы некоторая часть платиновой сетки (верхняя кромка высотой 8—10 мм) выступала из раствора для последующей проверки полноты выделения меди. Проводят осаждение меди внутренним электролизом в течение 40 мин, поддерживая в течение всего процесса электролиза температуру 60—70° С. По истечении этого времени для проверки полноты осаждения меди приливают 5—10 мл горячей (60—70° С) воды и, спустя 10 мин, наблюдают, не появился ли красноватый налет меди на поверхности платиновой сетки (катода), которая теперь, после прибавления воды, оказалась погруженной в раствор. Если вновь погруженная поверхность катода осталась совершенно светлой, то электролиз заканчивают, в противном случае его продолжают еще 10—15 мин, после чего вновь приливают 5—10 мл воды и поступают как указано выше.

После окончания электролиза электроды извлекают из стакана, тут же ополаскивают их, не разъединяя, осторожным погружением последовательно в два стакана с простой и дистиллированной водой, затем освобождают платиновый катод из клеммы и погружают его в стакан со спиртом, а затем в стакан с этиловым эфиром. Высушивают катод с осадком меди в струе теплого воз-

духа (над горелкой с асбестовой сеткой), не допуская окисления (почернения) меди, охлаждают в течение 3—5 мин и взвешивают на тех же весах, на которых проводилось взвешивание пустого катода.

Суммарное содержание сульфидных соединений меди в руде (%) вычисляют по формуле

$$Cu_{\text{сульф}} = \frac{(Q_2 - Q_1) 100}{H/4},$$

где Q_2 — масса катода с осадком меди, г; Q_1 — масса пустого катода, г; H — навеска руды, г.

4. АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Полиметаллическими называют руды, содержащие минералы различных металлов, в основном свинца, цинка, кадмия, железа и благородных металлов (серебра и золота), а также меди и других металлов в небольших количествах. Кроме того, они содержат большое количество минералов, которые являются составной частью вмещающей породы, такие как силикаты, карбонаты, фториды и др. По сложности минералогического состава полиметаллические руды превосходят все другие полезные ископаемые.

В зависимости от содержания серы и кислорода различают три типа полиметаллических руд: *сульфидные* руды содержат основные металлы в виде сульфидных минералов (галенита PbS , пирита FeS_2 и др.); *окисленные* руды основные металлы содержат преимущественно в виде кислородсодержащих окисленных минералов [куприта Cu_2O , малахита $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, англезита $PbSO_4$, церуссита $PbCO_3$, цинкового шпата (смитсонита) $ZnCO_3$, магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ и др.]; *смешанные* руды состоят из смеси сульфидных и оксидных минералов.

Исключительное разнообразие состава полиметаллических руд делает невозможным проведение анализа по унифицированной схеме. Выбор метода анализа и способа разложения пробы всецело зависит от типа руды, от сочетания элементов и их количественного соотношения, а также от состава пустой (вмещающей) породы. Поэтому химическому анализу руды должен предшествовать качественный анализ с приближенной количественной оценкой содержания основных компонентов.

Универсальным методом разложения полиметаллических руд является обработка навески азотной кислотой или смесью ее с соляной кислотой (царской водкой). При этом как окисленные, так и сульфидные минералы переходят в растворимые соли за исключением сульфата свинца, образующегося в результате окисления сульфидной серы до сульфат-иона. Если сульфидные минералы не содержат меди (цинковая обманка, галенит и др.), то они разлагаются и одной соляной кислотой. Дальнейший анализ

разложенной навески часто требует удаления азотной кислоты, а иногда и соляной, что достигается обработкой раствора серной кислотой с последующим выпариванием. В результате такой обработки все имеющиеся в растворе соли перейдут в сульфаты. Введение серной кислоты достигает и другой цели — выделения свинца из раствора в форме малорастворимого сульфата. Для выделения других основных металлов руды (меди, цинка, железа) могут быть использованы варианты анализа, различающиеся как последовательностью, так и способом их выделения. Выбор же метода определения указанных компонентов зависит от их количества и от характера примесей.

Анализ проводится по схеме, показанной на рис. 16; такая схема обычно используется в повседневной работе обогатительных фабрик, занятых переработкой полиметаллических руд (на схеме *н. о.* — нерастворимый остаток).

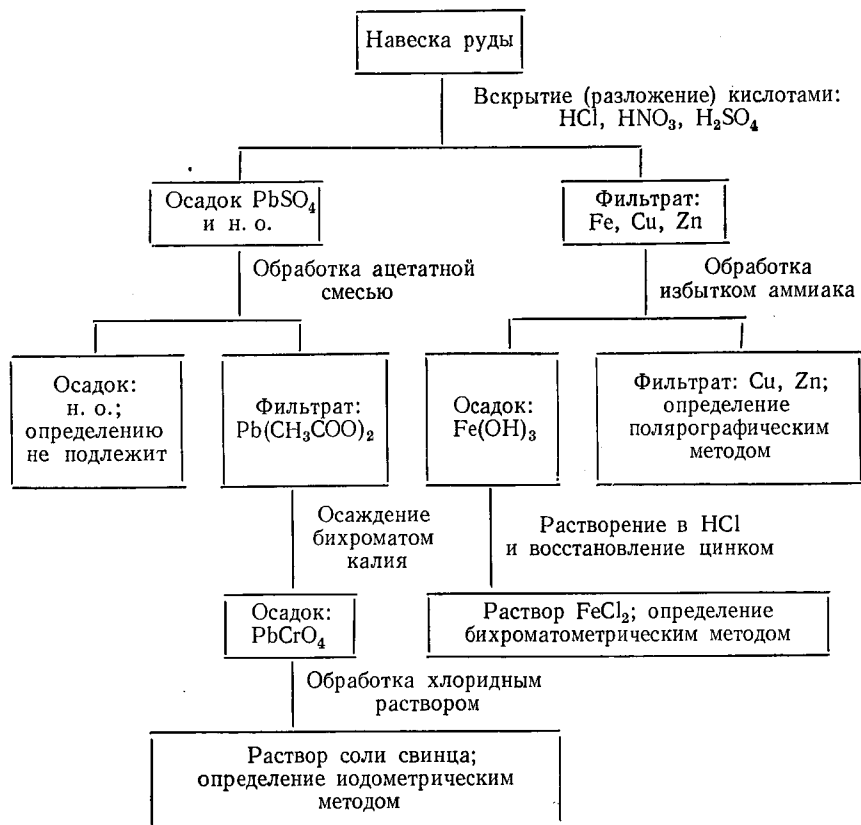
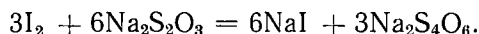
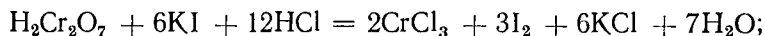
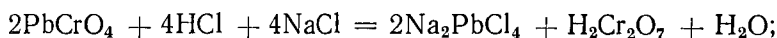
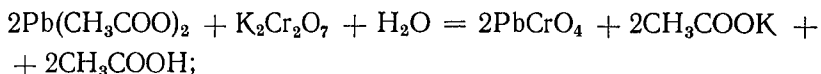
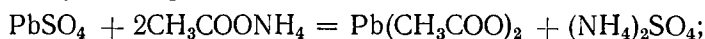


Рис. 16. Принципиальная схема анализа полиметаллической руды (определение свинца, железа, меди, цинка)

Разложение навески руды и определение содержания свинца иодометрическим методом

Сущность метода

При обработке навески руды смесью трех кислот (соляной, азотной, серной) свинец оказывается в осадке в виде малорастворимого сульфата. Вместе с ним в осадке будут находиться также компоненты руды, не разлагаемые кислотами (силикаты, кварц). Обработкой осадка уксуснокислым раствором ацетата аммония достигается растворение сульфата свинца и тем самым отделение его от остальной массы нерастворимого осадка. Определение свинца основано на последующем выделении его в форме хромата, растворении осадка хромата свинца и иодометрическом определении хромат-иона, связанного со свинцом. В основе метода лежат следующие реакции:



Иодометрический метод определения свинца является наиболее быстрым и поэтому наиболее распространен, он обеспечивает удовлетворительную точность, если содержание свинца составляет не менее 0,3—0,5%. При меньших его содержаниях следует предпочесть фотометрические методы определения. Гравиметрические методы определения свинца в практике применяются редко.

Необходимые реагенты

1. Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.
2. Аммоний сернокислый, 10%-ный раствор.
3. Аммоний уксуснокислый, 2%-ный раствор.
4. Аммоний уксуснокислый, 15%-ный раствор, подкисленный уксусной кислотой (30 мл 80%-ной уксусной кислоты на 1 л раствора).
5. Калий двухромовокислый (бихромат калия), насыщенный раствор: 120 г бихромата калия растворяют в 1 л горячей воды и фильтруют.
6. Калий иодистый, 20%-ный раствор.
7. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
8. Кислота серная (1 : 1).
9. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
10. Кислота уксусная (30 мл 80%-ной уксусной кислоты на 1 л раствора).
11. Крахмал, 1%-ный раствор.
12. Натрий сернистый (сульфид натрия), свежеприготовленный 5%-ный раствор.
13. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), титрованный раствор: 12,4 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды. Титр раствора по свинцу устанавливают по навеске чистого свинца или стандартного образца руды в условиях данного метода определения.

14. Промывная жидкость: 2 мл серной кислоты (1 : 1) на 100 мл воды.
15. Серебро азотнокислое, 0,25%-ный раствор.
16. Хлоридный раствор (смесь насыщенного раствора хлорида натрия с концентрированной соляной кислотой: к 1 л насыщенного раствора NaCl добавляют 150 мл дистиллированной воды и 100 мл концентрированной соляной кислоты).

Выполнение определения

Навеску руды в 1 г, взвешенную на часовом стекле на аналитических весах, переносят количественно (при помощи кисточки) в стакан вместимостью 250—300 мл, приливают 15 мл концентрированной соляной кислоты и слабо нагревают 5—10 мин на песчаной бане в вытяжном шкафу. Затем прибавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать до тех пор, пока нерастворимый остаток не станет белым или светло-серым. В случае надобности прибавляют еще небольшое количество азотной кислоты. Выпаривают кислоты при умеренном нагревании до объема 2—3 мл и охлаждают. Затем приливают 10 мл серной кислоты и выпаривают до выделения густых белых паров серного ангидрида (этим достигается полное удаление летучих соляной и азотной кислот, в растворе которых сульфат свинца сравнительно хорошо растворим).

После охлаждения приливают 10 мл серной кислоты, 80 мл воды и 10 мл раствора сульфата аммония (для коагуляции осадка), нагревают раствор при помешивании до растворения всех растворимых солей и оставляют стоять в холодном месте примерно 2 ч до осветления раствора. Затем раствор отделяют от осадка фильтрованием через плотный фильтр («синяя лента»), содержащий небольшое количество бумажной массы, и промывают осадок на фильтре несколько раз горячей промывной жидкостью. Полноту отмывания осадка от сульфатов железа, цинка и меди контролируют по иону трехвалентного железа (капля вытекающей промывной жидкости не должна давать красного окрашивания с каплей раствора роданида аммония). Фильтрование проводят в стакан вместимостью 250—300 мл.

Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 100 мл и сохраняют для дальнейших определений (см. рис. 16). Промытый осадок переносят вместе с фильтром в стакан, в котором проводилось разложение навески, приливают 50 мл 15%-го раствора уксуснокислого аммония, подкисленного уксусной кислотой, размельчают фильтр в хлопья стеклянной палочкой и нагревают раствор при частом перемешивании почти до кипения в течение 20—25 мин. По растворении сульфата свинца горячий раствор фильтруют в коническую колбу вместимостью 500 мл и промывают нерастворимый остаток горячим 2%-ным раствором уксуснокислого аммония до исчезновения реакции на свинец в промывных водах (проба с раствором сульфида натрия). Нерастворимый остаток отбрасывают, фильтрат и промывные воды упаривают до объема 150 мл, нагревают до кипения, прибавляют 10 мл насы-

щенного раствора бихромата калия и кипятят раствор около 10 мин, чтобы желтый осадок хромата свинца перешел в кристаллическую оранжево-красную модификацию того же состава (необходимость перевода в другую модификацию объясняется тем, что оранжево-красный осадок хромата свинца в отличие от желтого хорошо фильтруется, не проходит через поры фильтра и не удерживает осадителя).

После кипячения раствор с осадком оставляют стоять в течение 1 ч (не менее!). Затем осадок хромата свинца отфильтровывают на фильтр с синей (или белой) лентой и промывают путем декантации: слив сначала прозрачный раствор через фильтр, промывают осадок в колбе 2—3 раза уксуснокислым раствором, который применялся для растворения сульфата свинца, но разбавленным в 20 раз. Переносят осадок по возможности полностью на фильтр и продолжают промывание на последнем до тех пор, пока в промывных водах не будет больше следов бихромата калия (проба с раствором азотнокислого серебра; неполное удаление бихромат-иона приводит к завышенным результатам при определении содержания свинца). Следят за тем, чтобы фильтрат был совершенно прозрачным и чтобы перед каждым наполнением фильтра предыдущий раствор нацело с него сошел. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. После полного промывания осадка под воронку помещают коническую колбу, в которой проводилось осаждение хромата свинца; растворяют осадок на фильтре, наполняя последний 3—4 раза подогретым до 60°С хлоридным раствором и давая каждой порции его стечь нацело.

Общее количество использованного хлоридного раствора должно быть не менее 50 мл. Для облегчения растворения осадка его слегка взрыхляют стеклянной палочкой в то время, как он находится в контакте с растворителем. По растворении осадка фильтр промывают 2—3 раза горячей водой. При большом количестве хромата свинца после обработки хлоридным раствором на фильтре может остаться белый осадок хлорида свинца; если он совершенно не имеет желтого оттенка, то им пренебрегают. В противном случае еще раз наполняют воронку хлоридным раствором и промывают осадок водой. Промытый фильтр отбрасывают.

Полученный фильтрат охлаждают, прибавляют 10 мл раствора иодида калия (при недостаточном количестве хлоридного раствора иногда наблюдается помутнение раствора из-за частичного разрушения Na_2PbCl_4 и выпадения желтого осадка PbI_2 ; последний растворяют в небольшом количестве хлоридного раствора), выдерживают раствор 2—3 мин, накрыв колбу часовым стеклом, и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия. Последний прибавляют до тех пор, пока бурый цвет раствора не станет слабо-желтым. Затем приливают 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфатом до исчезновения синего цвета (до перехода его в бледно-зеленый обусловленный наличием

в растворе ионов трехвалентного хрома). При разбавлении титруемого раствора до 400—500 мл этот переход более отчетлив.

Содержание свинца в руде (%) вычисляют по формуле $Pb = (VT_{Pb} 100)/H$,

где V — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; T_{Pb} — титр раствора тиосульфата натрия по свинцу, г/мл; H — навеска руды, г.

Определение содержания железа бихроматометрическим методом

Сущность метода

Для отделения железа от меди и цинка раствор, содержащий сульфаты указанных элементов, обрабатывают избытком аммиака. При этом медь и цинк остаются в растворе в виде растворимых аммиачных комплексов, а железо образует осадок гидроксида, который растворяют в соляной кислоте и после восстановления железа до двухвалентного титруют его раствором бихромата калия.

Необходимые реагенты

1. См. с. 104, п. 3, 4, 7, 9, 11.
2. Аммиак, 25%-ный водный раствор.

Выполнение определения

Фильтрат с промывными водами, полученный после отделения сульфата свинца и нерастворимого остатка и упаренный до объема 100 мл (см. рис. 16), нагревают почти до кипения и приливают по каплям и при помешивании раствор аммиака до появления устойчивой мути, а затем еще 50 мл избытка этого раствора. Хорошо перемешав жидкость, дают ей отстояться в течение 5 мин, после чего фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 мл. Слив на фильтр жидкость с осадка, промывают его 5—6 раз путем декантации 2,5%-ным раствором аммиака. Затем большую часть осадка переносят на фильтр и промывают стенки стакана и осадок на фильтре несколько раз горячей водой. Колбу с фильтратом и промывными водами охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В полученном растворе проводят определение содержания меди и цинка полярографическим методом (см. рис. 16).

Под воронку с промытым осадком гидроксида железа подставляют мерную колбу вместимостью 100 мл (если количество осадка велико, то используют мерную колбу вместимостью 200 мл) и растворяют сначала остатки осадка в стакане, а затем осадок на фильтре в горячей соляной (1 : 1) кислоте (общий объем соляной кислоты должен быть не менее 50 мл), после чего промывают фильтр горячей водой до полного его обесцвечивания (исчезно-

вание желтой окраски хлорного железа). Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой на 25 мл отбирают аликвотную часть раствора и переносят ее в коническую колбу вместимостью 100—150 мл. Дальнейшее определение железа проводят по методике, описанной на с. 106. Из двух—трех сходящихся результатов титрования вычисляют среднее значение содержания железа в руде (%) по формуле

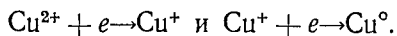
$$\text{Fe} = \frac{VT_{\text{Fe}}100}{H/4},$$

где V — объем раствора бихромата калия, пошедший на титрование (среднее значение из нескольких результатов титрования), мл; T_{Fe} — титр раствора бихромата калия по железу, г/мл; H — навеска руды, г (если раствор, полученный после растворения осадка гидроксида железа в соляной кислоте, находится в колбе вместимостью 200 мл, то величину навески руды надо поделить на восемь).

Определение содержания меди и цинка полярографическим методом

Сущность метода

При полярографировании раствора, содержащего ионы меди и цинка в присутствии солей аммония (~1 н.) и аммиака (~3 н.), электролитическое восстановление ионов меди происходит в две стадии:



В соответствии с этим на кривой зависимости силы тока от потенциала наблюдаются две полярографические волны при потенциалах от 0 до —0,3 В и от —0,3 до —0,6 В. Для определения концентрации меди используют вторую волну.

Ионы цинка восстанавливаются по реакции: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$ при потенциалах от —1,0 до —1,3 В.

Полярографический метод определения содержания меди и цинка является наиболее быстрым, так как в большинстве случаев не требует отделения их от сопутствующих элементов. Поэтому его следует предпочесть при массовых анализах руд, содержащих 0,01—6,0% меди и цинка. Определение этих элементов может быть выполнено также гравиметрическими, титриметрическими и фотометрическими методами, однако они сложны и длительны, так как часто требуют полного отделения меди и цинка от сопутствующих элементов.

1. Желатина, 1%-ный раствор.
2. Натрий сернистокислый (сульфит натрия), твердый.
3. Медь солянокислая, стандартный раствор: 1 г электролитной меди помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют при нагревании в 20—25 мл азотной кислоты (1 : 1). Раствор упаривают до 2—3 мл, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты и вновь упаривают до 2—3 мл. Упаривание повторяют еще два раза, добавляя каждый раз по 10 мл концентрированной соляной кислоты. Затем колбу с остатком охлаждают, прибавляют 150 мл концентрированной соляной кислоты, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,001 г меди.
4. Цинк солянокислый, стандартный раствор: 1 г металлического цинка растворяют в концентрированной соляной кислоте, приливая ее порциями по 10—20 мл до полного растворения навески. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 40 мл концентрированной соляной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,001 г цинка.

Примечание. При необходимости получения более разбавленных растворов солей меди и цинка соответствующие стандартные растворы разбавляют водой в 10 раз.

Выполнение определения

Часть фильтрата от осадка гидроксида железа, содержащегося в мерной колбе вместимостью 250 мл, переносят в сухой стакан вместимостью 50 мл (примерно треть стакана), добавляя 3 капли раствора желатины, лопаточку сульфита натрия (соответственно для подавления максимумов на полярограмме и для восстановления растворенного кислорода воздуха), перемешивают раствор, переносят его в электролизер и проводят полярографирование.

Содержание меди и цинка (%) рассчитывают по формулам

$$Cu = \frac{C_{Cu} \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 1000}; \quad Zn = \frac{C_{Zn} \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 1000},$$

где C_{Cu} и C_{Zn} — концентрации меди и цинка в растворе, г/л (эти концентрации находят по высотам полярографических волн h_{Cu} и h_{Zn} , пользуясь калибровочными графиками, построенными на основании полярографирования в идентичных условиях стандартных растворов солей меди и цинка); H — навеска руды, г.

ГЛАВА IX

АНАЛИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Шлаки представляют собой побочный продукт металлургического производства, образующийся на поверхности жидкого металла в процессе ведения плавки. Различают шлаки доменные, бессемеровские, мартеновские и электропечные (при выплавке цветных металлов в зависимости от выплавляемого металла различают

шлаки свинцовой, медной, никелевой плавки). В процессе плавки в шлак могут переходить из металла и загрязнений шихты алюминий, кальций, хром, железо, магний, марганец, фосфор, сера, кремний, титан, ванадий, калий, натрий, фтор, углерод и др. Сера в шлаке находится в виде сульфидов (FeS , MnS , CaS , MgS и др.), фтор — в виде фторида кальция (CaF_2), углерод — в виде карбида кальция, а также в свободном состоянии, металлы и фосфор — в основном в виде оксидов. Последние по своему физико-химическому влиянию на процесс плавки могут быть отнесены к трем группам:

1. Основные: CaO , MgO , FeO , MnO , Na_2O , K_2O .
2. Кислотные: SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5
3. Амфотерные: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 .

Процесс шлакообразования можно рассматривать как ряд протекающих реакций между кислотными и основными оксидами, приводящих к образованию соответствующих солей, в основном силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Преобладание в шлаке кислотных оксидов делает его „кислым“, преобладание же основных оксидов — «основным». В большой степени на технологические свойства шлака влияют (наряду с другими компонентами) оксид кальция и диоксид кремния. В связи с этим важной характеристикой шлаков является их «основность» («модуль основности»), которая выражается величиной отношения процентного содержания (или молярных долей) оксида кальция к процентному содержанию диоксида кремния:

Основность = CaO/SiO_2 .

Основные шлаки характеризуются отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$, кислые — $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$. Доменные и электропечные шлаки большей частью являются основными, бессемеровские — кислыми, а мартеновские имеют смешанный характер.

Химический состав шлака и его физические свойства (температура, вязкость, шлаковый режим) являются определяющим фактором плавки, от которого зависит качество металла. Поэтому систематическое наблюдение (контроль) за химическим составом шлака, без знания которого невозможно регулирование требуемого технологическими условиями режима ведения плавки, является необходимым.

При анализе шлаков определяют обычно несколько основных компонентов, содержание которых существенно для контроля металлургического производства (диоксид кремния SiO_2 , оксид кальция CaO , оксид алюминия Al_2O_3 , оксид железа FeO , оксид марганца MnO , оксид магния MgO , оксид фосфора P_2O_5 , сера). К полному анализу прибегают редко.

Для переведения шлака в раствор используют как «мокрый», так и «сухой» способы разложения. Основные шлаки, содержащие много оксида кальция и мало кремнезема, разлагаются при нагревании с горячей соляной кислотой или же при выпаривании с хлор-

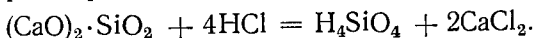
ной кислотой. Кислые шлаки с высоким содержанием кремнекислоты растворяются в кислотах с трудом, а иногда и совсем не растворяются; для переведения их в раствор требуется сплавление с углекислым натрием с последующим выщелачиванием водой и соляной кислотой.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода

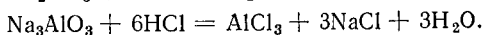
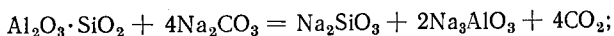
Диоксид кремния содержится в шлаке в форме различных силикатов [например, $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и др.] и частично в виде свободного диоксида SiO_2 .

Определение диоксида кремния основано на выделении его в виде труднорастворимого осадка кремниевой кислоты (H_2SiO_3) с последующим прокаливанием и взвешиванием в виде SiO_2 . Если шлак является основным, то кремниевую кислоту выделяют растворением навески шлака в соляной кислоте:



Примечание. Если шлак содержит соединения фтора, например, CaF_2 , то перед растворением навески шлака либо плава его с углекислым натрием в соляной кислоте необходимо прибавить раствор борной кислоты (или ее соли) для связывания ионов фтора в прочный анион $(\text{BF}_4)^-$. Этим предупреждается потеря некоторой части кремниевой кислоты в виде легколетучего фтористого кремния SiF_4 , что имело бы место в процессе последующего нагревания солянокислого раствора шлака: $\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Если же шлак кислый, то его сплавляют или спекают с углекислым натрием; при этом происходит разложение содержащихся в шлаке силикатов с образованием растворимого в воде кремнекислого натрия. При последующей обработке раствора соляной кислотой (см. «Примечание») происходит выделение осадка кремниевой кислоты:



Полученный тем или иным способом солянокислый раствор выпаривают (обычно 2—3 раза) досуха и затем выдерживают при повышенной температуре (120—130° С). При этом кремниевая кислота H_4SiO_4 , большая часть которой находилась в растворе в коллоидальном состоянии (силиказоль) или частично выпала уже в осадок (силикагель), теряет значительную часть удерживаемой ее молекулами воды и переходит, в результате такого обезвоживания, в практически нерастворимую форму H_2SiO_3 , лучше фильтрующуюся и легче поддающуюся промыванию. Полученный сухой остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, прибавляют раствор желатины (для коагуляции осадка) и кипятят.

Выпавший осадок кремниевой кислоты отфильтровывают, промывают, прокаливают при 1000—1100° С для полного удаления воды ($\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и взвешивают осадок диоксида кремния, находя, таким путем, его содержание в анализируемом шлаке.

Необходимые реагенты

1. Аммоний роданистый, 3%-ный раствор.
2. Желатина пищевая, свежеприготовленный 1%-ный раствор.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
5. Натрий углекислый, безводный, твердый.
6. Пероксид водорода, 10%-ный раствор.

Выполнение определения

а) Навеску 0,2000 г мелкоизмельченной средней пробы основного шлака помещают в стакан вместимостью 100—150 мл, смачивают 5 мл воды и, при образовании комочков шлака тут же осторожно размешивают их стеклянной палочкой. Затем приливают 10 мл соляной кислоты (1 : 1), вновь размешивают содержимое стакана стеклянной палочкой во избежание прилипания шлака ко дну стакана и, покрыв его часовым стеклом, умеренно нагревают на песчаной бане до полного растворения шлака. Кремниевая кислота при этом оказывается в растворе в виде хлопьевидного осадка H_4SiO_4 (силикагель). К полученному горячему раствору приливают 2—3 мл концентрированной азотной кислоты или 2—3 мл раствора пероксида водорода и продолжают нагревать на песчаной бане.

б) Если шлак является кислым, то указанную навеску его тщательно смешивают с 1,5—2 г безводного углекислого натрия и сплавляют в покрытом крышкой платиновом тигле при температуре 800—850° С, в течение 30—40 мин. Сплавление можно считать законченным, если содержимое тигля станет жидкоподвижным и однородным (при этом прекращается выделение пузырьков углекислого газа). Полученный плав после охлаждения выщелачивают 40—50 мл горячей воды (обмывая ею стенки и крышку тигля) в стакан вместимостью 150—200 мл. Покрыв стакан часовым стеклом, приливают через носик стакана небольшими порциями (по 1,5—2 мл) разбавленную (1 : 1) соляную кислоту до полного растворения плава (до прекращения выделения пузырьков углекислоты). Сверх этого приливают еще 5—7 мл соляной кислоты.

Полученный тем или другим способом солянокислый раствор шлака выпаривают (сняв часовое стекло) на песчаной бане досуха (сухой остаток на дне стакана не должен иметь желтой окраски и издавать запаха соляной кислоты). Осторожно растирают сухой остаток стеклянной палочкой (по возможности не касаясь ею самого дна стакана), приливают 5 мл (в случае сплавления навески шлака с углекислым натрием приливают 10 мл) концентрирован-

ной соляной кислоты и вторично выпаривают досуха. Стакан покрывают часовым стеклом и выдерживают сухой остаток на песчаной бане при температуре 120—130° С в течение 30—40 мин (в случае сплавления навески с углекислым натрием выдерживают около 1 ч) для окончательного перевода кремнекислоты H_4SiO_4 (силикагель) в нерастворимую форму — H_2SiO_3 . После охлаждения к сухому остатку приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты, покрывают стакан часовым стеклом и дают постоять при комнатной температуре в течение 4—6 мин. После этого приливают 50 мл горячей водой, 5—8 мл раствора желатины, размешивают стеклянной палочкой и нагревают в течение 5—8 мин при умеренном кипении (при этом происходит растворение образовавшихся хлоридов кальция, железа, алюминия и др. элементов). Прекратив нагревание, дают осадку отстояться и тут же, не взмучивая его, отфильтровывают через беззольный фильтр («белая лента») в коническую колбу вместимостью 450—500 мл. После отфильтровывания всего раствора наливают в стакан из промывалки 3—5 мл горячей разбавленной (1 : 10) соляной кислоты, обмывая ею стенки стакана, хорошо перемешивают осадок, дают ему немного отстояться и отфильтровывают раствор через тот же фильтр. Промывание осадка кремниевой кислоты в стакане повторяют еще два раза. Затем приливают из промывалки еще 3—5 мл той же разбавленной соляной кислоты (одновременно обмывая ею стенки стакана), взмучивают осадок стеклянной палочкой и тут же сливают на фильтр. Повторяют эту операцию до тех пор, пока весь осадок кремниевой кислоты не будет перенесен из стакана на фильтр.

В случае, если частички осадка плотно пристали ко дну или стенкам стакана, их снимают небольшими кусочками беззольного фильтра (при помощи стеклянной палочки) и присоединяют к осадку в воронке. После этого осадок и сам фильтр промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой (1 : 10) до удаления из осадка всех солей, в чем убеждаются по отсутствию в стекающей промывной жидкости ионов трехвалентного железа (реакция с раствором роданистого аммония). В заключение осадок и фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат с промывными водами сохраняют для последующего определения в нем оксида кальция (см. ниже).

Промытый осадок кремниевой кислоты вместе с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно высушивают в сушильном шкафу или на асбестированной сетке над горелкой, затем помещают в электрическую муфельную печь, изоляют фильтр, прокаливают тигель с осадком при 1000—1100° С в течение 25—30 мин (до постоянной массы) и находят массу полученного осадка диоксида кремния (%):

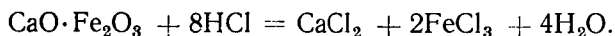
$$\text{SiO}_2 = \frac{(Q_2 - Q_1) 100}{H},$$

где Q_2 — масса тигля с осадком двуокиси кремния, г; Q_1 — масса пустого тигля, г; H — навеска шлака, г.

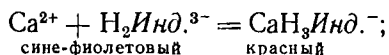
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода

Кальций содержится в металлургических шлаках в форме различных химических соединений (силикатов, фосфатов и др. соединений, например $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CaS , CaC_2 , CaF_2 , а также, частично, в виде свободного оксида кальция). При растворении навески шлака в соляной кислоте (или при сплавлении навески кислого шлака с углекислым натрием и последующем растворении полученного плава в соляной кислоте) все указанные соединения кальция образуют соль хлористого кальция, например:



Метод основан на образовании ионами кальция с комплексным III более прочного комплекса ($K_{\text{нест}} = 2,57 \cdot 10^{-11}$), чем с мурексидом ($K_{\text{нест}} \approx 10^{-4}$), используемым в качестве металлиндикатора. При титровании раствором комплексона III окрашенного в красный цвет исследуемого раствора, содержащего мурексидный комплекс кальция, происходит разрушение последнего и в точке эквивалентности, когда все катионы кальция будут связаны комплексом, красный цвет титруемого раствора резко переходит в сине-фиолетовый цвет свободного аниона мурексида, что может быть представлено следующей схемой:
до наступления эквивалентной точки



в момент наступления эквивалентной точки



где $\text{H}_2\text{Инд.}^{3-}$ — анион индикатора мурексида при соответствующем значении pH раствора (>11); H_2K^{2-} — анион комплексона.

Ионы водорода, выделяющиеся в процессе титрования, необходимо нейтрализовывать раствором щелочи или аммонийной буферной смесью.

Комплексонометрическое определение оксида кальция в шлаке проводится после отделения железа, марганца, алюминия и некоторых других элементов в виде гидратов осаждением их аммиаком при одновременном окислении марганца персульфатом аммония, что приводит к более полному его выпадению в осадок.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный раствор, не содержащий углекислых солей.
2. Аммоний надсерноокислый (персульфат), свежеприготовленный 10%-ный раствор.
3. Комплексон III, титрованный раствор: для приготовления 1 л 0,05 М раствора 18,6130 г х. ч. соли, высушенной при 50° С, растворяют в 250—300 мл воды при умеренном нагревании. По охлаждении переливают в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают; 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 0,002804 г оксида кальция (T_{CaO}).
4. Мурексид, индикатор: 0,25 г мурексида тонко истирают в ступке с 25 г хлористого натрия. Для каждого титрования берут около 30—50 мг этой смеси.
5. Натр едкий, не содержащий углекислых солей, свежеприготовленный 20%-ный раствор.

Выполнение определения

Фильтрат от осадка кремниевой кислоты нагревают до 50—60°С, осторожно приливают к нему раствор аммиака до выпадения осадка гидратов (железа, алюминия, марганца и др.) и еще некоторый избыток (3—5 мл) аммиака до заметного запаха. К горячему раствору с осадком затем приливают 5—8 мл раствора персульфата аммония и умеренно кипятят в течение 8—10 мин для достижения практически полного выделения в осадок марганца (в виде гидрата диоксида $MnO(OH)_2$). Охладив раствор с осадком до комнатной температуры (в струе водопроводной воды, накрыв предварительно колбу часовым стеклом), раствор вместе с осадком переливают через воронку в мерную колбу вместимостью 250 мл и 3—4 раза ополаскивают коническую колбу холодной водой, присоединяя ее к содержимому мерной колбы. После этого к раствору в мерной колбе приливают 2—3 мл раствора аммиака, разбавляют холодной водой до метки и хорошо перемешивают. Дав отстояться осадку гидратов, сливают через сухой фильтр, помещенный в сухую воронку, около 150 мл раствора, давая ему стекать в сухую коническую колбу (или стакан) вместимостью 200—250 мл (первые порции фильтрата, если они оказываются мутными, следует перефильтровать). Отбирают пипеткой 25 мл полученного фильтрата и переносят его в коническую колбу вместимостью 250 мл.

К взятой аликвотной части раствора приливают 10 мл раствора едкого натра, 60 мл воды и хорошо перемешивают (путем взбалтывания). После этого тут же прибавляют около 0,05 г (на кончике небольшого шпателя) смеси мурексида с хлористым натрием и вновь перемешивают раствор до полного ее растворения. При этом раствор окрашивается в красный цвет. Подготовленный описанным способом раствор тут же титруют раствором комплексона III (из бюретки емкостью 10 мл) до момента отчетливого перехода красного цвета раствора в сине-фиолетовый. Титрование следует проводить по возможности быстрее, чтобы предупредить образование осадка углекислого кальция в результате поглощения раствором углекислоты воздуха (что привело бы к получению заниженных результатов).

Содержание оксида кальция (%) вычисляют по формуле

$$\text{CaO} = \frac{VT_{\text{CaO}} \cdot 100}{H/10},$$

где V — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование (среднее значение из нескольких титрований), мл; T_{CaO} — титр раствора комплексона III по оксиду кальция, г/мл; H — навеска шлака, г.

ГЛАВА X

АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВАХ

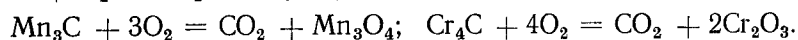
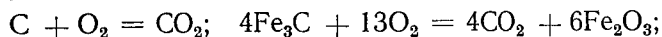
Углерод является одним из наиболее важных компонентов сплавов на основе железа (чугунов, сталей, ферросплавов), он определяет многие их физические и механические свойства. Содержание углерода в указанных материалах может колебаться от нескольких десятых долей процента (большинство марок стали) до нескольких процентов (углеродистые ферромарганец и феррохром, переплавные и литейные чугуны). Поэтому систематический и тщательный контроль химическими лабораториями металлургических заводов содержания углерода как в процессе самой плавки металла, так и при его выпуске необходим.

Углерод в чугунах и сталях может находиться, в основном, в двух разновидностях: свободный углерод в чугунах в виде графита и связанный углерод в чугунах и сталях в виде карбидов железа и легирующих элементов (Fe_3C , Mn_3C , Cr_3C_2 , Cr_5C_2 , WC , W_2C , Mo_2C , MoC , VC , V_4C_3 , NbC , TiC и др.). Обычно ограничиваются определением общего содержания углерода независимо от того, в каком виде находится он в анализируемых сплавах. Существуют, однако, методы и для непосредственного определения свободного углерода, находящегося в чугуне в виде графита.

Углерод, находящийся в свободном состоянии, 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. Если карбид марганца (Mn_3C) растворяется даже в разбавленных кислотах, то для растворения карбидов железа (Fe_3C) и большинства карбидов легирующих элементов требуется обработка окисляющими кислотами (азотная, хлорная) при нагревании.

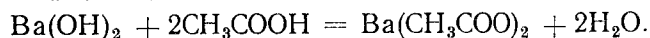
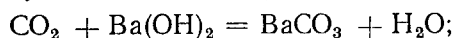
Большинство общепринятых методов определения углерода основано на сжигании навески материала в токе кислорода при

температуре 1100—1400° С. При этом как свободный, так и связанный углерод окисляется (сгорает) до диоксида углерода по реакциям:



Для измерения выделившегося в результате сжигания углекислого газа пользуются различными методами, из которых наиболее распространенным является абсорбционно-газообъемный (волюмометрический), основанный на измерении объема диоксида углерода. Этот метод позволяет определять углерод при содержании его в образце от 0 до 4,5%. Для определения содержания углерода от 0,2% и выше применяется гравиметрический метод, сущность которого состоит в том, что углекислый газ после выхода из печи поглощается сухими поглотителями — аскаритом (асбестом, пропитанным едким натром) или мелкими кусочками едкой щелочи, которыми наполняют стеклянные трубки: $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Взвешивая трубки с поглотителями до и после сжигания навески, вычисляют содержание углерода. Так как метод довольно продолжительный, он не применяется для рядовых анализов, но является весьма надежным при выполнении особо точных анализов.

При титриметрическом баритовом методе выходящий из печи углекислый газ количественно поглощается отмеренным объемом титрованного раствора едкого бария, избыток которого оттитровывают раствором уксусной (янтарной, соляной) кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина:



Метод применяют для определения содержания углерода в пределах от сотых до десятых долей процента (0,01—0,2%), он обладает повышенной точностью ($\pm 0,002 \div 0,003\%$) и поэтому может служить в качестве маркировочного, а также контрольного (арбитражного) метода. Определение длится 10—15 мин в зависимости от химического состава образца.

При анализе сталей, ферросплавов и других материалов, содержащих углерода не более 0,2%, хорошо зарекомендовал себя и потенциометрический метод.

Для понижения температуры плавления анализируемой пробы к навеске перед ее сжиганием прибавляют так называемые плавни (флюсы, добавки) — чаще всего некоторые чистые металлы (медь, олово, свинец, железо и др.) или их оксиды (оксид меди, диоксид свинца, пятиоксид ванадия и др.). Эти плавни предварительно прокаливают в муфельной печи при 800° С в течение 3—4 ч. Любой пламень должен быть проверен на содержание в нем углерода (контрольный опыт).

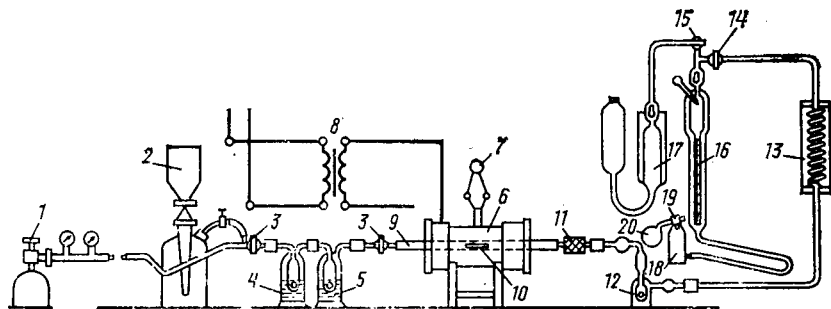
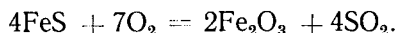
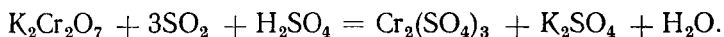


Рис. 17. Установка для определения содержания углерода абсорбционно-газо-объемным методом

При сжигании навески образца одновременно с углеродом окисляется также и содержащаяся в нем связанная сера (сульфиды железа, марганца и др.) до диоксида серы, например:



Поскольку диоксид серы также поглощается едкой щелочью, результаты определения содержания углерода окажутся неправильными. Поэтому диоксид серы предварительно отделяют, поглощая (окисляя) его в сосуде (газовой промывалке 12 рис. 17), содержащем раствор бихромата калия в серной кислоте:



Кислород, в атмосфере которого производят сжигание навески сплава, должен быть тщательно очищен от следов углекислоты, для чего его предварительно пропускают через раствор едкой щелочи.

Абсорбционно-газообъемный метод

Сущность метода

Сущность метода состоит в том, что после сжигания навески образца в токе (атмосфере) кислорода в электрической трубчатой печи при 1280—1380°С измеренный в газовой бюретке (эвдиометре) объем газовой смеси ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) поступает из нее в поглотитель с раствором едкого кали (натра), в котором происходит количественное поглощение углекислого газа:

$$2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Весь оставшийся при этом кислород (совершенно не поглощаемый едкой щелочью) переводят обратно в газоизмерительную бюретку и вновь измеряют объем газа. Разность объема газа до поглощения и после него, измеренная по шкале газоизмерительной бюретки, показывает процентное содержание углерода.

Шкала градуирована для нормальных условий (атмосферное давление и температура), поэтому в результате анализа необходимо вносить поправку на температуру и давление в условиях проведения определения, пользуясь для этого соответствующими таблицами поправок.

Абсорбционно-газообъемный метод по продолжительности определения содержания углерода (4—6 мин) является ускоренным («экспрессным»), а по точности получаемых результатов удовлетворяет также требованиям маркировочных анализов.

Установка для определения содержания углерода указанным методом приведена на рис. 17.

Приборы и их назначение

1. Баллон с кислородом, снабженный редукционным вентилем.
2. Аспиратор или газометр (в качестве буфера).
3. Двухходовые краны.
4. Промывная склянка, содержащая 4%-ный раствор перманганата калия в 40%-ном растворе едкого кали (для поглощения углекислоты).
5. Промывная склянка с концентрированной серной кислотой (для поглощения паров воды).
6. Трубчатая горизонтальная электрическая печь, обеспечивающая нагрев до температуры не ниже 1250° С.
7. Термопара с терморегулятором или гальванометром для контроля температуры печи.
8. Трансформатор для регулирования напряжения.
9. Фарфоровые неглазурованные трубки для электропечи.
10. Фарфоровые лодочки.
11. Шаровидный сосуд (или U-образная трубка) со стеклянной ватой для удержания твердых оксидов, уносимых из печи током кислорода.
12. Промывная склянка для поглощения сернистого газа, содержащая 15%-ный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте.
13. Змеевиковый холодильник для охлаждения газовой смеси ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$), поступающей из печи.
14. Трехходовой кран, соединяющий змеевиковый холодильник с газоизмерительной бюреткой (эвдиометром) и атмосферой.
15. Двухходовой кран, соединяющий газоизмерительную бюретку с сосудом для поглощения газа.
16. Газоизмерительная бюретка (эвдиометр) с двойными стенками, пространство между которыми заполняется водой для устранения влияния окружающей среды на температуру газа в бюретке. В верхней расширенной части бюретки укреплен термометр для измерения температуры газов; здесь же находится пустотелый поплавок, который при заполнении бюретки жидкостью поднимается и запирает верхнее отверстие. К узкой части бюретки прикреплена подвижная шкала для определения изменения объема газов, соответствующего содержанию углерода в 1 г навески.
17. Сосуд для поглощения углекислого газа, наполненный раствором едкого кали (500 г КОН в 1 л воды) и снабженный затворным стеклянным поплавком (раствор необходимо менять не реже, чем через каждую тысячу определений).
18. Уравнительная склянка, содержащая 25%-ный раствор хлористого натрия, к которому прибавлено 5—6 капель концентрированной серной кислоты и несколько капель 0,1%-го раствора метилового оранжевого; последний прибавляют для контролирования среды жидкости: если бы в нее попала щелочь из поглотительного сосуда 17, то это было бы сразу обнаружено по изменению цвета раствора из розового в желтый.
19. Трехходовой кран.
20. Резиновый баллон для перекачивания газовой смеси из бюретки в поглотитель.

Подготовка установки к проведению анализа

Заполняют раствором хлористого натрия газоизмерительную бюретку 16, соединенную посредством толстостенной резиновой трубки с уравнительной склянкой 18, наполненной на $\frac{3}{4}$ раствором хлористого натрия, для чего кран 14, соединяющий змеевиковый холодильник 13 с газоизмерительной бюреткой 16, поворачивают так, чтобы бюретка сообщалась с воздухом. Кран 15, соединяющий бюретку 16 с поглотительным сосудом 17, поворачивают так, чтобы бюретка была закрыта. Уравнительную склянку 18 поднимают вверх и тем самым вытесняют воздух из бюретки и заполняют последнюю до полного поднятия поплавка (не оставляя пузырьков воздуха). После этого, повернув кран 14, разобщают бюретку с змеевиковым холодильником и атмосферой. Уравнительную склянку 18 опускают и помещают на свое место. Поглотительный сосуд 17 заполняют раствором едкого кали. Для этого раствор едкого кали наливают в открытое колено больше, чем на $\frac{3}{4}$ объема. Повернув кран 15, соединяют поглотительный сосуд 17 с бюреткой 16, в результате чего жидкость в бюретке начнет опускаться, создавая разрежение, и затягивать раствор в поглотительном сосуде до полного поднятия стеклянных поплавков. После этого закрывают кран 15. Для вытеснения воздуха из бюретки поворотом крана 14 соединяют ее с атмосферой, поднимают уравнительную склянку 18 до полного заполнения бюретки раствором и закрывают кран 14, разобщая ее с атмосферой и змеевиковым холодильником. Перед началом работы проверяют все соединения и краны установки на герметичность. Аппарат герметичен, если сосуд для поглощения 17 остается заполненным щелочью в течение 10—15 мин, а уровень жидкости в газоизмерительной бюретке 16 при закрытом кране 15 остается без изменения при любом положении уравнительной склянки 18. Если уровни растворов опускаются, то аппарат не герметичен; в этом случае его следует разобрать, тщательно протереть все краны тканью, смазать вазелином и повторить проверку. Убедившись в полной герметичности установки и нагреве печи до требуемой температуры, приступают к проведению анализа.

Выполнение определения

Перед началом сжигания каждой навески пробы печь соединяют с атмосферой через кран 14 и, открыв краны 3, соединяющие печь с системой для очистки кислорода, пропускают кислород в течение 1—2 мин, после чего закрывают краны 3 и 14.

Навеску в 1 г стали или чугуна, взятую в виде стружки, помещают в фарфоровую лодочку и прибавляют равномерным слоем 0,5—1 г одного из плавней. Лодочку крючком двигают по направлению движения кислорода в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки, которую тотчас же закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, соединяющая фарфо-

ровую (сжигательную) трубку с баллоном для кислорода 1 и с газопромывными склянками 4 и 5. Через одну минуту (время, необходимое для разогревания лодочки с навеской до температуры печи) открывают краны 3 и пропускают ток кислорода со скоростью 4—5 пузырьков в секунду. Навеску сжигают под небольшим давлением при закрытом в течение 5—8 с кране 14 (чтобы ускорить сжигание навески). Затем ставят кран 14 в положение, при котором газовая смесь поступает в газоизмерительную бюретку 16, и продолжают подачу кислорода с таким расчетом, чтобы уровень опускающейся в бюретке жидкости достиг нулевого деления шкалы за 3—4 мин после начала поступления газовой смеси в газоизмерительную бюретку. Тут же прекращают поступление кислорода в бюретку, для чего кран 14 ставят в положение, при котором кислород из печи будет поступать не в бюретку, а в атмосферу. После этого выключают ток кислорода, для чего закрывают редукционный вентиль или кран 3, находящийся перед печью; разъединяют пробку с трубкой, извлекают лодочку и после некоторого охлаждения рассматривают ее содержимое. Если навеска сгорела не полностью (на стенках лодочки имеется коричневый налет), следует взять новую навеску и повторить сжигание.

При правильном выполнении описанного процесса углекислый газ, образовавшийся в результате сжигания углерода, будет содержаться в бюретке. Перемещая уравнительную склянку 18 (при соответствующем положении крана 19) вдоль бюретки, находят положение, при котором уровни жидкости в бюретке и уравнительной склянке окажутся на одной высоте. На этом же уровне устанавливают нулевое деление подвижной шкалы. При замере уровня жидкости в бюретке необходимо выждать 15—20 с, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, по возможности полностью стекла. Далее приступают к поглощению углекислого газа. Для этого газовую смесь ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) из бюретки 16 переводят при помощи крана 15 в поглотитель 17, нагнетая воздух в уравнительную склянку 18 резиновым баллоном 20 (при соответствующем положении крана 19) и следя за тем, чтобы в бюретке не оставалось пузырьков газа (уровень жидкости в бюретке должен достигнуть выходного отверстия, закрыв его поплавками). Из поглотителя 17 остаток газа снова перекачивают в бюретку 16. Для полноты поглощения углекислого газа эту операцию производят дважды. Затем устанавливают кран 15 в положение полного разъединения с поглотителем и измеряют, как и в первый раз, объем газа в бюретке, записывая показание шкалы. Разность между показаниями шкалы второго и первого (исходного) замеров соответствует объему поглощенного углекислого газа, выраженного непосредственно в процентах углерода. Замеряют также температуру газа в бюретке и атмосферное давление и находят по таблицам поправочный коэффициент на температуру и давление, при которых проводилось данное определение углерода,

чтобы показания шкалы бюретки были приведены к нормальным условиям.

Содержание углерода (%) вычисляют по формуле

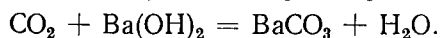
$$C = \frac{(A - m) K}{H},$$

где A — показание шкалы бюретки в виде разности двух замеров; m — показание шкалы бюретки, соответствующее процентному содержанию углерода в контрольном опыте; K — коэффициент (поправка) на температуру и давление; H — навеска пробы, г.

Потенциометрический метод

Сущность метода

Метод основан на сжигании навески в токе кислорода в присутствии плавня при температуре $1350-1380^{\circ}\text{C}$ с последующим поглощением образующегося углекислого газа слабощелочным раствором электролита, в который перед сжиганием навески образца вводят титрованный раствор едкого бария:



Конец реакции, т. е. полное поглощение углекислоты, фиксируется потенциометрическим титрованием. Для этого в электролит перед проведением определения погружают платиновый (индикаторный) и каломельный (стандартный) полуэлементы и отмечают значение pH раствора (начальное положение стрелки гальванометра). Углекислый газ, поглощаясь электролитом, из-

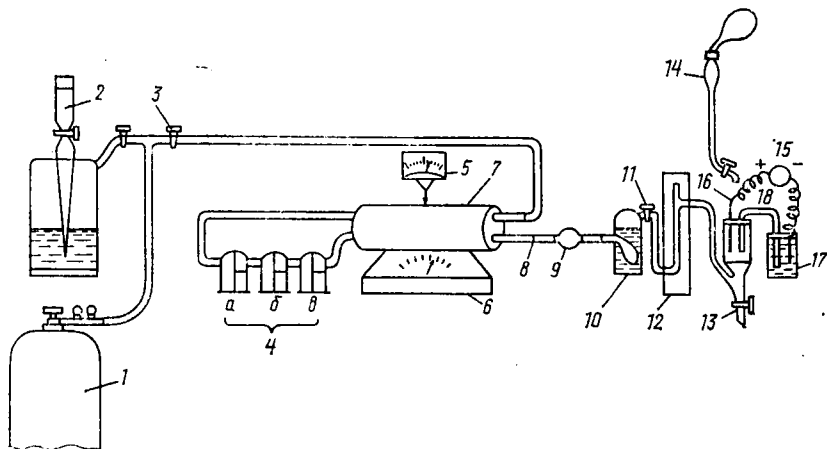


Рис. 18. Установка для определения содержания углерода потенциометрическим методом

меняет рН раствора и тем самым потенциал Pt-электрода (отклонение стрелки гальванометра от начального положения). Приливанием из бюретки титрованного раствора едкого бария устанавливают первоначальное значение. рН раствора (возвращение стрелки гальванометра в исходное положение).

Установка для определения содержания углерода потенциометрическим методом приведена на рис. 18.

Приборы и их назначение

1. Баллон с кислородом, снабженный редукционным вентилем.
2. Газометр или аспиратор, служащий в качестве буфера.
3. Двухходовой кран, служащий для пуска кислорода в печь.
4. Промывные склянки для очистки кислорода, содержащие а) раствор перманганата калия (40 г/л) в растворе едкого кали (300 г/л) (для поглощения углекислоты), б) раствор едкого бария (50 г/л) и в) концентрированную серную кислоту.
5. Термопара с терморегулятором или милливольтметром для контроля температуры печи.
6. Трансформатор для регулирования напряжения.
7. Горизонтальная двухтрубчатая печь, обеспечивающая нагревание до 1400° С.
8. Фарфоровые трубки для электропечи с подогнанными резиновыми пробками, в отверстие которых вставлены латунные (или стеклянные) трубки.
9. Шарикообразная трубка, заполненная ватой для задержания твердых частиц продуктов сгорания.
10. Промывная склянка для поглощения сернистого газа, содержащая 15%-й раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте.
11. Двухходовой кран.
12. Реометр сухой для определения объемной скорости прохождения газов (от 0 до 2 л/мин).
13. Сосуд для титрования (поглотитель), изготовленный из воронки Шотта с впаянной пористой пластинкой № 1 или № 2.
14. Микробюретка вместимостью 5 мл.
15. Милливольтамперметр типа МПП-254 или милливольтмикроамперметр типа М-95.
16. Электрод платиновый в виде спирали.
17. Каломельный электрод.
18. Электролитический мостик, заполненный раствором агар-агара (3 г агар-агара кипятят со 100 мл воды, после растворения прибавляют 10 г хлористого бария и полученным раствором заполняют стеклянную Г-образную трубку, один из концов которой во время перерывов в работе опускают в пробирку с насыщенным раствором хлористого калия).

Подготовка установки к проведению анализа

В сосуд для титрования 13 опускают электроды 16 и 17 и заливают раствор электролита таким образом, чтобы уровень жидкости был выше верхней части Pt-электрода на 5—6 мм (электролит готовят растворением 10 г хлористого бария в 1 л предварительно прокипяченной воды; к полученному раствору приливают 5 мл 98%-го этилового спирта для снижения поверхностного натяжения раствора и 5 мл 3%-го раствора пероксида водорода для предотвращения поляризации электродов). Общее количество электролита в сосуде должно быть не менее 100 мл. Заранее разогревают печь до 1350—1380° С, соединяют сожигательную фарфо-

ровую трубку с сосудом для титрования 13 и пропускают ток кислорода для промывки системы с таким расчетом, чтобы жидкость в сосуде для титрования 13 хорошо перемешивалась и у стенок сосуда был слой пены 4—5 мм. При дальнейшем ходе анализа поток кислорода не останавливают, пропуская его со скоростью 0,7 л/мин. К электродам 16 и 17 присоединяют клеммы милливольт-микроамперметра 15, при этом стрелка прибора сильно отклоняется вправо. Из микробюретки 14 по каплям прибавляют титрованный раствор едкого бария до установления рН раствора, равного 8—9 по универсальному индикатору (титрованный раствор едкого бария готовят растворением 2 г хлористого бария и 0,6 г едкого натра в 1 л холодной, предварительно прокипяченной в течение 2 ч воды. Раствор оставляют на сутки в бутылке, закрытой пробкой, а затем декантируют в другой сосуд, снабженный трубкой с натронной известью и непосредственно соединенный с микробюреткой. Титр раствора едкого бария по углероду устанавливают по стандартному образцу, близкому по химическому составу и содержанию углерода к анализируемому образцу и проведенному через все стадии анализа). При этом стрелка прибора 15 отклоняется влево до положения, которое и принимают за начальное (начальный потенциал среды).

Выполнение определения

Навеску образца в 1 г помещают равномерным слоем в фарфоровую лодочку и покрывают 1,5—2 г плавня (оксид меди). Вдвигают лодочку в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки 8, которую закрывают пробкой, соединяя печь с кислородным баллоном 1 и сосудом для титрования (при этом необходимо следить за показанием стрелки прибора 15). В первый момент поступления кислорода в сосуд для титрования стрелка должна оставаться в первоначальном положении. По мере сгорания навески и поглощения углекислого газа щелочным раствором электролита стрелка прибора перемещается вправо. Добавляя из бюретки титрованный раствор едкого бария, постепенно возвращают стрелку в первоначальное положение. Под конец сжигания титрование проводят осторожно, по каплям. Титрование считается законченным, когда стрелка прибора займет устойчивое первоначальное положение; если же она окажется в положении левее первоначального, то раствор перетитрован и анализ считается испорченным. Одна и та же порция электролита в сосуде для титрования может быть использована для 40—50 определений углерода.

Содержание углерода (%) вычисляют по формуле

$$C = \frac{(V - V_1) T_c 100}{H},$$

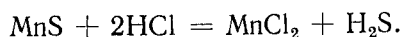
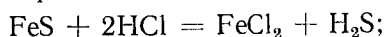
где V — объем раствора едкого бария, израсходованный на титрование, мл; V_1 — объем раствора едкого бария, израсходованный

на титрование раствора контрольного опыта (холостой пробы), мл; T_c — титр раствора едкого бария по углероду, г/мл; H — навеска пробы, г.

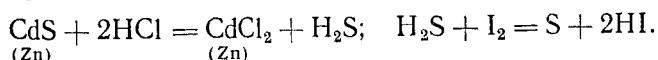
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

Необходимость контроля за содержанием серы в железных сплавах обусловлена тем, что сера в большинстве случаев оказывает вредное влияние на их свойства. Сера находится в сплавах, в основном, в виде сульфидов марганца и железа (MnS , FeS), а также некоторых других сульфидов (CaS , Al_2S_3 , CrS). Общее содержание ее в чугунах колеблется в пределах 0,02—0,08%; в сталях серы обычно содержится не более 0,03—0,04% за исключением автоматной стали (до 0,20—0,35%). Содержание серы выше допустимых пределов заметно снижает механические свойства сталей и других сплавов.

При действии неокисляющих кислот (соляной и серной) на углеродистые стали сульфиды железа и марганца и некоторых других элементов разлагаются с выделением летучего сероводорода:



Выделяющийся сероводород поглощается содержащим уксусную кислоту раствором уксуснокислого кадмия (или цинка), образуя осадок сернистого кадмия CdS (или сернистого цинка ZnS). Осадок растворяют в соляной кислоте, одновременно окисляя раствором иода (путем титрования) образующийся при этом сероводород до элементной серы. Титрование проводят в присутствии крахмала до появления синей окраски:



На основании полученных данных, зная титр раствора иода по сере, вычисляют содержание серы в анализируемом материале.

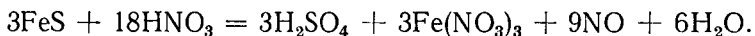
Можно также обработать осадок CdS раствором серноокислой меди. При реакции обмена желтый осадок CdS растворяется и образуется черный осадок сернистой меди (так как величина произведения растворимости сернистой меди значительно меньше величины произведения растворимости сернистого кадмия): ($PP_{CuS} = 8,5 \cdot 10^{-45}$ $PP_{CdS} = 1 \cdot 10^{-29}$):



Осадок CuS после отфильтровывания и промывания прокаливают и взвешивают образовавшийся оксид меди по массе которого рассчитывают содержание серы:

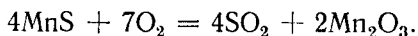
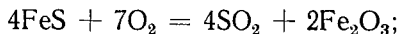


Однако многие легированные стали и сплавы не растворяются полностью в соляной и серной кислотах, что приводит к заниженным результатам при определении серы. Переведение их в раствор достигается обработкой навески образца концентрированной азотной кислотой, а также царской водкой или смесью соляной кислоты и брома, например:

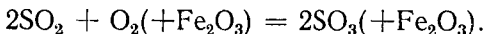


В этом случае сульфидная сера окисляется до серной кислоты, содержание которой может быть определено гравиметрическим методом — осаждением в виде сернокислого бария.

Недостатком описанных методов анализа является их большая продолжительность и практическая неприменимость к определению малых содержаний серы ($10^{-3}\%$). Более универсален метод, основанный на сжигании навески сплава в токе кислорода при температуре $1250\text{—}1350^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава сплава). В процессе сжигания навески содержащаяся в сплаве сера окисляется до диоксида (сернистого ангидрида):



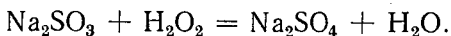
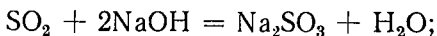
Небольшая часть диоксида серы может окислиться до триоксида (серного ангидрида) в результате каталитического действия оксида железа, образующегося при сжигании навески:



Однако при высокой температуре (не ниже 1350°C) триоксид серы практически полностью термически диссоциирует, вновь переходя в диоксид.

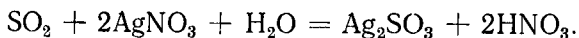
Образующийся при сжигании навески диоксид серы может быть поглощен различными растворами:

1) поглощение SO_2 титрованным раствором едкого натра, взятым в избытке и содержащим пероксид водорода:

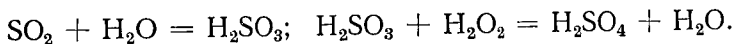


Избыток раствора едкого натра оттитровывают раствором серной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Титр раствора едкого натра по сере устанавливают в тех же условиях по соответствующему стандартному образцу сплава;

2) поглощение SO_2 раствором азотнокислого серебра или водой, содержащей пероксид водорода. При поглощении SO_2 раствором азотнокислого серебра образуется осадок сернистокислого серебра и высвобождается эквивалентное количество азотной кислоты:



Во втором случае образуется эквивалентное количество серной кислоты:



Образовавшуюся кислоту (HNO_3 , H_2SO_4) затем титруют раствором едкого натра или борнокислого натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, применяя индикатор метиловый оранжевый в смеси с метиленовым синим;

3) поглощение SO_2 водой с последующим иодометрическим определением образовавшейся сернистой кислоты.

Навеску необходимо сжигать в атмосфере сухого кислорода во избежание поглощения влагой диоксида серы и образования сернистой кислоты, которая может конденсироваться в холодных частях установки и не достигать поглотительного сосуда, что приводит к заниженным результатам определения.

Для понижения температуры плавления сплава и ускорения процесса сжигания к навеске прибавляют некоторые плавни, например, электролитическую медь, железо, олово, свинец и др. Плавни должны быть предварительно проверены на содержание серы в условиях, при которых проводят анализ (контрольный опыт).

При сжигании навески сплава в токе кислорода образуется большое количество оксидов железа и других элементов, которые уносятся током кислорода и попадают в сосуд с поглотительной жидкостью, затрудняя последующее титрование. Во избежание этого в систему включают трубку с расширением, наполненную стеклянной ватой.

Для определения небольших содержаний серы (менее 0,005%) обычно используют различные варианты фотометрического метода анализа. Серу при этом предварительно выделяют либо в виде сероводорода растворением навески пробы в неокисляющих кислотах, либо в виде диоксида серы при сжигании навески сплава в токе кислорода. После поглощения образовавшихся газообразных соединений серы соответствующими растворами к ним добавляют реагенты, вызывающие окраску, и производят фотометрирование окрашенных растворов.

Определение содержания серы сжиганием навески в атмосфере кислорода с иодометрическим окончанием

Сущность метода

Метод сжигания навески в токе кислорода с иодометрическим окончанием анализа является основным экспрессным, маркировочным и арбитражным методом определения серы в чугунах, сталях, сплавах, металлах и многих других материалах. Сера

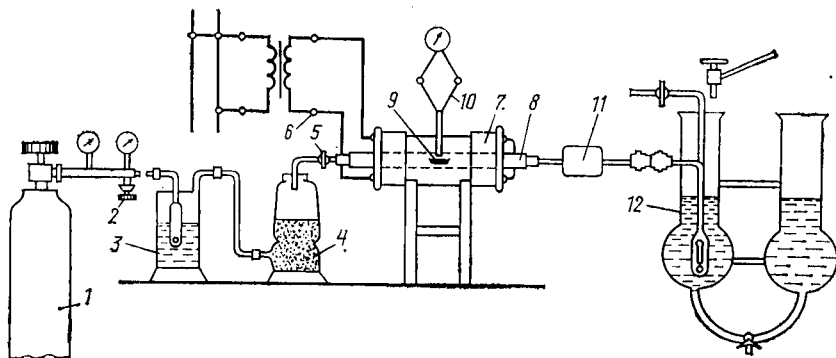
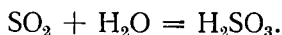
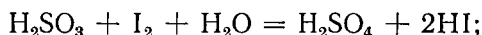


Рис. 19. Установка для определения содержания серы

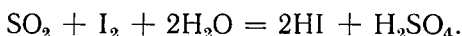
при этом сгорает до сернистого газа, который поглощается водой, образуя сернистую кислоту:



Последняя количественно титруется раствором иода или иодид-иодата в присутствии индикатора крахмала (при титровании раствором иодид-иодата применяют подкисленный раствор крахмала); при титровании раствором иода:



при титровании раствором иодид-иодата:



Титрование заканчивают, когда жидкость в поглотительном сосуде от избыточной капли раствора иода или иодид-иодата окрасится в устойчивый слабо-синий цвет. Установка для определения содержания серы приведена на рис. 19.

Приборы и их назначение

1. Баллон с кислородом.
2. Редукционный вентиль для регулирования скорости поступления кислорода.
3. Промывная склянка, наполненная 4%-ным раствором перманганата калия в 40%-ном растворе едкого кали (для поглощения углекислоты).
4. Колонка для сушки кислорода, в нижней части которой находится сухой хлористый кальций, затем прослойка из стеклянной ваты, а в верхней части — натронная известь.
5. Трехходовой стеклянный кран для регулирования тока очищенного кислорода.
6. Трансформатор.
7. Электрическая трубчатая горизонтальная печь, обеспечивающая температуру до 1350° С.

8. Трубка из неглазурованного фарфора газонепроницаемая. Трубку закрывают с обоих концов плотно пригнанными резиновыми пробками, в отверстие которых вставлены небольшие стеклянные газопроводные трубки. Во избежание обгорания резиновой пробки на выходе газов из печи внутренней торцевую поверхность этой пробки закрывают асбестовой прокладкой, надетой на конец стеклянной трубки.

9. Фарфоровая лодочка.

10. Термопара с терморегулятором или гальванометром.

11. Шарик, наполненный стеклянной ватой, для улавливания оксидов железа, образующихся в процессе сжигания навески.

12. Прибор для поглощения диоксида серы и титрования. Прибор состоит из двух сосудов, соединенных в нижней части и имеющих общий слив, который закрыт трехходовым краном. В левом сосуде происходит поглощение диоксида серы и титрование полученного раствора сернистой кислоты; в правом сосуде во время титрования находится раствор — свидетель окраски.

Необходимые реагенты

1. Титрованный раствор иода: 1,9845 г очищенного возгонкой иода пересыпают в колбу, содержащую 15 г иодистого калия и 60 мл воды. После полного растворения иода раствор переливают в склянку из темного стекла, разбавляют водой до объема 5 л и хорошо перемешивают. Титр раствора иода по сере устанавливают по стандартному образцу, сжигание которого проводят в тех же условиях, что и сам анализ.

2. Титрованный раствор смеси иодноватокислого и иодистого калия: 0,5 г иодноватокислого калия, 15 г иодистого калия и 2 г едкого кали растворяют в воде и доводят объем раствора до 5 л. Установку титра раствора производят по стандартному образцу (см. п. 1).

3. Крахмал растворимый, 1%-ный раствор (применяют при титровании раствором иода).

4. Раствор крахмала подкисленный (применяют при титровании раствором смеси иодноватокислого и иодистого калия): 0,5 г растворимого крахмала растворяют в 50 мл воды и вливают тонкой струей в колбу, содержащую 950 мл воды, нагретой до кипения. К охлажденному раствору приливают 20 мл соляной кислоты (пл. 1,19).

Подготовка установки к проведению анализа

Плотно (встык) соединяют стеклянные части установки при помощи отрезков резиновых трубок, чтобы последние не находились в соприкосновении с продуктами горения. Нагревают печь до требуемой температуры (1300—1350° С) и проверяют установку на герметичность. В трубке и лодочке для сжигания определяют наличие летучих (восстановительных) веществ. Для этого вдвигают лодочку в нагретую часть фарфоровой трубки 8 и закрывают ее с двух сторон пробками с газопроводными трубками. В оба сосуда прибора для поглощения 12 наливают по 70—75 мл 1%-го раствора крахмала (при титровании иодом) или такое же количество подкисленного раствора крахмала (при титровании раствором иодид-иодата), приливают из бюретки несколько капель титрованного раствора иода или иодид-иодата до появления голубой окраски и, открыв кран, пропускают кислород. Если через некоторое время окраска в левом сосуде начнет исчезать, то это указывает на выделение из трубки восстановительных газообразных веществ, реагирующих с иодом. В этом случае следует, не прекращая тока кислорода, добавлять к поглотительному

раствору по каплям титрованный раствор иода или иодид-иодата до тех пор, пока окраска раствора в левом сосуде не станет одинаковой с окраской раствора в правом сосуде, что укажет на полное выгорание из трубки и лодочки веществ, окисляющихся иодом, и на готовность аппарата к выполнению определения.

Выполнение определения

Навеску 0,5—1,0 г образца в виде мелких стружек или порошка равномерно распределяют по дну фарфоровой лодочки и покрывают сверху плавленем в количестве 0,5 г. Перед началом сжигания навески в сосуд для титрования (левый) и в сосуд для раствора-свидетеля (правый) вливают по 70—75 мл поглотительного раствора (1%-го раствора крахмала или подкисленного раствора крахмала) и по несколько капель титрованного раствора иода или иодид-иодата до появления голубой окраски. Закрывают кран 5, подводящий кислород, вынимают пробку из переднего конца трубки 8, задвигают при помощи крючка лодочку с навеской образца в середину трубки 8 и плотно закрывают ее пробкой.

Навеску сжигают в течение 0,5—1 мин для сталей или 1,5—2 мин для чугунов без доступа кислорода, что способствует более равномерному сжиганию и уменьшает унос оксидов железа и других элементов током кислорода. Затем открывают кран 5, подводящий кислород, и пропускают его со скоростью 2,5 л/мин (поглотительная жидкость при этом сильно бурлит и уровень ее поднимается на 30—40 мм). Указанную интенсивность пропускания кислорода следует сохранять постоянной в течение всего процесса сжигания навески образца. Когда газы, поступающие из печи в поглотительный сосуд, начнут обесцвечивать раствор в нижней части сосуда, из бюретки приливают титрованный раствор иода или иодид-иодата с такой скоростью, чтобы голубая окраска раствора не исчезала в течение всего времени сжигания. Под конец сжигания титрование замедляют и прекращают его в тот момент, когда окраска поглотительного раствора перестанет исчезать и будет одинаковой с окраской раствора-свидетеля.

Для контроля за полнотой сгорания навески подачу кислорода продолжают еще в течение 1 мин и, если интенсивность окраски раствора не уменьшится, определение считают законченным. По окончании сжигания жидкость из поглотительного сосуда сливают и промывают его водой. Вынимают из печи лодочку и рассматривают ее содержимое. Расплавленные оксиды должны быть расположены по дну лодочки плотной массой. Коричневый цвет оксидов указывает на неполноту сгорания навески (в этом случае следует взять новую навеску и повторить сжигание). Содержание серы (%) вычисляют по формуле

$$S = \frac{(V - V_1) T_s \cdot 100}{H},$$

где V — объем раствора иода (или иодид-иодата), затраченный на титрование пробы образца, мл; V_1 — объем раствора иода (или иодид-иодата), затраченный на титрование контрольной пробы, мл; T_s — титр раствора иода (или иодид-иодата) по сере, г/мл; H — навеска образца, г.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Азот в металлах и сплавах содержится преимущественно в связанном состоянии в виде нитридов железа FeN , Fe_2N , хрома CrN , Cr_2N , ванадия VN , вольфрама W_2N_3 , молибдена Mo_3N , титана TiN , тантала TaN , ниобия NbN , Nb_2N , циркония ZrN , алюминия AlN , марганца Mn_2N и др. Кроме того, азот в стали может находиться в твердом растворе и в газообразном состоянии в пустотах и порах.

Существующие методы определения азота в стали можно разделить на две группы: горячие и мокрые. При помощи горячего способа определяют общее содержание азота. Для этой цели образец стали плавят при высокой температуре в вакууме. Отходящие газы откачивают системой насосов и после измерения их общего объема анализируют. В аппаратурном оформлении этот способ горячей экстракции в вакууме очень сложен. Мокрыми методами или методами отгонки определяют количество связанного азота.

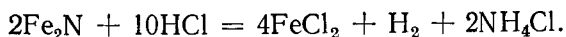
При растворении металлов в кислотах химически связанный (нитридный) азот переходит в соответствующие аммонийные соли, из которых, после подщелачивания, отгоняется в виде аммиака и определяется либо титриметрическим (при содержании азота от 0,01 до 0,5%), либо фотометрическим (при содержании от 0,002 до 0,010%) методами. Последний основан на реакции между ионами аммония и щелочным раствором ртутноиодистого калия (K_2HgI_4 — реактив Несслера) с образованием коллоидного раствора желто-оранжевого цвета.

Если нитриды не растворяются в кислотах, то их переводят в раствор сплавлением с последующим выщелачиванием плава кислотой.

Определение содержания азота дистилляционно-титриметрическим (ацидиметрическим) методом

Сущность метода

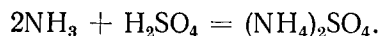
Метод основан на растворении навески стали в неокисляющих кислотах, в результате чего происходит разложение нитридов с образованием соответствующей аммонийной соли:



При действии на полученный раствор едкого натра выделяется аммиак:



который отгоняют через холодильник в приемную колбу и поглощают титрованным раствором серной кислоты в присутствии смешанного индикатора (индикатор Таширо), имеющего в щелочной среде зеленый цвет, а в кислой — перманганатно-красный:



Для ускорения анализа отгонку аммиака производят в перегонной колбе при небольшом вакууме, создаваемом обычным водоструйным насосом. Определение содержания азота (растворение пробы, отгонку аммиака) необходимо проводить в помещении, в котором не ведутся работы с аммиаком и его солями. Непременным условием получения достоверных результатов является проведение контрольного опыта на содержание азота во всех используемых для анализа реагентах.

Необходимые реагенты и аппаратура

1. Индикатор Таширо: 0,06 г метилового красного растворяют в 100 мл этилового спирта и смешивают с 0,04 г метиленового синего, растворенного в таком же объеме этилового спирта.

2. Калий надсерноокислый (персульфат калия), твердый.

3. Калий серноокислый, предварительно прокаленный при 450—500° С.

4. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84) и 0,01 н. раствор (готовят разбавлением 0,1 н. раствора, полученного из фиксанала); 1 мл 0,01 н. раствора соответствует 0,00014 г азота (титр раствора серной кислоты может быть установлен также по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и содержанию азота к анализируемой стали и проведенному через все стадии анализа).

5. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).

6. Медь сернокислая, твердая.

7. Натр едкий, 40%-ный раствор.

8. Натрий фтористый, твердый.

9. Колба для разложения навески (рис. 20).

10. Установка для определения содержания азота (рис. 21).

Примечание. Все применяемые реагенты должны быть квалификации «ос. ч.» или «х. ч.». Приготовление растворов следует проводить с использованием деионизованной воды или бидистиллата.

Выполнение определения

Навеску стали в 1 г (при содержании азота от 0,01 до 0,05%) или 0,5 г (при содержании от 0,05 до 0,5%) помещают в колбу для разложения навески, приливают 20 мл соляной кислоты (1 : 1) и немедленно закрывают колбу пришлифованной пробкой с гид-

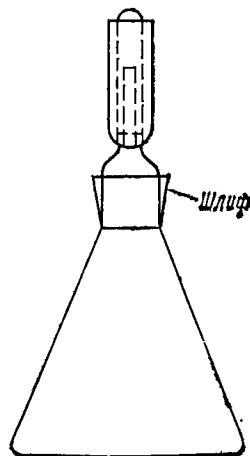


Рис. 20. Колба для разложения навески

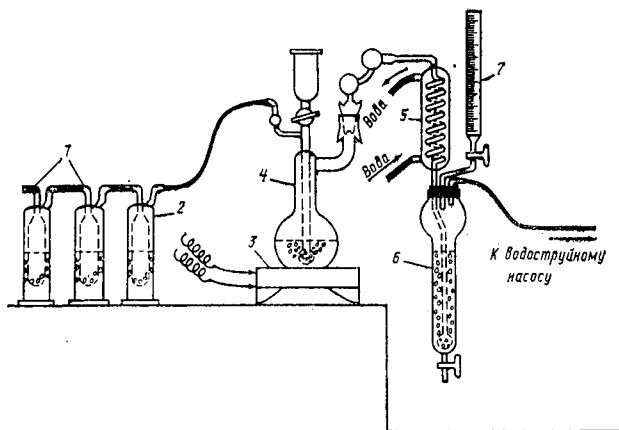


Рис. 21. Установка для определения содержания азота:

1 — промывные склянки, заполненные концентрированной серной кислотой; 2 — промывная склянка, заполненная водой; 3 — электроплитка; 4 — дистилляционная колба; 5 — холодильник; 6 — сосуд для улавливания азота (в виде аммиака); 7 — бюретка

равлическим затвором, в резервуар которого предварительно наливают 1—2 мл соляной кислоты (1 : 1). Навеску растворяют сначала на холоде, а затем при умеренном нагревании. После растворения (прекращения выделения пузырьков водорода) колбу с раствором охлаждают, раствор из резервуара гидравлического затвора присоединяют к основному раствору и обмывают затвор 2—3 раза водой по 2—3 мл. К раствору приливают 10 мл концентрированной серной кислоты и нагревают содержимое колбы до появления паров серного ангидрида. Если на дне колбы остаются темные частицы нерастворившегося остатка, который может содержать нитриды и карбонитриды, прибавляют в несколько приемов 2—3 г персульфата калия и продолжают нагревание до исчезновения темных частиц. Затем содержимое колбы охлаждают и растворяют в 30—50 мл горячей воды. При получении мутного раствора добавляют несколько капель соляной кислоты.

Если описанным способом не удастся достигнуть разложения остатка, то поступают следующим образом: раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. К раствору добавляют 5 г сернокислого калия, 1 г сернокислой меди, приливают 20 мл концентрированной серной кислоты и кипятят до полного растворения нерастворимого остатка. Затем раствор выпаривают до появления паров серной кислоты.

Стали, легированные кремнием, сначала разлагают на холоде в 30 мл соляной кислоты (1 : 1), а затем при умеренном нагревании. После растворения (прекращения выделения пузырьков водорода) раствор из резервуара гидравлического затвора присоединяют к основному раствору и обмывают затвор 2—3 раза

водой. К раствору прибавляют при помешивании небольшими порциями 1—1,5 г фтористого натрия, после чего колбу вновь закрывают пришлифованной пробкой с гидравлическим затвором и продолжают нагревание. Фтористый натрий прибавляют до полного растворения кремниевой кислоты.

Перед перенесением анализируемого раствора в дистилляционную колбу 4 (см. рис. 21) всю установку промывают горячим паром. Для этого наливают в дистилляционную колбу 250 мл воды, в сосуд для улавливания азота 6 наливают 15—20 мл раствора индикатора Таширо, включают водоструйный насос и электроплитку и перегоняют, конденсируя пары воды в холодильнике. Если на нейтрализацию 100 мл дистиллята (т. е. на изменение окраски от возникшей зеленой до первоначальной перманганатно-красной) расходуется 0,2—0,3 мл 0,01 н. раствора серной кислоты, аппаратуру считают готовой к работе. Выключают электроплитку и водоструйный насос, удаляют воду из дистилляционной колбы и раствор индикатора из сосуда для поглощения азота, в который вновь наливают 15—20 мл раствора индикатора Таширо. В дистилляционную колбу через воронку вливают 80 мл раствора едкого натра, включают электроплитку и кипятят раствор, включив водоструйный насос, до удаления азота в виде аммиака (5—10 мин). Полноту удаления аммиака из раствора щелочи контролируют по изменению окраски индикатора, которую восстанавливают до первоначальной (перманганатно-красной) добавлением из бюретки по каплям 0,01 н. раствора серной кислоты. Очистку щелочи считают законченной, если фиолетовая окраска сохраняется в течение 3—5 мин.

После очистки щелочи колбу охлаждают. Через воронку с краном в дистилляционную колбу осторожно вливают анализируемый раствор, обмывая колбу для разложения навески и стенки воронки небольшими порциями воды (и не давая ей стекать до конца). Закрывают кран воронки и включают электроплитку. По мере поступления аммиака из дистилляционной колбы в сосуд для улавливания азота окраска индикатора Таширо переходит из перманганатно-красной в зеленую. После изменения окраски приливают из бюретки по каплям титрованный раствор серной кислоты (0,01 н.) до тех пор, пока жидкость в сосуде для улавливания азота опять не примет первоначальную перманганатно-красную окраску, устойчивую в течение 5 мин.

Одновременно проводят контрольный опыт на содержание азота в реагентах.

Содержание азота (%) вычисляют по формуле:

$$N = \frac{(V - V_1) T_N 100}{H},$$

где V — объем титрованного раствора серной кислоты, затраченный на титрование испытуемого образца, мл; V_1 — объем титрованного раствора серной кислоты, затраченный на титро-

вание раствора контрольного опыта, мл; T_N — титр раствора серной кислоты по азоту, г/мл; H — навеска образца, г.

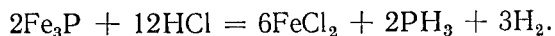
При необходимости определения содержания азота (0,002—0,010%) фотометрическим методом разложение навески стали (1 г) и отгонку аммиака производят по вышеописанной методике, но в сосуд для улавливания азота b вместо раствора индикатора Таширо помещают 0,01 н. раствор серной кислоты. После 40-мин отгонки полученный дистиллят сливают через нижний кран сосуда b в мерную колбу вместимостью 100 мл, охлаждают, прибавляют из бюретки раствор реактива Несслера и разбавляют водой до метки. Окрашенный раствор фотометрируют с синим светофильтром, применяя в качестве раствора сравнения воду. Одновременно проводят контрольный опыт на содержание азота в реакентах. Содержание азота в исследуемом образце (с учетом поправки контрольного опыта) находят по калибровочному графику, для построения которого проводят через все стадии анализа различное количество миллилитров титрованного раствора сернокислого аммония и измеряют оптическую плотность дистиллятов с реактивом Несслера (с учетом поправки контрольного опыта).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА

Определение содержания фосфора в чугунах, сталях и ферросплавах является технически необходимой задачей, поскольку он в большинстве случаев оказывает вредное влияние на качество сплавов. Только в некоторых случаях фосфор является полезным компонентом.

В сплавах железа фосфор содержится в виде твердого раствора с железом, а также в виде фосфидов Fe_3P , Fe_2P , и лишь незначительное количество фосфора может содержаться в виде фосфатов, попавших в металл со шлаком ($3CaO \cdot P_2O_5$ и др.). Содержание фосфора в чугунах колеблется от 0,1 до 0,5% и выше, в стали — от 0,01 до 0,04%.

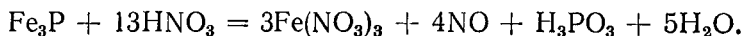
Для определения фосфора существует несколько методов, причем все они основаны на предварительном переведении его (окислении) в фосфат-ион. Окисление фосфора необходимо проводить в процессе самого разложения образца, используя для этого сильные окислители (азотную кислоту, царскую водку, перманганат калия и др.). В противном случае (при действии неокисляющих кислот, таких как серная или соляная) большая часть фосфора теряется в результате образования летучего фосфина — фосфористого водорода:



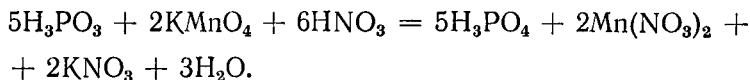
При обработке пробы азотной кислотой фосфор окисляется и переходит в раствор преимущественно в виде фосфорной кислоты:



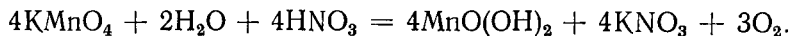
Однако некоторая часть фосфора окисляется при этом лишь до низших кислот фосфора — фосфористой или фосфорноватистой:



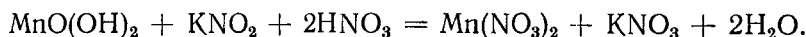
При количественном определении фосфор должен полностью находиться в растворе в виде фосфорной кислоты, для чего после растворения стали в азотной кислоте раствор дополнительно окисляют перманганатом калия:



При нагревании в кислом растворе избыток введенного KMnO_4 распадается, образуя бурый осадок гидрата диоксида марганца и выделяя кислород:

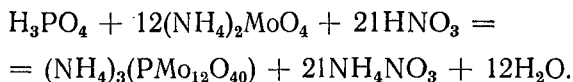


Образование $\text{MnO}(\text{OH})_2$ служит признаком полноты окисления всех соединений фосфора в фосфорную кислоту. Для устранения осадка гидрата диоксида марганца, мешающего дальнейшему выполнению анализа, его растворяют в восстановителях (KNO_2 , FeSO_4 , HCl и др.):



В результате описанных операций весь фосфор окажется в растворе в виде фосфорной кислоты (это справедливо лишь при условии отсутствия в анализируемом образце таких элементов, как титан, цирконий, ниобий, тантал, образующих нерастворимые фосфаты в процессе растворения навески), где и может быть определен гравиметрическим, титриметрическим или фотометрическим методами.

Для определения фосфора первыми двумя методами фосфорную кислоту, находящуюся в растворе, предварительно количественно выделяют в осадок в виде комплексной аммониевой соли молибденофосфорной гетерополикислоты желтого цвета. Для этого действуют на ионы PO_4^{3-} раствором молибденовокислого аммония:

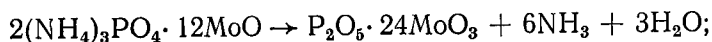


Осаждением фосфора (ионов PO_4^{3-}) молибдатом аммония достигается не только полное выделение его в осадок, но одновременно и отделение практически от всех сопутствующих компо-

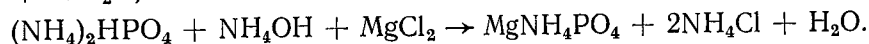
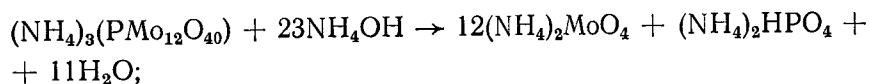
нентов, содержащихся в анализируемом сплаве (за исключением мышьяка, ванадия и кремния, также осаждающихся молибдатом аммония).

При завершении анализа гравиметрическим методом полученный осадок обрабатывают одним из нижеуказанных способов:

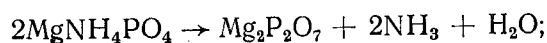
1) отфильтрованный и промытый осадок молибденофосфорного комплекса растворяют в аммиаке, раствор выпаривают досуха, остаток высушивают при 110°С и взвешивают в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (желтая соль); 2) полученный высушиванием желтый осадок (п. 1) осторожно прокаливают при 450°С до полного его посинения и взвешивают полученный осадок $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ (синяя соль):



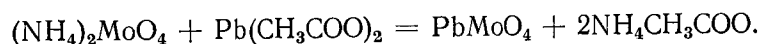
3) промытый желтый осадок молибденофосфорного комплекса растворяют в аммиаке и осаждают фосфор магниезильной смесью в виде фосфорнокислого магния—аммония:



Осадок отфильтровывают и прокаливают при 1000—1050°С до пирофосфата магния, который взвешивают:



4) промытый желтый осадок молибденофосфорного комплекса растворяют в аммиаке (см. реакцию п. 3) и осаждают содержащийся в растворе молибдат-ион раствором уксуснокислого свинца:



Выпавший осадок молибдата свинца отфильтровывают, промывают, осторожно прокаливают при 600—700°С и взвешивают. По массе осадка PbMoO_4 вычисляют содержание фосфора.

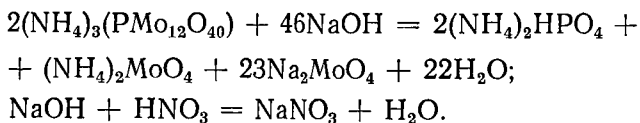
Преимуществом рассмотренных гравиметрических методов определения содержания фосфора является небольшое численное значение факторов пересчета, что повышает точность результатов. Однако эти методы значительно более длительны, чем титриметрический и фотометрический методы, и поэтому применяются лишь для контрольных и арбитражных анализов.

Наиболее распространенными методами определения содержания фосфора, удовлетворяющими требованиям как ускоренного (экспрессного), так и маркировочного анализа являются щелочной титриметрический и фотоколориметрический методы.

Определение содержания фосфора титриметрическим щелочным методом

Сущность метода

Метод основан на растворении полученного выше осадка комплексной аммониевой соли молибденофосфорной гетерополиоксикислоты в избыточном количестве титрованного раствора едкой щелочи, избыток которой оттитровывают раствором азотной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина:



Из первого уравнения следует, что двум атомам фосфора соответствует 46 молекул едкой щелочи. Поскольку титр раствора едкой щелочи устанавливают по стандартному образцу с известным содержанием фосфора, то, во избежание нарушения стехиометрических расчетов, необходимо, чтобы состав осадка молибденофосфорнокислого аммония строго соответствовал вышеприведенной формуле. Соответствие же это зависит как от общего состава исследуемого образца, так и от условий осаждения. Присутствие в анализируемом материале больших количеств мышьяка, кремния, ванадия, вольфрама, титана, ниобия, тантала и циркония мешает титриметрическому определению фосфора. Для получения осадка указанного постоянного состава необходимо соблюдать рекомендуемые методом анализа кислотность раствора и его температуру в процессе осаждения фосфорной кислоты. При более высокой температуре осадок содержит больше MoO_3 , а при повышенной концентрации HNO_3 она может частично войти в состав комплексной соли.

Для ускорения образования и более полного выпадения осадка молибдофосфата аммония (в кристаллической форме) к раствору перед осаждением прибавляют азотнокислый аммоний. При отсутствии последнего в растворе осаждение фосфорной кислоты неполное; при концентрации нитрата аммония около 8—10% достигается практически полное ее осаждение; большой же избыток NH_4NO_3 (больше 12—15%) может вызвать выпадение осадка самой молибденовой кислоты и (по некоторым данным) повышает растворимость осадка молибдофосфата аммония. Осаждение этой комплексной соли замедляется присутствием в растворе соляной, фтористоводородной, серной кислот и их аммонийных солей.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний азотнокислый, 30%-ный раствор.
3. Аммоний молибденовокислый, 7,5%-ный раствор в азотной кислоте; для осаждения фосфора применяется совершенно прозрачный раствор.

4. Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.
5. Аммоний фтористый, твердый.
6. Железо закисное, сернокисл.ое.
7. Калий азотнокислый, 5%-ный раствор.
8. Калий азотистокислый, 15%-ный раствор.
9. Перманганат калия, 4%-ный раствор.
10. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
11. Кислота азотная, титрованный раствор: 50 мл концентрированной азотной кислоты разбавляют водой до 10 л и хорошо перемешивают.
12. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
13. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.
14. Натрий сернокислый, 10%-ный раствор.
15. Натр едкий, титрованный раствор: 33 г едкого натра в 10 л раствора. Титр раствора едкого натра по фосфору устанавливают по стандартному образцу стали или чугуна, близкому по составу к испытуемой пробе.
16. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.
17. Бумажная фильтровальная масса (мацерированная бумага): фильтровальную бумагу обрабатывают в колбе горячей азотной кислотой (1 : 10) при энергичном встряхивании до превращения в жидкую массу, которую промывают горячей водой.

Выполнение определения

Навеску пробы (нелегированных чугуна или стали) 2 г в виде стружки помещают в коническую колбу вместимостью 300—500 мл и растворяют ее на холоде в 40—50 мл азотной кислоты (1 : 1), добавляемой порциями по 10 мл, под вытяжным шкафом. По окончании бурно протекающей реакции растворения колбу покрывают часовым стеклом и ставят на песчаную баню, где умеренно нагревают до полного прекращения выделения бурых оксидов азота, что соответствует окончанию растворения навески (в нерастворимом остатке могут быть графит, некоторые карбиды, кремниевая кислота).

Если растворение навески протекает медленно (при повышенном содержании кремния или при содержании титана свыше 0,1—0,2%) то для ускорения его прибавляют несколько капель фтористоводородной кислоты или немного фтористого аммония. К полученному азотнокислому раствору приливают 3—5 мл раствора перманганата калия для окисления низших оксидов фосфора и кипятят до выпадения бурого осадка гидрата диоксида марганца. При этом окраска, вызванная перманганатом калия, должна исчезнуть. Не прекращая нагревания раствора, к нему приливают постепенно по каплям раствор KNO_3 или FeSO_4 до полного растворения осадка и получения прозрачного раствора (незначительный мелкий темный осадок карбидов дальнейшему определению не мешает). Охладив раствор, приливают к нему для нейтрализации избытка кислоты разбавленный (1 : 1) раствор аммиака до начала выпадения не исчезающего при перемешивании осадка гидроксидов железа и других элементов, который растворяют в нескольких каплях азотной кислоты (1 : 1). Раствор нагревают до 50—60° С, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты, 30—40 мл раствора азотнокислого аммония и

приливают тонкой струей при перемешивании (путем вращения колбы) 40—50 мл нагретого до 50° С раствора молибденовокислого аммония и 2—3 капли раствора аммиака (чтобы вызвать образование центров кристаллизации осадка).

Содержимое колбы взбалтывают 2—3 мин, после чего оставляют в покое в течение 2—3 ч в теплом месте (35—40° С) или при комнатной температуре до следующего дня. Отстоявшийся желтый осадок отфильтровывают на плотный фильтр («синяя лента»), содержащий бумажную массу. Раствор сплава сначала фильтруют путем декантации, а затем промывают осадок в колбе 2—3 раза холодной смесью равных объемов 3%-ной азотной кислоты и 6%-го нитрата калия. После этого переносят осадок на фильтр и промывают колбу и фильтр той же смесью до удаления ионов железа (проба вытекающей из воронки промывной жидкости с раствором роданистого аммония).

После удаления железа колбу и осадок на фильтре промывают 5—6 раз холодным раствором азотнокислого калия или сернокислого натрия до полного удаления азотной кислоты (при добавлении к 10—15 каплям вытекающей из воронки промывной жидкости 1—2 капель титрованного раствора едкого натра и 1 каплю раствора фенолфталеина жидкость в случае отсутствия свободной азотной кислоты должна окраситься в малиновый цвет; при неполном отмывании железа или азотной кислоты результаты определения содержания фосфора окажутся завышенными).

Промытый осадок молибдофосфата аммония вместе с фильтром переносят в ту же коническую колбу, в которой проводилось осаждение фосфорной кислоты, приливают 20—25 мл свежeproкипяченной (не содержащей CO_2) и охлажденной воды, 2—3 капли раствора фенолфталеина и 25—30 мл (из бюретки) титрованного раствора едкого натра. Раствор при этом должен окраситься в ярко-красный цвет. Колбу закрывают резиновой пробкой и энергично взбалтывают содержимое колбы до полного растворения желтого осадка и измельчения фильтра до волокнистой массы. Если при этом окраска раствора исчезнет (что указывает на недостаточное количество прилитого раствора едкой щелочи), то следует прилить еще 5—10 мл титрованного раствора едкого натра до появления устойчивой красно-малиновой окраски и продолжают перемешивать в течение 1—2 мин. Вынимают пробку, ополаскивают ее и стенки колбы водой, не содержащей углекислоты, и тут же титруют избыток раствора едкого натра при тщательном перемешивании раствором азотной кислоты до полного исчезновения малиновой окраски раствора.

Содержание фосфора в анализируемом образце (%) вычисляют по формуле

$$P = \frac{(V - V_1 K) T_p 100}{H},$$

где V — объем титрованного раствора едкого натра, включая избыток, затраченный на растворение осадка молибдофосфата аммония, мл; V_1 — объем раствора азотной кислоты, затраченный на титрование избытка раствора едкого натра, мл; T_p — титр раствора едкого натра по фосфору, г/мл; H — навеска сплава, г; K — коэффициент соотношения между эквивалентными объемами растворов едкого натра и азотной кислоты, расходуемых при их взаимном титровании. Для нахождения численного значения K в коническую колбу вместимостью 250 мл наливают из бюретки 25 мл титрованного раствора едкого натра, приливают 25—30 мл не содержащей углекислоты воды, 2—3 капли раствора фенолфталейна и титруют раствором азотной кислоты до момента исчезновения фиолетово-красной окраски.

Величина K представляет собой следующее отношение:

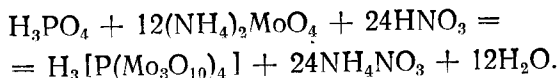
$$K = A/B,$$

где A — объем титрованного раствора едкого натра (25 мл); B — объем раствора азотной кислоты, затраченный на титрование 25 мл раствора едкого натра.

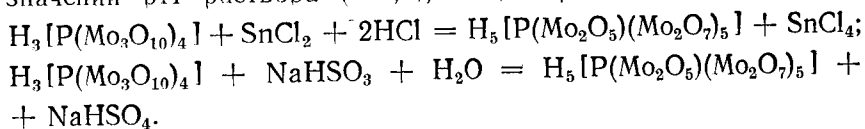
Определение содержания фосфора фотокolorиметрическим методом (при содержании фосфора не более 0,5%)

Сущность метода

Фосфорная кислота с молибдатом аммония в кислой среде образует комплексную молибденофосфорную гетерополиоксису, окрашивающую раствор в лимонно-желтый цвет:



Чтобы повысить чувствительность определения фосфора, для фотометрирования обычно используют восстановленную форму молибденофосфорной гетерополиоксисы, содержащую низшие оксиды молибдена и окрашивающую раствор в синий цвет (молибденовая гетерополисинь). Образование молибденовой гетерополисини достигается действием на раствор желтой гетерополиоксисы соответствующими восстановителями при определенном значении pH раствора (~1,5), например:



Определению фосфора в виде молибденовой гетерополисини должно предшествовать полное образование гетерополиоксисы

желтой формы. Для того чтобы интенсивность окраски получающейся молибденовой гетерополисини была пропорциональна содержанию фосфора, необходимо, чтобы восстановлению подвергались только те ионы шестивалентного молибдена, которые связаны с центральным ионом фосфора, т. е. образующие гетерополиокислоту. Поскольку же для образования желтой формы гетерополиокислоты в раствор всегда вводится избыток реагента (молибденовокислого аммония), то восстанавливаться могут и ионы шестивалентного молибдена, входящие в его состав, что повлечет за собой получение неправильных (повышенных) результатов определения содержания фосфора. Следует отметить, что шестивалентный молибден, не связанный в комплекс, восстанавливается с большим трудом, чем входящий в состав комплекса. Поэтому применяемый восстановитель должен быть не очень сильным, чтобы не восстанавливались ионы MoO_4^{2-} , входящие в состав реагента, и в то же время он не должен быть настолько слабым, чтобы не могло произойти восстановление молибдена, входящего в состав комплекса. Подходящими восстановителями может быть целый ряд как неорганических (FeSO_4 , SnCl_2 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 и др.), так и органических (гидразин, гидрохинон, метол, аскорбиновая кислота, тиомочевина и др.) соединений.

Важным условием получения воспроизводимых результатов является соблюдение определенной кислотности раствора, количества и последовательности прибавления реагентов. Так, например, избыток восстановителя сверх рекомендуемого соответствующим методом может вызвать образование низших оксидов молибдена желтого цвета, который в сочетании с молибденовой гетерополисинью придаст раствору зеленый цвет.

Окраска при образовании молибденовой гетерополисини возникает через 1 мин и сохраняется неизменной в течение 10 мин. Чувствительность метода — 0,02 мг фосфора в 100 мл раствора. Интенсивность окраски подчиняется закону светопоглощения (Бугера—Ламберта—Бера) при содержании фосфора до 3 мг в 50 мл раствора. Определению фосфора в виде молибденовой гетерополисини мешают кремний, мышьяк, вольфрам, ванадий, окислители. Первые два элемента в виде анионов SiO_3^{2-} и AsO_4^{3-} образуют с молибдатом гетерополиокислоты, аналогичные молибденофосфорной кислоте; вольфрам и ванадий могут частично или полностью замещать молибден в молекуле гетерополиокислоты с образованием окрашенных комплексных соединений. Окислители препятствуют восстановлению молибдофосфата, реагируя с прибавляемыми восстановителями. Ионы, образующие комплексные соединения с молибденом (например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^-), разрушают гетерополиокислоту.

Фотоколориметрический метод нельзя применять, если в сплаве присутствует молибден, дающий с фосфат-ионом окрашенный комплекс. Метод нельзя применять также в присутствии ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} , которые дают осадки с фосфат-ионом.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор.
3. Гидроксиламин солянокислый или сернокислый, 20%-ный раствор.
4. Железоаммониевые квасцы: 182 г соли $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (ч. д. а.) растворяют в 200 мл воды, содержащей 80 мл концентрированной соляной кислоты; раствор после фильтрования разбавляют водой до 0,5 л; 25 мл этого раствора содержат 1 г железа.
5. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
6. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
7. Натрий сернистокислый, 20%-ный раствор.
8. Перманганат калия, 4%-ный раствор.
9. Стандартные образцы стали (чугуна) с известным содержанием фосфора или стандартный раствор фосфора, для приготовления которого 1,1563 г двузамещенного фосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л; 1 мл раствора содержит 0,1 мг фосфора.

Выполнение определения

Навеску в 0,5—1 г (при содержании фосфора до 0,2% берут навеску средней пробы сплава в 1 г, при содержании выше 0,2%—0,5 г) чугуна, углеродистой или низколегированной стали в виде мелких стружек растворяют в конической колбе вместимостью 250 мл в 20 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, добавляемой небольшими порциями по 5—6 мл (в вытяжном шкафу). После прекращения обильного выделения бурых оксидов азота колбу покрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до прекращения реакции растворения (в нерастворимом остатке может оказаться графит, некоторые карбиды и кремниевая кислота). Если навеска образца составляла 0,5 г, то к полученному раствору из бюретки приливают 12,5 мл раствора железоаммониевых квасцов, чтобы общее количество железа в растворе составляло ~1 г. Далее к раствору приливают 5 мл раствора перманганата калия и кипятят его до выпадения бурого осадка гидрата диоксида марганца и исчезновения фиолетово-красной окраски перманганата калия. К горячему раствору приливают по каплям из бюретки при взбалтывании содержимого колбы раствор сернистокислого натрия или гидроксиламина до растворения осадка диоксида марганца и получения прозрачного раствора. Раствор кипятят в течение 1 мин (для удаления оксидов азота), после чего переливают его в мерную колбу вместимостью 100 мл (при наличии в растворе осадка графита и кремниевой кислоты раствор переводят в мерную колбу путем фильтрования), ополаскивая колбу, в которой содержался первоначальный раствор, 3—4 раза горячей водой и присоединяя ее к содержимому мерной колбы (при необходимости проведения операции фильтрования колбу и осадок на фильтре промывают несколько раз горячей 3%-ной азотной кислотой, а затем горячей водой, присоединяя промывные воды к общему фильтрату, находящемуся в мерной колбе вместимостью 100 мл).

Охладив раствор в мерной колбе до комнатной температуры, разбавляют его водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают из мерной колбы пипеткой 10 мл раствора, переносят его в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливают 5 мл воды и затем, по каплям, раствор аммиака до начала выпадения не исчезающего осадка (мути) гидроксида железа, который растворяют в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте, добавляемой также по каплям до момента полного исчезновения осадка, одновременно размешивая раствор в колбе. После этого к раствору приливают из бюретки еще 1 мл той же соляной кислоты, 6 мл раствора сернистокислого натрия или гидроксилamina, нагревают раствор и кипятят его в течение 1 мин до полного восстановления железа — до перехода красно-коричневой окраски раствора в светло-желтую. Если раствор приобретает зеленоватый оттенок (при присутствии хрома), то следует добавить еще 1—2 мл раствора сернистокислого натрия или гидроксилamina и прокипятить.

Колбу с восстановленным раствором охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 3 мл соляной кислоты (1 : 1) для создания кислотности раствора, при которой не происходит образования кремниевой и мышьяковой гетерополикислот и не восстанавливается свободная молибденовая кислота. Далее по каплям из бюретки приливают 4 мл раствора молибденовокислого аммония, непрерывно взбалтывая колбу с анализируемым раствором, который при этом окрашивается в синий цвет в результате образования молибденовой гетерополисини. Окрашенный раствор тут же переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивают коническую колбу 2—3 раза небольшими количествами (по 2—3 мл) воды, присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Доводят раствор в колбе водой до метки и тщательно перемешивают. Через 1—2 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{\text{макс}} = 650\text{—}700\text{ нм}$). В качестве раствора сравнения применяют воду. Если в растворе присутствует мышьяк (более 0,03%) и кремний (более 0,5%), то измерение окраски раствора необходимо проводить сразу же в течение первых 1—2 мин после прибавления молибденовокислого аммония.

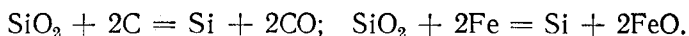
Содержание фосфора (%) вычисляют по калибровочной кривой, построенной по стандартным образцам с различным содержанием фосфора, охватывающим интервал содержания его в исследуемых пробах, либо по стандартным растворам фосфора, к которым предварительно добавляют железоаммониевые квасцы и проводят их затем через все стадии анализа:

$$P = m \cdot 100/H,$$

где m — количество фосфора, найденное по калибровочному графику, г; H — навеска сплава, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ

Кремний в тех или иных количествах является обычным компонентом всех железных сплавов, переходя в них непосредственно из руды и других шихтовых материалов в результате восстановительных реакций, сопровождающих плавку:



При содержании кремния меньше 0,3% присутствие его практически не влияет на свойства металла. При увеличении содержания кремния выше этого предела повышается хрупкость, твердость и понижается сопротивление удару. Увеличение содержания кремния выше 0,5% повышает стойкость металла к коррозии, поэтому кремний специально добавляют в легированные стали. Стали большинства марок содержат кремний в пределах от 0,1 до 1%; в чугунах содержание кремния составляет в пределах от десятых долей процента до 4,5%. Находящийся в чугуне или стали кремний может присутствовать в трех формах:

а) в виде твердого раствора кремния в железе;

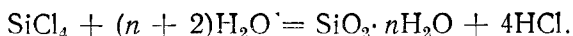
б) в форме неокисленного кремния — преимущественно в виде силицидов железа и марганца типа FeSi и MnSi или в виде более сложных соединений — бисилицидов, например, FeMnSi ;

в) в форме окисленного кремния, т. е. в виде силикатов типа: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и т. п., входящих в состав неметаллических включений.

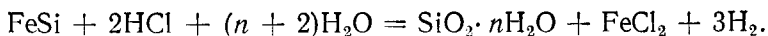
При анализе обычно определяют общее содержание кремния. При обработке исследуемого образца кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) или их смесями все соединения кремния разлагаются (за исключением $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), образуя кремниевую кислоту, значительная часть которой остается в коллоидном состоянии в растворе (силиказоль); меньшая часть кремниевой кислоты выпадает в осадок в студнеобразной хлопьевидной форме (силикагель). Промежуточными продуктами реакции разложения силицидов кислотами могут быть образующиеся в первой стадии летучие соединения кремния: четыреххлористый кремний SiCl_4 , различные силаны SiH_4 , Si_2H_6 и т. п., кремнехлороформ SiHCl_3 :



Однако потери кремния в виде этих летучих соединений не происходит, так как последние, будучи весьма непрочными, в момент их образования легко подвергаются гидролизу при взаимодействии с водной средой растворителя:



Общую реакцию, протекающую при растворении сплава, можно представить уравнением:



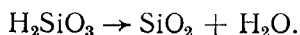
Под $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует иметь в виду, главным образом, ортокремниевую кислоту H_4SiO_4 , или $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кремний твердого раствора в результате действия кислоты также образует кремниевую кислоту. Некоторые труднорастворимые в кислотах ферросплавы переводятся в раствор предварительным сплавлением навески с содой, едким натром или пероксидом натрия с образованием растворимых щелочных солей кремниевой кислоты.

Для определения содержания кремния используют различные методы: гравиметрический, титриметрический, фотометрический и спектральный. Наиболее широкое применение в заводских лабораториях как при контроле процесса плавки, так и для маркировки сплава имеют гравиметрический и фотометрический методы.

При определении содержания кремния гравиметрическим методом необходимо всю образовавшуюся в результате растворения навески сплава кремниевую кислоту перевести в нерастворимое состояние, что достигается ее обезвоживанием (дегидратацией). Для этого полученный кислотный раствор сначала упаривают досуха при повышенной температуре. При этом молекулы кремниевой кислоты, удерживающие переменное количество молекул воды, теряют ее, переходя в практически нерастворимую метакремниевую кислоту:



Температурный режим обезвоживания и качество осадка зависят от вида кислоты, применяемой для растворения сплава (от 120°C при выпаривании с соляной кислотой до 300°C при выпаривании с серной кислотой). Наилучшим растворителем является смесь азотной, соляной и хлорной кислот, дающая после выпаривания до появления паров хлорной кислоты (200°C) наиболее чистые осадки кремниевой кислоты. Обезвоживание кремниевой кислоты не только переводит ее в практически нерастворимое состояние, но одновременно изменяет коллоидную, студнеобразную морфологию осадка, делает его компактным, лучше фильтрующимся и легче поддающимся промыванию. Однако, полное обезвоживание осадка кремниевой кислоты достигается только прокаливанием при высоких температурах ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$), что делает ее практически негигроскопичной:

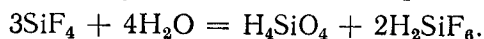


Правильно судить о количестве кремния по массе осадка SiO_2 тем не менее нельзя, потому что прокаленный осадок всегда бывает загрязнен адсорбированными им веществами, количество и характер которых зависят от состава анализируемого сплава и способа обезвоживания. Вместе с кремниевой кислотой в осадке могут находиться вольфрам, ниобий, тантал, титан, цирконий, многие карбиды, а также в небольших количествах оксиды железа, хрома, никеля и др. Поэтому для определения действительно

ного содержания кремния взвешенный осадок SiO_2 (загрязненный примесями) обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Фтористоводородная кислота, взаимодействуя с кремниевой кислотой, образует летучее соединение — фтористый кремний SiF_4 , в виде которого кремний отделяется от примесей:



Тигель с остатком (примесями) вновь прокаливают при той же температуре ($1000\text{—}1100^\circ\text{C}$) и взвешивают. По уменьшению массы тигля с его содержимым до и после обработки фтористоводородной кислотой находят массу чистого диоксида кремния SiO_2 , по которой и вычисляют содержание кремния в сплаве. Серная кислота образует с оксидами металлов — примесей нелетучие сернокислые соли, удерживая их, таким образом, количественно в тигле. При повторном прокаливании осадка (после удаления кремниевой кислоты) сернокислые соли металлов — примесей разлагаются и вновь образуют те же оксиды, в виде которых они были взвешены в первый раз совместно с диоксидом кремния. При отсутствии серной кислоты могло бы происходить образование летучих фторидов металлов — примесей, что привело бы к получению завышенных результатов по содержанию кремния. Серная кислота, кроме того, предупреждает образование нелетучих кремниевой и кремнефтористоводородных кислот в результате гидролиза фтористого кремния, что затрудняло бы полное удаление кремния в виде SiF_4 :



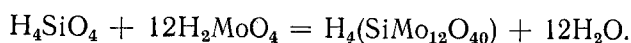
Гравиметрический метод определения содержания кремния из-за длительности пригоден лишь для выполнения маркировочных и арбитражных анализов. Для экспрессного (а также маркировочного) определения содержания кремния ($0,01\text{—}5\%$) в чугунах, сталях и сплавах применяют фотоколориметрический метод.

Определение содержания кремния фотоколориметрическим методом

Сущность метода

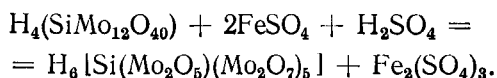
Метод основан на измерении желтой окраски растворимого комплексного соединения кремниевой кислоты с молибденово-кислым аммонием или синей окраски восстановленного до пятивалентного состояния молибдена, входящего в состав комплекса.

При взаимодействии ортокремниевой (находящейся в растворе) и молибденовой кислот образуется молибденокремниевая гетерополиокислота, окрашивающая раствор в желтый цвет:



Желтая молибденокремниевая кислота образуется в относительно слабокислой среде ($\sim 0,15$ н.), но, образовавшись, она устойчива и в растворах, концентрация кислоты в которых выше 2 н. При действии в кислой среде как неорганических (хлористое олово SnCl_2 , сернокислое закисное железо FeSO_4 , сернистоокислый натрий Na_2SO_3 , кислый сернистоокислый натрий NaHSO_3 , гидросернистоокислый натрий $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, пиросернистоокислый натрий $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и др.), так и органических (гидроксиламин, гидрохинон, гидразин, метол, аскорбиновая кислота, тиомочевина, бензидин и др.) восстановителей желтая молибденокремниевая кислота восстанавливается до соединения, содержащего молибден в более низшей степени окисления, которое называется молибденовой гетерополисинью. Это соединение окрашивает раствор в синий цвет.

Восстановление солью сернокислого закисного железа в сернокислом растворе (при концентрации H_2SO_4 2 н. и выше) протекает по реакции:



Для определения содержания кремния в соединениях с синей окраской необходимо, чтобы этому предшествовало завершение реакции образования формы гетерополикислоты с желтой окраской при соответствующей кислотности раствора. Применение более сильных восстановителей при определении содержания кремния в виде синей формы гетерополикислоты может привести к восстановлению молибдена не только из аниона гетерополикислоты, но и из самого реагента — молибденовокислого аммония, который применяют для образования этой кислоты и всегда вводят в анализируемый раствор в избытке. Избыток восстановителя сверх рекомендуемого соответствующим методом количества может вызвать образование низших оксидов молибдена желтого цвета, которые в сочетании с молибденовой гетерополисинью молибденокремниевой гетерополикислоты придадут раствору зеленый цвет, что снижает чувствительность метода.

Желтая окраска молибденокремниевой гетерополикислоты является более устойчивой, но менее интенсивной и чувствительной, чем синяя; чувствительность метода определения содержания кремния по желтой окраске равна 0,5 мкг/мл, а по синей — 0,1 мкг/мл.

Важным условием получения воспроизводимых результатов определения содержания кремния фотоколориметрическим методом как по желтой, так и по синей окраске гетерополикислоты является необходимость соблюдения определенной кислотности раствора, а также количества и последовательности прибавления соответствующих реагентов. Определению кремния мешают фосфорная, вольфрамовая, мышьяковая и ванадиевая кислоты.

Желтая окраска молибденофосфорной гетерополикислоты, образующейся в аналогичных условиях, может быть устранена прибавлением к раствору фтористого натрия или винной кислоты. Этого можно достигнуть также повышением кислотности раствора (2 н. и выше), при которой молибденофосфорная (а также молибденомышьяковая и молибденованадиевая) гетерополисинь не образуется (восстановление молибденованадиевого комплекса в серноокислом растворе протекает при pH около 1,25, а молибденомышьякового и молибденофосфорного комплексов — при pH около 1,5).

Измерение интенсивности окраски раствора как в случае желтой, так и синей форм молибденокремниевой гетерополикислоты может быть проведено непосредственно в анализируемом растворе или же в органическом растворителе, с помощью которого каждая из этих форм может быть предварительно извлечена (экстрагирована) из раствора. Такими растворителями обычно являются эфир, изобутиловый и изоамиловый спирты и др.

Фотоколориметрическим методом кремний определяют в углеродистых, легированных сталях и в чугунах.

Необходимые реагенты

1. Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор.
 2. Железоаммониевая серноокислая соль (соль Мора), 6%-ный раствор.
 3. Калия перманганат, 0,6%-ный раствор.
 4. Кислота азотная, 3 н. раствор.
 5. Кислота соляная, 3 н. раствор.
 6. Натрий фтористый, 2%-ный раствор.
 7. Натрий кремнекислый, стандартный раствор: 0,4281 г мелкоизмельченного диоксида кремния (ч. д. а.) сплавляют в платиновом тигле с 2,5—3 г безводного углекислого натрия (ч. д. а.). Полученный плав растворяют в воде, разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1 л до метки и тщательно перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,0002 г кремния. В случае необходимости раствор может быть разбавлен до более низкой концентрации.
 8. Пероксид водорода, свежеприготовленный 15%-ный раствор.
 9. Стандартный образец стали или чугуна с известным содержанием кремния.
- Примечание.* Для приготовления растворов реагентов следует применять бидистиллат или деонизованную воду.

Выполнение определения

1. *Определение по желтой окраске молибденокремниевой гетерополикислоты.* Растворяют 0,2 г (при содержании кремния выше 0,9% — 0,1 г) средней пробы сплава в конической колбе вместимостью 100—150 мл в 20 (соответственно в 15) мл азотной кислоты при умеренном нагревании (80—85° С) на водяной бане. По прекращении растворения приливают 2 мл пероксида водорода так, чтобы он не попал на стенки колбы, и продолжают нагревать еще 3 мин (пероксид водорода добавляют для устранения влияния посторонних окрашиваний раствора). Не охлаждая раствора, приливают к нему по каплям раствор перманганата калия (для разрушения карбидов) до устойчивой красно-фиолетовой окраски

(0,2—0,5 мл) и нагревают около 25—35 с. После этого восстанавливают избыток перманганата калия и одновременно растворяют образовавшийся осадок $MnO(OH)_2$, прибавляя к горячему раствору 2 мл соляной кислоты. Осадок должен при этом весь раствориться; если необходимо, раствор нагревают еще 10—15 с.

После того как анализируемый раствор станет совершенно прозрачным (наличие небольшого легко оседающего осадка карбидов дальнейшему выполнению анализа не мешает), его охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, ополаскивают коническую колбу 2—3 раза водой, присоединяя ее к раствору в мерной колбе, разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой из мерной колбы 25 мл анализируемого раствора и переносят его в сухой стакан вместимостью 50—75 мл. К раствору в стакане приливают 5 мл раствора молибденовокислого аммония, дают постоять в течение 5—6 мин, после чего тут же приливают 10 мл раствора фтористого натрия, хорошо перемешивают и в течение не более 3 мин производят измерение на фотоколориметре с применением синего (фиолетового) светофильтра (область пропускания 400—450 нм). В качестве нулевого раствора (раствор сравнения) используют тот же анализируемый раствор в количестве 25 мл, к которому приливают 5 мл воды (вместо 5 мл молибденовокислого аммония) и 10 мл раствора фтористого натрия и хорошо перемешивают.

Содержание кремния находят по калибровочной кривой, построенной по растворам стандартных образцов, приготовленных в тех же условиях, в каких определяют содержание кремния, либо по стандартным растворам кремнекислого натрия. Следует пользоваться двумя калибровочными кривыми: одной для содержания кремния до 0,9%, другой — выше 0,9%.

2. *Определение по окраске молибденкремниевой гетерополисини.* Навеску 0,1 г средней пробы стали или чугуна в виде мелкой стружки переводят в раствор по вышеописанной методике. Отбирают из мерной колбы вместимостью 100 мл 5 мл анализируемого раствора и переносят его в другую мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл (в зависимости от содержания кремния), в которую заранее наливают 20 (в мерную колбу вместимостью 50 мл) или 40 мл (в мерную колбу вместимостью 100 мл) воды. К взятой аликвотной части раствора приливают 5 мл раствора молибденовокислого аммония, слегка перемешивают и по истечении 3 мин приливают 10 мл раствора фтористого натрия, перемешивают и снова выдерживают около 3 мин. Раствор в колбе окрашивается при этом в желтый цвет образовавшейся молибденкремниевой гетерополикислотой. Затем приливают 5 мл раствора соли Мора, перемешивают, разбавляют водой до метки и вновь перемешивают. Раствор приобретает синий цвет в результате восстановления молибдена, входящего в состав гетерополикислоты. Светопоглощение раствора измеряют на фотоколориметре с использованием красного светофильтра ($\lambda_{\text{макс}} = 675$ —

— 700 нм). В качестве раствора сравнения применяют анализируемый раствор без добавления молибденовокислого аммония.

Содержание кремния (%) находят по калибровочной кривой, построенной по растворам стандартных образцов, приготовленных в тех же условиях, что и анализируемый раствор, или по стандартным растворам кремнекислого натрия:

$$Si = m \cdot 100 / H,$$

где m — количество кремния, найденное по калибровочному графику, г; H — навеска сплава, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА

Марганец относится к легирующим элементам и содержится практически во всех железных сплавах. Обычно содержание марганца в сталях составляет 0,3—0,8%. В конструкционных, нержавеющих, кислотоупорных и других специальных сталях содержание его составляет 2—3% и доходит до 15%. В чугунах марганца содержится обычно 0,5—4,0%, в некоторых сортах от 10 до 25% марганца.

В железных сплавах марганец может присутствовать в различных формах: в форме твердого раствора в железе; в виде химических соединений с серой (MnS), кремнием (силициды $MnSi$, Mn_3Si и др.) азотом (нитриды Mn_3N_2 , Mn_5N_2), углеродом (карбиды Mn_3C , Mn_3C_4), в форме силиката ($MnSiO_3$, Mn_2SiO_4). На практике перечисленные формы марганца определяют обычно совместно, т. е. находят общее его содержание.

Большинство соединений марганца легко растворяется в кислотах, поэтому для разложения углеродистых и низколегированных сталей и чугунов применяют обработку проб разбавленными кислотами. Для определения марганца в высоколегированных сталях (высокохромистых, вольфрамовых и т. п.) и некоторых чугунах и сплавах приходится производить растворение специальными приемами.

Определение содержания марганца может быть проведено различными химическими и физико-химическими методами.

Гравиметрический метод определения содержания марганца, заключающийся в выделении его в виде фосфорнокислого марганца-аммония $MnNH_4PO_4$ с последующим прокаливанием и взвешиванием в виде пирофосфата марганца $Mn_2P_2O_7$, занимает много времени, так как требует предварительного отделения марганца от мешающих определению элементов (железо, алюминий, цинк и др.). Поэтому метод применяется лишь при контрольных или арбитражных анализах.

Наиболее применимыми для определения содержания марганца являются титриметрические окислительно-восстановительные методы, основанные на окислении двухвалентного марганца, обра-

зующегося в результате растворения навески сплава в соответствующей кислоте или в их смеси. Марганец, как известно, обладает переменной валентностью: в водном растворе он образует ионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{IV} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- . Поэтому в зависимости от силы используемых окислителей, а также условий окисления (кислотность среды, температура, наличие катализатора) окисление марганца может быть проведено до трех-, четырех- или семивалентного состояний ($E_{Mn^{III}+e/Mn^{II}}^{\circ} = +1,59$ В в 7N H_2SO_4 ; $E_{MnO_2+4H^{+}+2e/Mn^{2+}+2H_2O}^{\circ} = +1,22$ В; $E_{MnO_4^{-}+8H^{+}+5e/Mn^{2+}+4H_2O}^{\circ} = +1,51$ В).

При окислении Mn^{2+} до Mn (IV) [персульфатом аммония в слабокислой среде, $E_{S_2O_8^{2-}+2e/2SO_4^{2-}}^{\circ} = +2,05$ В; хлорноватокислым калием в азотнокислой среде $E_{2ClO_3^{-}+12H^{+}+10e/Cl_2+6H_2O}^{\circ} = +1,47$ В; перманганатом калия в присутствии слабого окислителя $Zn(OH)_2$ $E_{MnO_4^{-}+4H^{+}+3e/MnO_2+2H_2O}^{\circ} = +1,69$ В; пероксидом водорода в аммиачном растворе или в растворе едкой щелочи, $E_{H_2O_2+2H^{+}+2e/2H_2O}^{\circ} = +1,77$ В] полученный осадок $MnO(OH)_2$ отфильтровывают и растворяют в растворе восстановителя ($FeSO_4$, $H_2C_2O_4$), избыток которого оттитровывают далее раствором перманганата калия, на основании чего и вычисляют содержание марганца. Выделением марганца в виде осадка гидрата диоксида достигается, кроме того, отделение его практически от всех сопутствующих элементов, что в ряде случаев необходимо проводить, поскольку некоторые из них (Cr, V, Co, Ni) могли бы мешать дальнейшему его определению.

Определение марганца, основанное на окислении Mn^{2+} в кислой среде до семивалентного MnO_4^{-} (персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра; висмутатом натрия, $E_{BiO_3^{-}+4H^{+}+2e/BiO^{+}+2H_2O}^{\circ} > +1,86$ В; иоднокислым калием, $E_{IO_4^{-}+2H^{+}+2e/IO_3^{-}+H_2O}^{\circ} = +1,63$ В), сопровождается последующим восстановлением путем титрования марганцевой кислоты в кислой среде вновь до двухвалентного. Восстановление протекает при комнатной температуре (18—20° С) и осуществляется различными соединениями [мышьяковистокислым натрием $E_{AsO_3^{-}+4H^{+}+2e/AsO_3^{3-}+2H_2O}^{\circ} = +0,56$ В; смесью мышьяковистокислого и азотистокислого натрия (арсенито-нитритная смесь), солью Мора, $E_{Fe^{3+}+e/Fe^{2+}}^{\circ} = +0,77$ В].

Название многочисленных методов определения содержания марганца связано с природой применяемого окислителя и восстановителя, например, метод, основанный на окислении Mn^{2+} персульфатом аммония до марганцевой кислоты $HMnO_4$ с последующим восстановлением ее мышьяковистокислым натрием до Mn^{2+} , называется персульфатно-арсенитным. Этот метод получил наибольшее практическое применение в заводских и других лабораториях как более быстрый и достаточно точный. Поэтому он ис-

пользуется как для экспрессных, так и для маркировочных анализов образцов, содержащих от 0,05 до 3% марганца.

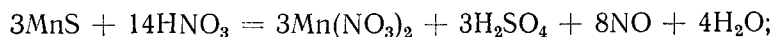
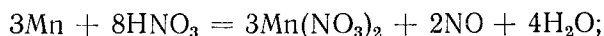
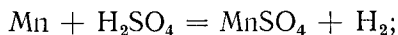
Наряду с окислительно-восстановительными методами для определения содержания марганца применяют и комплексонометрический, основанный на титровании раствора, содержащего комплексное соединение двухвалентного марганца с индикатором хромовым темносиним, раствором комплексона III.

Определение содержания марганца персульфатно (-серебряным) -арсенитным методом

Сущность метода

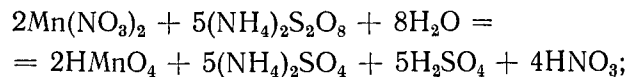
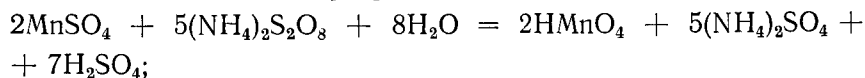
Метод основан на окислении двухвалентного марганца, образующегося при растворении в кислотах анализируемого сплава, до семивалентного — марганцевой кислоты с последующим восстановлением ее титрованным раствором мышьяковистокислого натрия (или раствором арсенита-нитрита).

Для разложения сплава применяют смесь азотной, серной и фосфорной кислот. При этом содержащиеся в сплаве металлический марганец и его соединения образуют соответствующие соли:

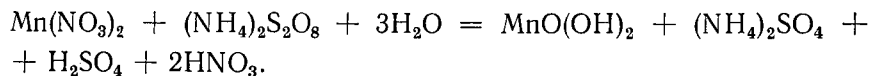


Азотная кислота, а отчасти и серная являются растворителями; фосфорную кислоту применяют для переведения трехвалентного железа в бесцветный комплекс, так как иначе красная окраска раствора, обусловленная присутствием соли трехвалентного железа, будет маскировать фиолетовую окраску от образующейся марганцевой кислоты. Кроме того, фосфорная кислота в значительной мере стабилизирует марганцевую кислоту, предупреждая ее разложение при нагревании раствора и, следовательно, выпадение в осадок диоксида марганца.

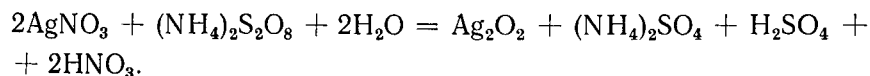
Образующиеся при растворении сплава оксиды азота следует удалять кипячением, так как они, являясь восстановителями, будут препятствовать образованию марганцевой кислоты, разрушая перманганат-ион. Полученный раствор двухвалентного марганца окисляют при нагревании персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора:



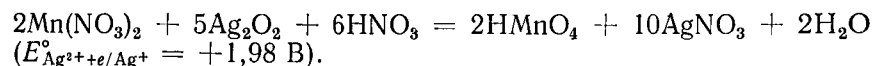
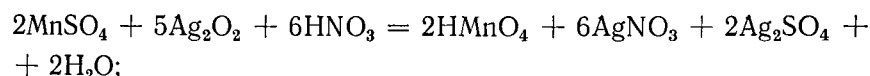
при этом раствор окрашивается в характерный фиолетово-красный цвет. В отсутствие азотнокислого серебра образуется гидрат диоксида марганца:



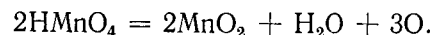
Роль ионов серебра заключается в передаче кислорода от окислителя $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ к восстановителю Mn^{2+} образующимся пероксидом серебра:



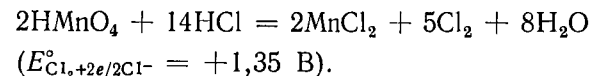
Затем пероксид серебра окисляет двухвалентный марганец в семивалентный:



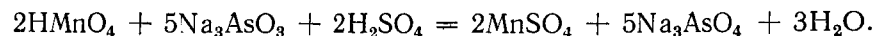
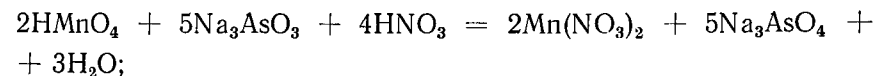
После появления окраски раствор кипятят короткое время для разрушения избытка персульфата. При слишком сильном и длительном кипячении возможно образование осадка диоксида марганца в результате разложения образовавшейся марганцевой кислоты:



При окислении марганца в кислой среде в растворе не должно быть соляной кислоты и ее солей, поскольку перманганат-ион восстанавливается хлорид-ионами с образованием вновь ионов двухвалентного марганца:

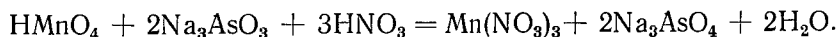
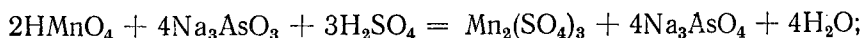
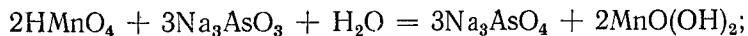


Полученную марганцевую кислоту титруют раствором мышьяковистокислого (арсенита) натрия:



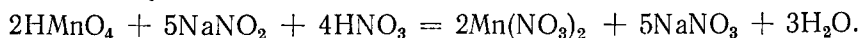
Однако реакция между марганцевой кислотой и арсенитом не протекает стехиометрически, так как она должна бы протекать согласно вышеприведенным уравнениям. В конце титрования

марганец не полностью переходит в двухвалентную форму, часть ионов MnO_4^- восстанавливается до Mn^{3+} и Mn^{IV} :



Таким образом, по окончании титрования в растворе будут находиться различные соединения марганца со средней валентностью около 3,5. Поэтому конец реакции восстановления не очень ясен (раствор принимает слабую зеленовато-коричневую окраску), в особенности при большом содержании марганца, что приводит к ошибкам. Но зато определение этим методом выполняется быстро, и поэтому оно применяется при экспресс-анализах. Во избежание получения неточных результатов титр раствора мышьяковистого натрия по марганцу необходимо устанавливать по стандартному образцу соответствующего материала строго в тех же условиях, в каких выполняется само определение содержания марганца в анализируемых образцах.

Для устранения основного недостатка арсенитного способа предложен другой вариант титрования: титрование смесью арсенита и нитрита натрия. Нитрит натрия предотвращает образование промежуточных степеней окисления марганца, полностью (стехиометрически) восстанавливая марганец в марганцевой кислоте до двухвалентного состояния:

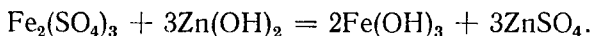
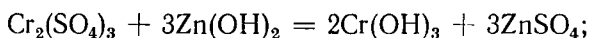
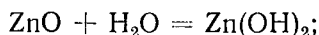


Однако процесс восстановления при титровании только раствором нитрита натрия протекает медленно, кроме того сам раствор нитрита натрия недостаточно устойчив. Присутствие арсенита ускоряет вышеприведенную реакцию. Таким образом, оба компонента смеси NaNO_2 и Na_3AsO_3 оказывают при совместном присутствии положительное влияние на процесс восстановления (титрования). При одновременном действии этих восстановителей процесс восстановления марганцевой кислоты в двухвалентный марганец идет почти согласно стехиометрическим уравнениям при условии отсутствия в растворе ионов серебра, которые перед титрованием должны быть удалены из раствора прибавлением к нему раствора хлорида натрия.

Титрование следует проводить в хорошо охлажденном растворе и быстро; в противном случае восстановленный марганец может вновь частично окислиться до семивалентного неполностью разложившимся в процессе его кипячения персульфатом аммония при участии ионов серебра, что привело бы к получению завышенных результатов по содержанию марганца. Процесс обратного окисления двухвалентного марганца ускоряется при недостаточном охлаждении анализируемого раствора перед титрованием.

При соблюдении указанных условий конец титрования при употреблении арсенит-нитритной смеси вполне отчетлив. Однако и в этом случае титр раствора арсенита-нитрита по марганцу рекомендуется устанавливать в условиях практического выполнения определения марганца, т. е. по соответствующему стандартному образцу. Арсенитно-нитритный способ достаточно точен и применяется при маркировочных анализах.

Определению марганца персульфатным методом мешает высокое содержание хрома (выше 1,5—2%) и кобальта, вызывающих окраску раствора, на фоне которой трудно установить конец титрования. Для предотвращения окисления хрома в бихромовую кислоту его предварительно отделяют от марганца (совместно с Fe, Al, W, Mo, V, Ti, Cu и другими металлами) осаждением взмученным в воде оксидом цинка:



После осаждения оксидом цинка в растворе остаются марганец, никель и кобальт. В присутствии больших количеств кобальта розовая окраска его солей затрудняет возможность установления конца титрования. В этом случае проводят предварительное отделение марганца осаждением его в виде осадка гидрата диоксида марганца. Если легирующие элементы присутствуют в обычных количествах, то определению марганца персульфатным методом они не мешают.

Необходимые реагенты

1. Аммоний надсернистый (персульфат), 25%-ный раствор.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
4. Кислота фосфорная (пл. 1,7).
5. Смесь кислот: к 500 мл воды приливают тонкой струей при размешивании 125 мл концентрированной серной кислоты; после некоторого охлаждения приливают 275 мл концентрированной азотной кислоты и 100 мл фосфорной кислоты и затем размешивают. Добавляют к смеси кислот раствор 1 г азотнокислого серебра в 25—30 мл воды и вновь хорошо перемешивают раствор.
6. Оксид цинка: суспензия 20—25 г мелкоизмельченного оксида цинка, не содержащего марганца и хлористых солей, в 100—120 мл воды.
7. Натрий мышьяковистокислый, титрованный раствор: 1,7 г мышьяковистого ангидрида As_2O_3 в 5 л раствора. Титр раствора мышьяковистокислого натрия по марганцу устанавливают по стандартному образцу с содержанием марганца и других элементов, близким к содержанию их в анализируемых образцах.
8. Натрий мышьяковистокислый, содержащий азотистокислый натрий (арсенито-нитритная смесь), титрованный раствор: 6,5 г мышьяковистого ангидрида As_2O_3 и 4,25 г азотистокислого натрия в 5 л раствора. Титр раствора арсенит-нитрита устанавливают по стандартному образцу.
9. Натрий углекислый, безводный, 25%-ный раствор.
10. Натрий хлористый, 0,5%-ный раствор.

Выполнение определения

Вариант I (при содержании хрома не выше 2% и кобальта не выше 0,1%). Помещают 0,2—0,3 г средней пробы чугуна или стали в виде мелкой стружки в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют в 20—25 мл смеси кислот (в вытяжном шкафу). Растворение вначале ведут при комнатной температуре, накрыв колбу часовым стеклом. По прекращении бурной реакции (спустя 2—3 мин) колбу ставят на песчаную баню и нагревают до слабого кипения жидкости для растворения всей навески и удаления бурых оксидов азота. При анализе чугуна в полученном растворе может оказаться темный осадок графита, который при взбалтывании колбы должен легко взмучиваться. Более крупные и тяжелые (быстроосаждающиеся) частички следует осторожно размять сплюснутым концом стеклянной палочки [при наличии значительного осадка графита, который может помешать наблюдению окраски при титровании марганцевой кислоты, полученный раствор разбавляют 25 мл воды, отфильтровывают осадок, промывают его 3—4 раза горячим 3%-ным (по объему) раствором азотной кислоты и отбрасывают. В этом случае последующее разбавление раствора (фильтрата) производят 25 мл воды вместо 60—70 мл (см. ниже) 1].

Полученный раствор разбавляют 60—70 мл горячей воды и приливают к нему 10—15 мл раствора персульфата аммония. Далее раствор быстро нагревают на электроплитке до кипения и кипятят не более 1,5—2 мин, чтобы избежать возможного частичного разложения марганцевой кислоты (за начало кипения следует принимать момент образования крупных пузырьков газа по всему объему раствора). При этом раствор должен приобрести фиолетово-красную окраску и быть прозрачным. Колбу снимают с плиты, дают постоять в течение 2—3 мин для окончания процесса окисления Mn^{2+} в марганцевую кислоту, а затем, покрыв горлышко колбы стаканом, охлаждают раствор в струе проточной воды до 15—20° С. Охлажденный раствор титруют раствором мышьяковистокислого натрия сначала быстро, а затем, когда окраска раствора перейдет в розовую, более медленно, до полного ее исчезновения (раствор в колбе может стать не бесцветным, а остаться окрашенным в зеленый или желтый цвет, что бывает при наличии в растворе солей никеля или хрома). В случае использования арсенито-нитритной смеси к охлажденному анализируемому раствору следует прилить перед титрованием 10 мл раствора хлористого натрия и перемешать раствор.

Содержание марганца (%) вычисляют по формуле:

$$Mn = (VT_{Mn} \cdot 100) / H,$$

где V — объем раствора мышьяковистокислого натрия (или арсенито-нитритной смеси), затраченный на титрование марганцевой кислоты, мл; T_{Mn} — титр раствора мышьяковистокислого натрия

(или арсенито-нитритной смеси) по марганцу, г/мл; H — навеска образца, г.

Вариант II (при содержании хрома более 2% и кобальта не выше 0,1%). Растворяют 1,5 г средней пробы стали в конической колбе вместимостью 250 мл в 30—35 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане. По прекращении реакции к раствору приливают небольшими количествами (по 0,3—0,5 мл) 5—6 мл концентрированной азотной кислоты для разложения карбидов хрома и других соединений, нагревают раствор до кипения и кипятят 3—5 мин для удаления бурых оксидов азота. Полученный раствор переливают через воронку в мерную колбу вместимостью 250 мл и ополаскивают колбу, где проводилось растворение навески, 2—3 раза горячей водой, которую присоединяют к раствору в мерной колбе. Раствор сплава несколько охлаждают и приливают к нему раствор углекислого натрия до выпадения незначительного осадка гидроксидов железа, который затем растворяют прибавлением нескольких капель серной кислоты (1 : 4). К подготовленному таким путем раствору, нагретому до 65—75° С, приливают небольшими количествами (по 3—4 мл) хорошо взмученный в воде оксид цинка, тщательно взбалтывая каждый раз содержимое колбы, до наступления полной коагуляции осадка гидроксидов железа и др. Осадок (обычно темно-желтого цвета) должен в этот момент хорошо осесть, а раствор над ним стать прозрачным; это происходит, когда на дне колбы окажется небольшой избыток ZnO . Содержимое колбы нагревают 3—5 мин при 75—80° С. При этом на дне колбы должен сохраняться незначительный белый осадок оксида цинка. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Дав отстояться осадку гидроксидов и других соединений, берут пипеткой над осадком, стараясь не взмучивать его, аликвотную часть раствора, равную 50 мл, что соответствует 0,3 г навески пробы, и переносят ее в коническую колбу вместимостью 300 мл. К раствору приливают 15—20 мл смеси кислот и в дальнейшем, начиная с окисления марганца раствором персульфата аммония в присутствии азотнокислого серебра и кончая титрованием его раствором мышьяковистокислого натрия (или арсенито-нитритной смеси) и вычислением содержания марганца, поступают так, как описано в варианте I.

Определение содержания марганца потенциометрическим (некомпенсационным) методом
(при содержании ванадия $< 0,3\%$)

Сущность метода

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до трехвалентного раствором перманганата калия в нейтральной среде (рН около 7) в присутствии пирофосфорнокислого натрия,

образующего с ионами Mn^{3+} растворимое комплексное соединение:
 $8MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$;
 $Mn_2(SO_4)_3 + 6Na_4P_2O_7 + 12H_2O = 2Na_3[Mn(H_2P_2O_7)_3] +$
 $+ 12NaOH + 3Na_2SO_4$.

Это позволяет проводить реакцию окисления марганца практически до конца. Эквивалентную точку фиксируют потенциометрически, используя биметаллическую пару электродов Pt — W. Метод достаточно точный, быстрый и применим для определения марганца в металлах и сплавах при содержании его от 0,1 до 95%. Большинство элементов (в том числе Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo (VI), W (VI), Al^{3+} и др.) не мешает определению содержания марганца даже при значительном их количестве, так как связывается в растворимые пирофосфатные комплексные соединения. Не мешают также хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты. Мешающее влияние ванадия и сурьмы устраняется предварительным отделением марганца в виде осадка гидрата диоксида.

Необходимые реагенты и приборы

1. Аммоний надсерноокислый (персульфат), твердый.
2. Перманганат калия 0,05 н. раствор. Титр раствора перманганата калия на марганец устанавливают в идентичных условиях по стандартному образцу чугуна или стали с содержанием марганца и других элементов, близких к содержанию их в анализируемой пробе.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
4. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
5. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
6. Натрий пирофосфорнокислый, 10%-ный раствор.
7. Пергидроль (30%-ный раствор пероксида водорода).
8. Универсальная индикаторная бумага.
9. Установка для некомпенсационного потенциометрического титрования с парой электродов Pt—W (см. рис. 12).

Выполнение определения

Помещают 0,5—1,0 г средней пробы чугуна или стали в стакан вместимостью 250—300 мл, приливают 30 мл концентрированной соляной кислоты, и нагревают на песчаной бане до прекращения реакции. Затем приливают 15—20 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты, 5—10 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать до появления паров SO_3 , которым дают выделяться в течение 2—3 мин. При наличии в полученном растворе черного мелкого остатка неразложившихся карбидов прибавляют небольшое количество (0,5—1 г) персульфата аммония и продолжают нагревать при выделении паров SO_3 до полного растворения карбидов. В случае, если часть карбидов не растворится, следует, несколько охладив содержимое стакана, прибавить к раствору 10—15 капель пергидроля и продолжать нагревание на песчаной бане.

Полученный прозрачный раствор сплава охлаждают, разбавляют 50—100 мл воды, нагревают до растворения солей и ки-

пятят в течение 4—5 мин. Охладив раствор, переливают его в мерную колбу вместимостью 250 мл, ополаскивают стакан несколько раз небольшими порциями воды, присоединяя ее к общему раствору в мерной колбе, доливают раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой из мерной колбы 50 мл раствора, переносят его в стакан вместимостью 250—300 мл, приливают 100 мл раствора пирофосфата натрия и проверяют среду раствора по универсальной индикаторной бумаге. Если реакция раствора кислая ($\text{pH} < 7$), приливают раствор пирофосфата натрия до $\text{pH} 7$ по универсальной индикаторной бумаге, если щелочная ($\text{pH} > 7$) — по каплям азотную кислоту (1 : 1) до $\text{pH} 7$. Правильная нейтрализация раствора является необходимым условием получения устойчивых результатов определения. В стакан с анализируемым раствором опускают мешалку и электроды. Мешалку приводят во вращение, перемешивают раствор в течение 1 мин и, не выключая мешалку, титруют марганец раствором перманганата калия до резкого отклонения стрелки милливольт-микроамперметра, что соответствует максимальному изменению потенциала раствора. Титрование повторяют 1—2 раза с новой аликвотной частью анализируемого раствора. После каждого титрования электроды промывают серной кислотой (1 : 10) и водой. После окончания работы электроды оставляют погруженными в стакане с водой.

Содержание марганца (%) вычисляют по формуле

$$Mn = (VT_{Mn} \cdot 100)/H,$$

где V — объем раствора перманганата калия (среднее значение из нескольких титрований), затраченный на титрование, мл; T_{Mn} — титр раствора перманганата калия по марганцу, г/мл; H — навеска сплава, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА И ВАНАДИЯ

Хром и ванадий относятся к числу наиболее широко распространенных легирующих элементов железных сплавов и обычно сочетаются. Наличие хрома придает стали твердость, прочность и значительно повышает устойчивость против коррозии (нержавеющие стали). Введение в сталь небольших количеств ванадия увеличивает ее упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву.

Содержание хрома в железных и других сплавах колеблется в широких пределах (0,1—0,2% в некоторых углеродистых, динамной и трансформаторной сталях, 1,5% в конструкционных, 5—7% в инструментальных, 12—30% в нержавеющих, кислотоустойчивых и жаропрочных сталях). Хром содержится также в некоторых литейных чугунах в количестве 1,5—3,5%. Содержание хрома в феррохроме составляет 60—70%.

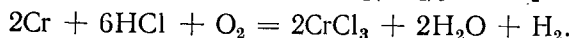
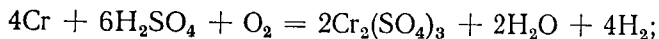
Содержание ванадия обычно ниже содержания хрома и составляет в конструкционных сталях 0,1—0,15%, в инструментальных 0,15—0,65%, в быстрорежущих 0,25—2,5%. Феррованадий содержит 35—40% ванадия. Незначительные количества ванадия (сотые доли процента) можно обнаружить во многих чугунах, куда он попадает из шихтовых материалов.

В железных сплавах хром и ванадий могут содержаться в нескольких формах (фазовых состояниях): в виде твердого раствора в железе (т. е. в металлическом состоянии); в форме карбидов Cr_4C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $\text{Fe}_3\text{C} \cdot 3\text{Cr}_3\text{C}_2$, VC , V_4C_3 , V_2C и др., в форме нитридов CrN , Cr_2N , VN , в форме оксидов Cr_2O_3 , V_2O_3 , в форме силицидов Cr_3Si , CrSi , CrSi_2 . На практике все эти формы каждого из элементов определяются в большинстве случаев совместно, т. е. как общее содержание хрома и общее содержание ванадия.

Хорошими растворителями высокохромистых сталей и сплавов являются соляная и разбавленная серная кислота в отсутствие окислителей, так как последние пассивируют металл, образуя окисную пленку на его поверхности, которая препятствует дальнейшему растворению сплава:

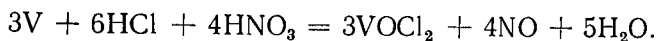
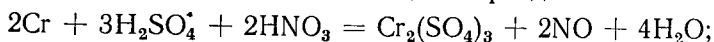


Растворение при доступе воздуха приводит к образованию трехвалентного хрома:



Карбиды и нитриды хрома и ванадия являются весьма устойчивыми по отношению к разбавленным серной и азотной кислотам. Поэтому для их разложения применяют концентрированную азотную кислоту. Разложение карбидов и нитридов достигается также выпариванием раствора с хлорной кислотой до выделения ее паров или с серной и фосфорной кислотами (тоже до выделения их паров). В последнем случае для ускорения разложения карбидов и нитридов во время выделения паров кислот добавляют небольшое количество сухого персульфата калия или аммония.

Обычно сплав растворяют в соляной или разбавленной серной кислоте в присутствии азотной кислоты. При наличии стойких карбидов добавляют сухой персульфат аммония или нитрат калия, в результате чего темный осадок карбидов исчезает:



Определение содержания хрома и ванадия может быть проведено гравиметрическим, титриметрическим, фотометрическим, потенциометрическим и спектральными методами.

При гравиметрическом определении хрома его осаждают аммиаком или другими основаниями (большей частью органическими) в виде гидроксида, который прокачивают и взвешивают в виде Cr_2O_3 . При действии 8-оксихинолина хром и ванадий образуют соответствующие осадки, которые могут быть высушены или прокалены и взвешены в виде оксидов Cr_2O_3 и V_2O_5 . Хромат- и ванадат-ионы осаждаются при действии закисной азотной кислоты, а также растворимых солей бария и свинца соответственно в виде соединений Hg_2CrO_4 , HgVO_3 , BaCrO_4 , $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$, PbCrO_4 , $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. Два первых осадка после прокачивания взвешиваются в виде оксидов Cr_2O_3 и V_2O_5 . Хроматы бария и свинца, а также ванадат бария изменений при прокаливании не претерпевают, а ванадат свинца переходит в $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. При всех указанных методах гравиметрического определения хрома и ванадия возникает необходимость их предварительного отделения от сопутствующих элементов, что занимает много времени. Поэтому при контроле металлургического производства эти методы не получили заметного применения. То же замечание остается справедливым и по отношению к фотометрическим методам определения хрома и ванадия, которые по указанной причине используются лишь при проведении контрольных (арбитражных) анализов.

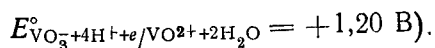
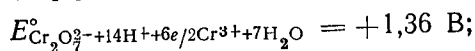
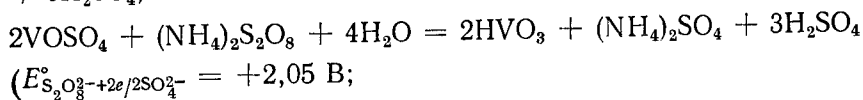
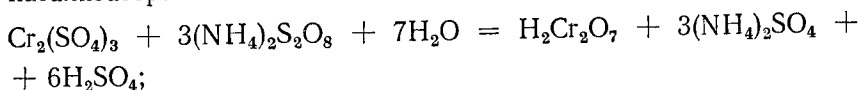
Определение малых количеств хрома (до 0,6%) основано на реакции окисления хромовой кислотой дифенилкарбазида с образованием соединения красно-фиолетового цвета. Для определения ванадия используют образование окрашенных соединений с пероксидом водорода (красно-оранжевого цвета), с купферроном (красно-коричневого цвета) и с 8-оксихинолином (фиолетово-черного цвета). Кроме того, ванадий может быть определен по красно-фиолетовой окраске соединения, получающегося при восстановлении вольфрамованадофосфорной кислоты $\text{H}_5(\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40})$ хлопистым оловом.

Наиболее распространенными методами определения содержания хрома и ванадия являются титриметрические окислительно-восстановительные методы. Хром и ванадий, подобно марганцу и другим элементам, обладают переменной валентностью и образуют в растворе многочисленный ряд ионов со степенью окисления от +2 до +5 для ванадия и до +6 для хрома, из которых наиболее аналитически важными являются для хрома катион Cr^{3+} (имеющий в водном растворе вследствие гидратации фиолетовый цвет) и анионы хромит CrO_2^- (зеленый цвет), хромат CrO_4^{2-} (желтый цвет) и бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый цвет), а для ванадия катион ванадил $\text{VO}^{2+}(\text{V}_2\text{O}_2^{4+})$ (синий цвет) и анион ванадат VO_3^- (бледно-желтый цвет).

Все титриметрические ред-окс-методы определения хрома основаны на предварительном окислении его в хромовую кислоту (ион CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) с последующим восстановлением (путем титрования) последней до иона Cr^{3+} . Те же методы определения ванадия основаны либо на окислении (путем титрования) четырех-

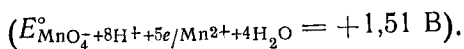
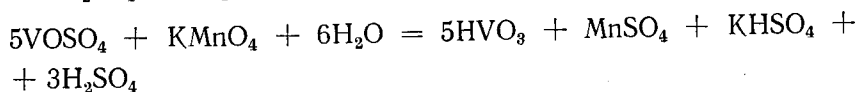
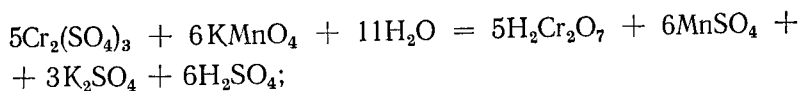
валентного ванадия (VO^{2+}) в пятивалентный (VO_3^-), либо на восстановлении (опять же путем титрования) VO_3^- соответственно в VO^{2+} . При любом способе окисления трехвалентного хрома в шестивалентный в присутствии ванадия происходит одновременное количественное окисление последнего в ванадиевую кислоту (ион VO_3^-).

Наиболее часто окисление проводят персульфатом аммония при нагревании и в присутствии ионов серебра, играющих роль катализатора:



При комнатной температуре особенно в отсутствие ионов серебра ни ионы Cr^{3+} , ни ванадил-ионы персульфатом аммония не окисляются.

Окисление может быть проведено также раствором перманганата калия в кислой среде при нагревании:

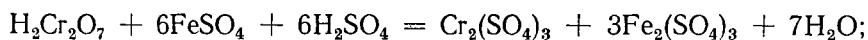


Если окисление перманганатом проводится на холоду (при комнатной температуре), то окисляются, хотя и медленно, лишь ванадил-ионы, в то время как ионы Cr^{3+} изменений не претерпевают. Это явление положено в основу метода определения ванадия в присутствии хрома.

Помимо двух указанных реагентов в качестве окислителей могут быть использованы пероксид водорода, пероксид натрия и хлорная кислота.

Дальнейшее определение хрома и ванадия основано на титровании полученного тем или иным способом раствора, содержащего хромовую и ванадиевую кислоты, раствором соли Мора; титрование можно проводить прямым и обратным способами. Раздельное определение хрома и ванадия при прямом титровании солью Мора

невозможно, поскольку при этом восстанавливаются обе кислоты, давая суммарный результат:



($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,77 \text{ В}$).

В качестве окислительно-восстановительного индикатора при прямом титровании применяют фенилантраниловую кислоту ($E^{\circ} = +1,08 \text{ В}$). При прибавлении ее к анализируемому раствору, содержащему хромовую и ванадиевую кислоты, индикатор окисляется, переходя в окисленную форму, и окрашивается в малиново-красный цвет. Одновременно он окрашивает в этот же цвет раствор анализируемого образца. При последующем титровании анализируемого раствора раствором соли Мора восстановление будет проходить в порядке убывания стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар: сначала восстанавливается хромовая кислота ($E^{\circ} = +1,36 \text{ В}$), затем ванадиевая кислота ($E^{\circ} = +1,20 \text{ В}$), а затем уже наступит восстановление самого индикатора ($E^{\circ} = +1,08 \text{ В}$) (он перейдет из окисленной формы в восстановленную), в результате чего малиново-красная окраска индикатора и раствора перейдет в зеленую.

При восстановлении методом обратного титрования к анализируемому раствору, содержащему хромовую и ванадиевую кислоты, приливают с некоторым избытком точно отмеренный объем раствора соли Мора, а затем остаточное количество соли Мора, не вступившее в реакцию с хромовой и ванадиевой кислотами, оттитровывают раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски (на фоне зеленого раствора, содержащего восстановленный трехвалентный хром, окраска, вызванная избыточной каплей раствора перманганата калия, приобретает сероватый оттенок). При таком способе титрования ванадиевая кислота не будет мешать определению хрома, так как то количество соли Мора, которое затрачивается на ее восстановление, будет эквивалентно количеству перманганата калия, необходимому для обратного окисления ванадила в ванадиевую кислоту, т. е. оба процесса (процесс восстановления VO_3^- до VO^{2+} и процесс окисления VO^{2+} до VO_3^- будут взаимно компенсироваться. Трехвалентный хром при этом окисляться не будет.

В полученном после обратного титрования растворе теперь можно определить содержание ванадия. Для этого достаточно вновь восстановить ванадат-ион в VO^{2+} раствором соли Мора (путем титрования в присутствии фенилантраниловой кислоты) и на основе этого вычислить содержание ванадия. Можно также прилить к анализируемому раствору избыточное количество соли Мора и оттитровать образовавшийся четырехвалентный ванадий раствором перманганата калия при комнатной температуре (ион

Cr^{3+} титрованию не мешает). Однако до титрования необходимо предварительно окислить двухвалентное железо, избыток которого был прибавлен для восстановления ванадат-иона. Это легко достигается прибавлением к холодному (при комнатной температуре) анализируемому раствору раствора персульфата аммония, который при этих условиях не взаимодействует с ионами VO^{2+} и Cr^{3+} , но окисляет ионы Fe^{2+} .

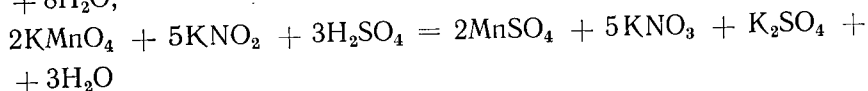
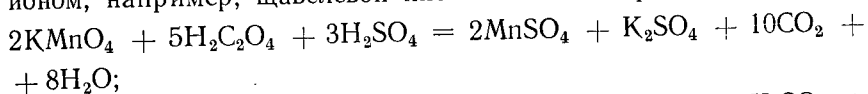
Из рассмотрения свойств хрома и ванадия следует, что у этих элементов, наряду с общими аналитическими свойствами, имеются и определенные различия, позволяющие, при создании нужных условий, проводить их раздельное определение в одном и том же растворе.

Кроме приведенной выше схемы метода, по которой ванадий определяется после нахождения содержания хрома, имеется и другая, по которой ванадий определяют до нахождения хрома (перманганатно-феррометрический метод).

Определение содержания ванадия перманганатно-феррометрическим и хрома—персульфатно (-серебряным)-феррометрическим методом (из общей навески)

Сущность метода

После растворения навески образца в смеси серной и фосфорной [для удержания в растворе вольфрама в виде комплексной гетерополиокислоты $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$] кислот с последующим окислением азотной кислотой хром в полученном растворе находится в трехвалентном (Cr^{3+}), а ванадий в четырехвалентном (VO^{2+}) состояниях. В хорошо охлажденном до комнатной температуры растворе окисляют ванадил-ион небольшим избытком раствора перманганата калия в ванадат-ион до появления устойчивой слабо-розовой окраски (процесс окисления VO^{2+} в VO_3^- при комнатной температуре протекает медленно). Трехвалентный хром при этом не окисляется. Прибавленный избыток перманганата калия затем разрушают (тоже в холодном растворе) соответствующим восстановителем, который при этом не должен взаимодействовать с ванадат-ионом, например, щавелевой кислотой или нитритом калия:

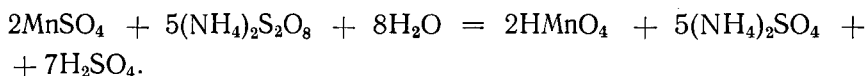


$$(E_{\text{CO}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,49 \text{ В}; \quad E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = +0,84 \text{ В}).$$

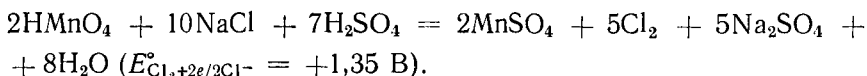
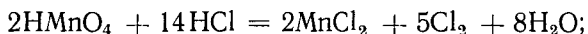
В подготовленном таким путем анализируемом растворе, содержащем трехвалентный хром и ванадиевую кислоту, ее восстанавливают титрованным раствором сернистой соли двухвалентного железа (соли Мора) в присутствии индикатора фенол-

антраниловой кислоты. В процессе титрования малиново-красный цвет раствора в эквивалентной точке титрования переходит в зеленый, что и указывает на конец восстановления ванадиевой кислоты. На основании этого и вычисляют содержание ванадия в анализируемом образце.

Для определения хрома в этом же растворе его обрабатывают раствором персульфата аммония в присутствии иона Ag^+ при нагревании. При этом как ион Cr^{3+} , так и ион VO^{2+} , полученный в результате предшествующего восстановления ванадат-иона солью Мора, окисляются соответственно в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и VO_3^- . Одновременно идет окисление и находящегося в растворе Mn^{2+} в MnO_4^- , вследствие чего раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, что указывает на закончившееся окисление как VO^{2+} , так и Cr^{3+} , поскольку их окислительные потенциалы меньше потенциала пары марганца:



Для последующего определения суммарного содержания хрома и ванадия необходимо разрушить образовавшуюся марганцевую кислоту. Этого можно достичь прибавлением к горячему раствору разбавленной соляной кислоты или раствора хлористого натрия с одновременным кипячением анализируемого раствора до исчезновения розовой окраски и удаления хлора:



Полученный раствор, окрашенный хромовой кислотой в желтый цвет после охлаждения и прибавления индикатора — фенол-антраниловой кислоты титруют раствором соли Мора до перехода малиново-красной окраски окисленной формы индикатора в зеленую. В процессе титрования первой восстанавливается хромовая кислота ($E^\circ = +1,36 \text{ В}$), затем ванадиевая кислота ($E^\circ = +1,2 \text{ В}$) и лишь после этого сам индикатор ($E^\circ = +1,08 \text{ В}$), окрашивая раствор в зеленый цвет. Количество соли Мора при этом титровании будет эквивалентно суммарному содержанию хромовой и ванадиевой кислот. По разности между этим количеством соли Мора и количеством ее, затраченным на восстановление ванадиевой кислоты, находят количество соли Мора, израсходованное на титрование хромовой кислоты, и вычисляют содержание хрома.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 10—15%-ный водный раствор.
 2. Аммоний надсерноокислый (персульфат), 10%-ный раствор.
 3. Железо-аммониевая серноокислая соль (соль Мора), 0,02 н. раствор.
- Титр раствора на ванадий и на хром устанавливают по стандартным образцам

в тех же условиях, при которых ведут определение содержания этих элементов в анализируемых образцах.

4. Иодокрахмальная индикаторная бумага.
5. Калий азотнокислый, твердый.
6. Перманганат калия, 0,5%-ный раствор.
7. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
8. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
9. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
10. Кислота фосфорная (пл. 1,70).
11. Смесь серной и фосфорной кислот: к 500 мл воды приливают тонкой струей при размешивании 160 мл концентрированной серной кислоты, дают раствору немного остыть и затем приливают к нему 120 мл фосфорной кислоты. Разбавляют полученный раствор водой до 1 л и перемешивают.
12. Кислота щавелевая, 4%-ный раствор.
13. Кислота фенилантраниловая, индикатор, 0,2%-ный раствор.
14. Натр едкий, 10%-ный раствор.
15. Натрий хлористый, 1%-ный раствор.
16. Серебро сернокислое, 0,15%-ный раствор.

Выполнение определения

1. *Определение содержания ванадия.* Помещают 0,05—0,1 г средней пробы стали в виде мелких стружек в коническую колбу вместимостью 200—250 мл и растворяют ее в 10—12 мл смеси кислот при умеренном нагревании на песчаной бане (колбу во время растворения покрывают часовым стеклом). По окончании растворения навески, о чем судят по прекращению выделения пузырьков водорода, к горячему раствору приливают 0,5—1,0 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать для разрушения карбидов и нитридов. Если темный осадок карбидов полностью не растворится, то приливают еще несколько капель азотной кислоты, а затем добавляют 2—3 мл фосфорной кислоты и выпаривают содержимое колбы до начала выделения белых паров SO_3 , которым дают выделяться в течение не более 2—3 мин (более продолжительное нагревание приводит к образованию труднорастворимых солей хрома, что повлечет за собой ошибку в определении этого элемента).

При наличии весьма стойких карбидов, трудно поддающихся полному разложению, к содержимому колбы в период выделения белых паров серного ангидрида следует время от времени осторожно добавлять небольшими количествами по 0,1—0,2 г сухого персульфата аммония или азотнокислого калия, продолжая после этого нагревать колбу еще 2—3 мин. Совершенно прозрачный раствор сплава хорошо охлаждают сначала на воздухе, а затем под струей воды, и осторожно приливают к нему частями (всего 10—15 мл) холодную воду, каждый раз взбалтывая содержимое колбы, после чего полученный раствор вновь хорошо охлаждают до 15—20° С. К холодному раствору в колбе приливают по каплям раствор перманганата калия, взбалтывая каждый раз содержимое колбы до наступления устойчивой в течение 2—3 мин слабой фиолетово-красной окраски. К окрашенному раствору в колбе приливают затем по каплям раствор щавелевой кислоты до исчезно-

вения окраски. Прежде чем прилить каждую следующую каплю щавелевой кислоты, раствор следует хорошо перемешать и выдержать несколько секунд, чтобы убедиться в отсутствии фиолетово-красной окраски раствора. К подготовленному таким путем раствору приливают 10—15 мл воды, 2—3 капли раствора фенолантрапиловой кислоты и хорошо перемешивают осторожным взбалтыванием колбы в течение около 1—1,5 мин, в результате чего в случае присутствия ванадия (VO_3^-) раствор в колбе окрашивается в малиново-красный цвет. Раствору дают постоять еще 3—2 мин, после чего титруют его при хорошем взбалтывании раствором соли Мора до перехода малиново-красной окраски в чисто зеленую.

Содержание ванадия (%) вычисляют по формуле

$$V = (V_1 T_V 100) / H$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, затраченный на титрование ванадиевой кислоты, мл; T_V — титр раствора соли Мора по ванадию, г/мл; H — навеска образца, г.

2. *Определение содержания хрома.* В раствор, полученный после определения ванадия, приливают 50—60 мл воды, 5—6 капель раствора сернокислого серебра, нагревают до 70—80° С, приливают 5—6 мл раствора персульфата аммония и продолжают нагревать при умеренном кипении до полного окисления VO^{2+} в VO_3^- и Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, о чем судят по появлению фиолетово-красной окраски марганцевой кислоты. Если окраска долго не появляется, то к раствору следует прилить 8—10 мл раствора персульфата аммония и 5—8 капель раствора сернокислого серебра и продолжать нагревание. При высокой кислотности раствора, замедляющей окисление марганца, к раствору можно прилить 8—10 мл (или больше) раствора аммиака или едкого натра и продолжать кипячение. После появления фиолетово-красной окраски раствор кипятят еще 3—4 мин для разрушения избытка персульфата аммония. Прекратив нагревание раствора, прибавляют к нему 8—10 капель раствора хлористого натрия или 5—8 капель соляной кислоты (1 : 3) и вновь кипятят до полного исчезновения окраски марганцевой кислоты (раствор должен стать желтого или оранжевого цвета без розового оттенка) и удаления хлора, которое контролируют полоской иодокрахмальной бумагой, держа ее в выделяющихся из колбы парах; если бумага не синее, то хлор удален полностью. После этого колбу с раствором тут же охлаждают в струе воды под краном, накрыв горлышко колбы небольшим стаканом. К холодному раствору приливают 10 мл серной кислоты (1 : 3) для повышения кислотности раствора, необходимой для получения более отчетливой окраски индикатора, 2—3 капли фенолантрапиловой кислоты (введенный ранее при определении ванадия индикатор полностью разрушается в процессе окисления хрома и ванадия персульфатом аммония) и хорошо перемешивают раствор в течение 15—30 с. При этом раствор окрашивается в ма-

линово-красный цвет. Раствору дают постоять 2—3 мин, после чего титруют его раствором соли Мора до момента перехода окраски из малиново-красной в зеленую.

Содержание хрома (%) вычисляют по формуле

$$Cr = \frac{(V_2 - V_1) T_{Cr} \cdot 100}{H},$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, затраченный на титрование ванадиевой кислоты, мл; V_2 — объем раствора соли Мора, затраченный на титрование хромовой и ванадиевой кислот, мл; T_{Cr} — титр соли Мора по хрому, г/мл; H — навеска образца, г.

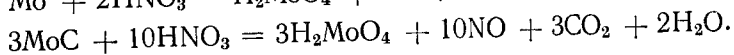
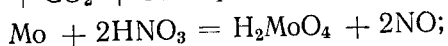
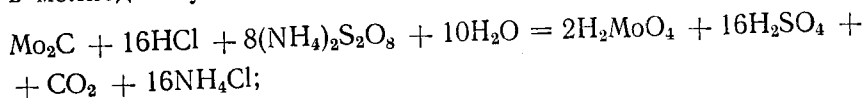
Процесс титрования одного ванадия или суммы ванадия и хрома может быть выполнен потенциометрическим способом (без применения фенилантраниловой кислоты) с использованием системы электродов Pt — W (см. рис. 12). По своей точности потенциометрический метод является арбитражным.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА

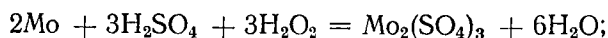
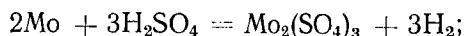
Молибден вводят в сталь в качестве специальной добавки для повышения ее механических и физических свойств. Обычно он сочетается с другими легирующими элементами, преимущественно с хромом и никелем, реже с вольфрамом и ванадием.

Содержание молибдена в жаростойких, кислотостойких, броневых и других сталях может быть от 0,15—0,25% до 3—5% и выше, а в некоторых сплавах для радиотехнической промышленности и для аппаратуры химической промышленности — от 17 до 30%. В ферромолибдене, в виде которого молибден вводят в сталь, содержание его не ниже 55%. В железных сплавах молибден содержится в нескольких формах (фазовых состояниях): в виде простых (Mo_2C , MoC) и сложных (Fe_3Mo_2C , Fe_3MoC) карбидов; в виде твердого раствора в железе, в виде молибденида Fe_3Mo_2 . Обычно все эти формы определяют совместно, т. е. находят общее содержание молибдена.

Металлический молибден и его карбиды не растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах, но растворяются в них в присутствии окислителей (азотной кислоты, пероксида водорода, персульфата аммония), а также в самой разбавленной азотной кислоте. Во всех случаях растворения с применением окислителей молибден окисляется до шестивалентного, т. е. в молибденовую кислоту H_2MoO_4 :



Молибден и его карбиды растворяются в серной кислоте при нагревании до выделения паров SO_3 ($\sim 200^\circ \text{C}$), так как концентрированная серная кислота при температуре испарения также способна разрушать устойчивые карбиды молибдена; если осадок карбидов не исчезает, то следует в процессе выделения паров серного ангидрида добавить в раствор небольшое количество сухого персульфата калия или аммония или же кислого сернокислого калия:



Полное растворение карбидов молибдена обеспечивается также выпариванием раствора сплава с хлорной кислотой до выделения ее паров ($\sim 200^\circ \text{C}$).

Характерной особенностью молибдена является способность легко восстанавливаться до низших степеней окисления и образовывать при этом химические соединения. В растворе молибден в его соединениях может быть в состояниях от двух- до шестивалентного. Наиболее устойчивыми являются соединения шестивалентного молибдена (молибдаты).

Существует много методов определения содержания молибдена: гравиметрические, титриметрические, фотометрические, спектральные, но большинство из них требует предварительного отделения молибдена от других компонентов сплавов. От железа, марганца, титана, циркония, меди и других неамфотерных элементов, а также от большей части хрома молибден может быть отделен прибавлением к раствору, содержащему эти элементы, избытка раствора едкого натра с последующим кипячением. При этом все перечисленные элементы выделяются в осадок в виде гидроксидов, а молибден остается в растворе, где и может быть определен количественно.

Для отделения молибдена от других элементов часто используется метод ионообменной хроматографии: при пропускании сернокислого раствора сплава через колонку с катионитом — сульфоглем в H^+ -форме — ионы молибдена полностью поглощаются сульфоглемом, в то время как ионы других сопутствующих элементов (Fe , Mn , Cr , Ni , Co , Ti , V) практически не задерживаются и проходят с раствором в фильтрат. Молибден с катионита элюируют раствором едкого натра.

Шестивалентный молибден в виде молибденовой кислоты H_2MoO_4 образует ряд труднорастворимых соединений, в том числе с органическими реагентами. Многие из этих соединений получили применение для гравиметрического определения содержания молибдена. Для арбитражного анализа используются методы, основанные на выделении молибдена в осадок в виде сульфида MoS_3 ,

в виде молибдата свинца PbMoO_4 , а также в виде внутрикомплексных соединений молибдена с α -бензоинноксимом (купроном) и оксихинолином. Перед осаждением молибдена сероводородом из кислого раствора в него прибавляют винную кислоту для устранения влияния вольфрама, железа, марганца и др. элементов. Осадок сернистого молибдена прокаливают при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде MoO_3 .

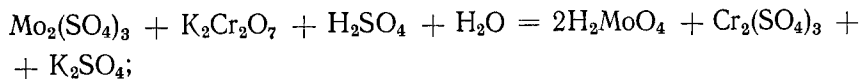
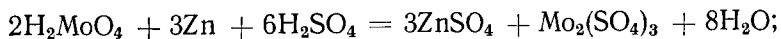
Сущность молибдатно-свинцового метода состоит в предварительном отделении примесей щелочью и осаждении молибдена уксусноокислым свинцом из горячего уксусноокислого раствора. Прокаленный при 500°C осадок молибдата свинца взвешивают и вычисляют содержание молибдена.

Осаждение молибдена α -бензоинноксимом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot\text{OH} \cdot \text{CNOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ из сернокислого раствора в присутствии брома (во избежание восстановления шестивалентного молибдена самим реагентом) приводит одновременно к отделению его от железа, марганца, титана, никеля, кобальта, меди, алюминия, цинка, свинца, хрома (3^+), ванадия (IV) и др. элементов. Осадок комплексного соединения молибдена с реагентом прокаливают при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде MoO_3 .

Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ в присутствии ацетатного буфера и комплексона III образует с молибдат-ионами при кипячении желтый осадок состава $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, который может быть высушен при $130\text{--}140^\circ\text{C}$ и взвешен в виде указанного соединения либо прокален при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и взвешен в виде MoO_3 . Осаждению мешают титан, ванадий и вольфрам.

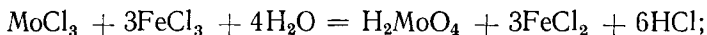
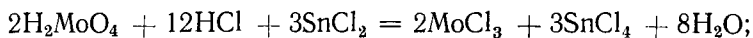
Титриметрическим методам определения содержания молибдена в железных сплавах предшествует отделение его от других элементов щелочным (см. выше) или сероводородным способом. При щелочном способе молибден выделяют из раствора α -бензоинноксимом с последующим растворением осадка в аммиаке в присутствии пероксида натрия. Сероводородный способ основан на осаждении молибдена в виде MoS_3 из кислой (H_2SO_4 , HCl) среды с последующим растворением осадка в соляной кислоте в присутствии окислителя (H_2O_2 , KClO_3 , HNO_3). В полученных растворах содержание молибдена определяют одним из способов:

а) восстановлением MoO_4^{2-} в кислом растворе цинком или амальгамированным цинком до Mo^{3+} с последующим титрованием растворами бихромата калия, перманганата калия или четырехвалентного церия:



б) восстановлением MoO_4^{2-} в кислом растворе (HCl , H_2SO_4) раствором хлористого олова с последующим титрованием раство-

ром хлорного железа в присутствии роданистого аммония в качестве индикатора:



в) восстановлением шестивалентного молибдена в кислом (HCl , H_2SO_4) растворе раствором двухвалентного хрома CrCl_2 с последующим потенциометрическим титрованием раствором бихромата калия;

г) восстановлением MoO_4^{2-} в кислом растворе (H_2SO_4) металлической ртутью с последующим титрованием раствором перманганата калия или ванадата в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора;

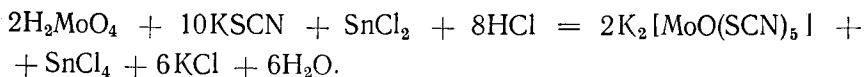
д) непосредственным восстановлением MoO_4^{2-} при потенциометрическом титровании раствором треххлористого титана.

Широкое применение при контроле химического состава железных сплавов на содержание в них молибдена, особенно малых и средних количеств, имеют фотометрические методы, основанные на образовании окрашенных продуктов реакций молибдена с рядом реагентов: роданистым аммонием или калием, фенилгидразином $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$, этилксантогенатом калия $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$. Из этих методов наиболее известным и широко применяемым в качестве экспрессного является роданистый метод. Перед фотометрированием молибден отделяют от сопутствующих элементов (Fe , Ni , Cr , Co и др.) с помощью ионообменной хроматографии, которая является более эффективной по сравнению со щелочным или сероводородным способами отделения молибдена, так как ускоряет анализ и повышает точность его определения.

Определение содержания молибдена в виде роданидного комплекса фотоколориметрическим методом (0,1 — 6,0% Mo)

Сущность метода

Метод основан на образовании шестивалентным молибденом с роданистыми солями в кислой среде растворимого комплексного соединения, интенсивно окрашенного в красный, а при низких концентрациях молибдена — в желто-оранжевый цвет. В качестве восстановителя для молибдена, т. е. для перевода его из шестивалентного в пятивалентный, применяют хлористое олово, аскорбиновую кислоту, иодид калия, а также тиомочевину в присутствии солей меди в качестве катализатора:



При содержании молибдена выше 1% образующееся соединение пентавалентного молибдена наиболее устойчиво при восстановлении тиомочевинной. Трехвалентное железо, образующее с роданистыми солями соединение, также окрашенное в красный цвет, при действии указанных восстановителей восстанавливается до двухвалентного, которое не образует с роданидами окрашенных соединений и поэтому не мешает определению молибдена. От сопутствующих элементов молибден предварительно, перед восстановлением, отделяют пропусканием исследуемого раствора сплава, 0,25 н. по соляной кислоте, через колонку с анионитом ЭДЭ-10 в хлоридной форме. При этом молибден сорбируется анионитом, а железо, хром, никель, марганец, медь и др. компоненты проходят в фильтрат. Молибден из колонки десорбируют 1,5 н. раствором соляной кислоты или 7 н. раствором азотной кислоты.

Роданидный метод применяется в двух вариантах: 1) без экстракции комплексного соединения молибдена и 2) с экстракцией его эфиром смесью эфира и изоамилового спирта, бутиловым спиртом, бутил- или амилацетатом, циклогексанолом. Второй вариант является значительно более чувствительным, так как при этом комплексное соединение переводится из водной фазы в меньший объем органического растворителя. Кроме того, при использовании экстракции отпадает необходимость предварительного отделения молибдена от других элементов, поскольку оно происходит автоматически: при соответствующем подборе экстрагента сопутствующие элементы остаются в исходном растворе и, таким образом, не мешают фотометрическому определению молибдена, в результате чего повышается точность метода.

Необходимые реагенты и аппаратура

1. Аммоний роданистый, 50%-ный раствор.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40, ~ 15 н.).
3. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84, $\sim 35,8$ н.).
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19, $\sim 12,5$ н.).
5. Медь сернокислая, 2%-ный раствор.
6. Молибден, стандартный раствор: 0,5—0,6 г молибдата аммония прокалывают во взвешенном фарфоровом тигле при температуре красного каления ($\sim 700^\circ\text{C}$) до постоянной массы и взвешивают в виде MoO_3 . Растворяют 0,1500 г MoO_3 в нескольких миллилитрах 10%-го раствора едкого натра в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят раствор до метки разбавленной серной кислотой (7 : 93); 1 мл раствора соответствует 0,1 мг Mo (VI).
7. Тиомочевина, 5%-ный раствор.
8. Хроматографическая колонка с анионитом ЭДЭ-10 в Cl^- -форме. Подготовка к проведению разделения: помещают 5—10 г анионита в стакан, заливают насыщенным раствором хлористого натрия и выдерживают в течение 24 ч. Набухший анионит в том же растворе вносят в хроматографическую колонку (бюклетку) длиной 30—50 см с поперечным внутренним сечением 1 см³, в нижней части которой находится тампон из стеклянной или хлопчатобумажной ваты. Заполнение колонки анионитом производят следующим образом: вначале в нее вводят воду, а затем, открыв кран, тут же вносят суспензию анионита таким образом, чтобы в пространстве между его зернами не попадали пузырьки воздуха. Зерна анионита будут оседать, образуя слой. После оседания ионита через выпускное отверстие сливают избыточное количество жидкости, так чтобы уровень

ее в колонку не опускался ниже верхней границы ионита. Для удаления примеси железа (III) через ионит пропускают 2 н. раствор соляной кислоты (~200—250 мл) до отрицательной реакции пробы вытекающей жидкости на ион Fe^{3+} [реакция с роданидом аммония либо с гексацианоферратом (II) калия]. Избыток кислоты удаляют затем промыванием колонки дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. После такой обработки сорбент представляет собой анионит в Cl^- -форме.

Выполнение определения

Навеску 0,1—0,5 г стали в зависимости от содержания молибдена помещают в стакан вместимостью 100 мл и растворяют в 15 мл смеси кислот (3 части концентрированной соляной кислоты и 1 часть концентрированной азотной кислоты). Раствор выпаривают до удаления избытка азотной кислоты, при этом разлагаются карбиды. Затем вторичным выпариванием с соляной кислотой раствор переводят в солянокислый. Выделившиеся соли растворяют в 30 мл 0,25 н. соляной кислоты и полученный раствор пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10 в Cl^- -форме со скоростью 0,2—0,3 мл/мин, который непосредственно перед введением анализируемого раствора промывают 40 мл 0,25 н. раствора соляной кислоты. Затем через колонку пропускают еще 50—60 мл 0,25 н. раствора соляной кислоты. Подводят под кран колонки мерную колбу вместимостью 250 мл и десорбируют молибден 250 мл 1,5 н. раствора соляной кислоты или 150 мл 7 н. раствора азотной кислоты со скоростью 0,3—0,5 мл/мин.

Примечание. Для регенерации анионита, т. е. перевода его в Cl^- -форму, через колонку пропускают 2 н. раствора соляной кислоты со скоростью 1 мл/мин. Регенерацию заканчивают, когда концентрация Cl^- -иона в вытекающем из колонки растворе будет равна его концентрации в исходном растворе кислоты (содержание Cl^- -иона определяют меркурометрическим методом). Затем ионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой. Подготовленный анионит в Cl^- -форме используется для дальнейших хроматографических разделений.

Фильтрат в мерной колбе, содержащей молибден, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Берут аликвотную часть раствора 5 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 10 мл серной кислоты (1 : 2), 1,5 мл раствора сульфата меди, охлаждают, прибавляют 15 мл раствора тиомочевины и перемешивают содержимое колбы вращательными движениями. Через 5 мин к раствору прибавляют 2 мл роданистого аммония, доливают водой до метки и перемешивают. Спустя 10 мин раствор фотометрируют на приборе ФЭК-М с синим светофильтром ($\lambda = 460\text{—}470$ нм) в кювете с толщиной слоя 3 см. В качестве раствора сравнения применяют воду. Параллельно с исследуемой пробой через все стадии анализа проводят стандартный образец с близким содержанием молибдена. По найденным величинам оптической плотности испытуемого и стандартного растворов рассчитывают процентное содержание молибдена:

$$\text{Mo} = \frac{A_{\text{х}} C_{\text{ст}} \cdot 100}{A_{\text{ст}} \cdot N},$$

где A_x и $A_{ст}$ — оптическая плотность соответственно исследуемого и стандартного растворов; $C_{ст}$ — содержание молибдена в стандартном растворе, г; H — навеска исследуемого образца, г.

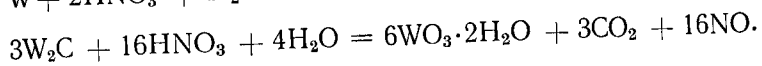
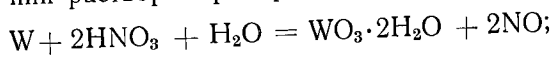
Содержание молибдена может быть также найдено по калибровочному графику, построенному на основании измерения оптической плотности серии стандартных растворов молибдена с различным его содержанием.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам входит в состав инструментальных (быстрорежущих) сталей и сочетается в них обычно с хромом, ванадием, молибденом, а иногда с кобальтом. Содержание вольфрама в стали колеблется в широких пределах — от 0,3 до 20%. В ферровольфраме, в виде которого вольфрам вводят в сталь, содержание его составляет не менее 65%. Будучи очень твердым металлом, вольфрам (в виде карбидов) входит в состав ряда твердых сплавов.

В стали вольфрам содержится в нескольких формах (фазовых состояниях): в виде простых (WC , W_2C , W_3C) и двойных ($Fe_3C \cdot WC$, $Fe_3C \cdot 3WC$, $3W_2C \cdot 2Fe_3C$) карбидов, в виде твердого раствора в железе, в виде вольфрамидов (Fe_3W_2 , Fe_2W). В условиях контроля производства указанные формы вольфрама определяются совместно, т. е. находят общее содержание элемента.

Стали, содержащие вольфрам, обычно хорошо растворяются в соляной (1:1) или серной (1:4) кислотах. При обработке стали названными кислотами металлический вольфрам и его карбиды (вместе с карбидами и нитридами хрома, молибдена, ванадия и др. элементов) остаются на дне сосуда в виде тяжелого черного порошка. Для получения вольфрамовой кислоты их окисляют концентрированной азотной кислотой; при этом черный порошок превращается в осадок серо-зеленого цвета, который при нагревании раствора приобретает желтую окраску:

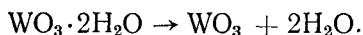


Вольфрамовая кислота не растворяется в соляной, серной, азотной и некоторых других кислотах, но легко растворяется (особенно свежесосажденная) в аммиаке, в растворах едких щелочей, углекислого натрия, калия и аммония.

Выделение вольфрама в виде вольфрамовой кислоты является одним из основных приемов по ходу анализа для последующего определения его гравиметрическим, титриметрическим, а в отдельных случаях фотометрическим и полярографическим методами. В то же время выделение вольфрама в виде вольфрамовой кислоты является и основным способом отделения вольфрама от кремниевой кислоты, а также целого ряда сопутствующих вольфраму

элементов за исключением тех, которые, подобно вольфраму, сами способны подвергаться так называемому кислому гидролизу (Nb, Ta, Ti, отчасти Mo, V, Zr), и вследствие этого загрязнять в той или иной степени осадок вольфрамовой кислоты. Образовавшаяся в результате растворения сплава вольфрамовая кислота, особенно в присутствии ионов щелочных элементов, частично остается растворенной в минерально-кислой среде (в коллоидном состоянии). Поэтому при гравиметрическом определении вольфрама для выделения в осадок этой части вольфрамовой кислоты применяют ряд органических реагентов основного характера (цинхонин, родамин Б, хинин, антипирин с танином, пирамидон, β -нафтохиолин и др.), образующих с вольфрамовой кислотой труднорастворимые осадки, а также некоторые другие вещества, способные вызвать коагуляцию коллоидной вольфрамовой кислоты — например, желатины.

Достаточно полного выделения вольфрамовой кислоты можно достичь выпариванием солянокислого раствора досуха с последующим растворением сухого остатка в соляной кислоте, или же до выделения паров хлорной или серной кислот, которые для этого приливают к солянокислому раствору сплава. После выпаривания раствора и последующего разбавления его соляной кислотой (1 : 2) осадок вольфрамовой кислоты оставляют отстаиваться в течение нескольких часов при температуре 60—70° С, после чего его отфильтровывают, прокаливают и взвешивают в виде оксида WO_3 :



Так же поступают с осадком вольфрамовой кислоты, выделенным с помощью вышеуказанных органических реагентов.

Полному осаждению вольфрама в виде вольфрамовой кислоты мешают фосфор, фтор, ванадий и молибден, которые в виде своих кислот образуют с вольфрамовой кислотой растворимые комплексные соединения (гетерополикислоты) $H_3(PMo_{10}W_2O_{40})$ или $H_5(PW_{10}V_2O_{40})$. Эти соединения разлагаются лишь под действием указанных органических реагентов и повторных выпариваний раствора с выпадением в осадок вольфрамовой кислоты. При растворении навески образца в смеси кислот, содержащей фосфорную кислоту, вольфрамовая кислота удерживается в растворе в виде комплексного соединения $H_3(PW_{12}O_{40})$.

В условиях количественного выделения вольфрамовой кислоты происходит практически полное выделение в осадок и кремниевой кислоты. Для получения правильного результата по содержанию вольфрама выделенный одним из вышеописанных способов осадок смеси вольфрамовой и кремниевой кислот прокаливают при температуре 750—770° С [при более высокой температуре происходит частичная потеря вольфрама вследствие улетучивания (возгонки) его в виде WO_3] и после взвешивания суммы оксидов WO_3 и SiO_2

обрабатывают фтористоводородной кислотой, чтобы удалить кремниевую кислоту в виде SiF_4 :



Остаток в виде WO_3 вновь прокаливают при той же температуре и взвешивают.

Кроме кремниевой кислоты осадок вольфрамовой кислоты всегда оказывается загрязненным примесями железа, марганца, хрома, титана, циркония, ванадия, молибдена и других элементов. Состав и количество этих загрязнений зависят от химического состава анализируемого сплава, от содержания вольфрама и от условий выделения вольфрамовой кислоты. Поэтому при выполнении арбитражных анализов необходимо определить содержание этих примесей в осадке WO_3 и внести соответствующую поправку. Для этого прокаленный и взвешенный после отгонки SiF_4 осадок WO_3 сплавляют с карбонатом натрия и выщелачивают полученный плав водой. При этом железо, марганец, титан и цирконий образуют нерастворимые в воде гидраты, а вольфрам, ванадий, молибден и хром переходят в раствор в виде натриевых солей соответствующих кислот. После отделения осадка в отдельных аликвотных частях фильтрата определяют содержание ванадия, молибдена и хрома фотометрическим методом и найденные количества этих примесей, пересчитанные на соответствующие оксиды вычитают из массы «загрязненного» осадка WO_3 . Осадок гидроксидов железа, марганца, титана и циркония после прокаливания взвешивают и суммарную массу соответствующих оксидов также вычитают из массы WO_3 , полученной после внесения поправки на примеси ванадия, молибдена и хрома.

Кроме описанного метода определения содержания вольфрама применяют осаждение вольфрамовой кислоты в виде соли Hg_2WO_4 с последующим прокаливанием ее при 800°C и взвешиванием в виде WO_3 ; вольфрамовая кислота может быть осаждена и взвешена также в виде солей CaWO_4 , BaWO_4 , PbWO_4 , CdWO_4 . Однако и в этих случаях необходимо предварительно выделить вольфрам в виде вольфрамовой кислоты для отделения мешающих его определению хрома, ванадия, молибдена и др. Осадок H_2WO_4 должен быть затем переведен в растворимую соль растворением его в едкой щелочи или сплавлением с карбонатом натрия.

Общим недостатком почти всех гравиметрических методов определения содержания вольфрама является их продолжительность, а также необходимость при особо точных анализах проверять взвешенные осадки на содержание примесей, что еще больше усложняет эти методы.

В настоящее время для экспрессных и маркировочных анализов широко применяются фотометрические методы определения вольфрама. Один из них основан на образовании пентавалентным вольфрамом в среде 6 н. HCl окрашенного в желто-зеленый цвет комплексного соединения с роданистым аммонием. Восстановле-

ние вольфрамовой кислоты проводят солями трехвалентного титана или хлористым оловом. Мешающие определению железо, никель и хром предварительно отделяют едким натром.

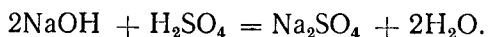
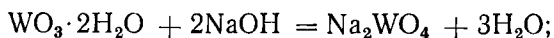
В основе второго метода, используемого лишь при отсутствии в стали титана и ниобия, лежит образование в концентрированной серной кислоте растворимого комплексного соединения вольфрама с гидрохиноном, окрашенного в красный цвет. Влияние трехвалентного железа и шестивалентного молибдена, также образующих окрашенные соединения с гидрохиноном, устраняют восстановлением их хлористым оловом.

Наиболее часто в заводских лабораториях используют титриметрический метод определения вольфрама, относящийся к категории экспрессных; продолжительность его составляет 30—40 мин. Хотя основой метода также является гидролитическое выделение вольфрама, однако в этом случае оно проводится ускоренным путем, в результате чего метод является менее точным по сравнению с методом гравиметрического гидролитического определения вольфрама.

Определение содержания вольфрама титриметрическим щелочным методом (содержание вольфрама не менее 1%)

Сущность метода

Метод основан на растворении выделенного кислотным гидролизом и отмытого от солей железа и кислот осадка вольфрамовой кислоты в избыточном количестве титрованного раствора едкого натра, избыток которого оттитровывают раствором серной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина:



Чтобы избежать получения неточных (завышенных) результатов по содержанию вольфрама из-за присутствия в осадке вольфрамовой кислоты примесей железа, марганца, кремния и др. элементов, необходимо титр раствора едкого натра на вольфрам устанавливать в тех же условиях по стандартному образцу с близким содержанием вольфрама и других элементов. При установлении титра раствора едкого натра по раствору какого-либо подходящего исходного вещества и при содержании в стали кремния свыше 0,5%, последний в виде кремниевой кислоты выпадает в осадок вместе с вольфрамовой кислотой и, вступая затем в реакцию с едкой щелочью, завышает результаты определения вольфрама.

Необходимые реагенты

1. Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).

4. Кислота серная, титрованный раствор 17 мл концентрированной серной кислоты в 5 л раствора.

5. Натрий азотнокислый, 4%-ный раствор, не содержащий углекислоты.

6. Натрий едкий, титрованный раствор: 27 г едкого натра в 5 л раствора. Титр раствора едкого натра на вольфрам устанавливают по стандартному образцу стали с содержанием вольфрама и других элементов (Si, Cr, Mo, V), близким к анализируемой стали.

7. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение определения

Навеску средней пробы стали в виде мелкой стружки в зависимости от содержания вольфрама берут в следующем количестве:

Навеска, г	2	0,5—1,0	0,3—0,5
Содержание вольфрама, %	1—4	4—10	10—25

Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 500—300 мл и растворяют соответственно взятой навеске в 40, 30, 20 мл соляной кислоты (1 : 1). Растворение ведут при умеренном нагревании на песчаной бане до прекращения или значительного замедления реакции; на дне колбы остается мелкий темный осадок металлического вольфрама и карбидов вольфрама и др. элементов. После этого снимают колбу с бани и приливают к горячему раствору осторожно, небольшими количествами (по 0,3—0,5 мл) концентрированную азотную кислоту для окисления вольфрама и его карбидов в вольфрамовую кислоту и для разложения карбидов других элементов. Азотную кислоту приливают до прекращения вспенивания раствора сплава, сопровождающегося выделением бурых оксидов азота (процесс окисления проводят в вытяжном шкафу).

Обычно, в зависимости от навески сплава, на окисление требуется 3—6 мл азотной кислоты. После этого колбу вновь ставят на песчаную баню, накрывают ее часовым стеклом и умеренно кипятят до тех пор, пока выпавший осадок вольфрамовой кислоты из серо-зеленого (из-за наличия в нем низших оксидов вольфрама) не перейдет в желтый с оранжевым оттенком (цвет осадка следует наблюдать со дна колбы). Если переход окраски осадка совершается медленно, то следует прилить еще 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и продолжать нагревание раствора. После этого разбавляют раствор 60—75 мл горячей воды, хорошо размешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения, кипятят в течение 1—2 мин и фильтруют через плотный фильтр, содержащий небольшое количество бумажной массы, или через цилиндрическую воронку со слоем бумажной массы. Осадок вольфрамовой кислоты смывают на фильтр горячей разбавленной (1 : 10) соляной кислотой и затем промывают колбу и фильтр с осадком той же кислотой до отсутствия в вытекающей из воронки промывной жидкости ионов трехвалентного железа (проба с раствором роданистого аммония). После этого колбу и фильтр с осадком промывают несколько раз горячим раствором азотнокислого натрия

для удаления со стенок колбы, из осадка и фильтра следов соляной кислоты. Для проверки полноты удаления кислоты собирают в пробирку или на часовое стекло 0,5—1,0 мл стекающей с фильтра промывной жидкости, добавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и 1 каплю титрованного раствора едкого натра; раствор в пробирке должен окраситься в фиолетово-красный цвет (при неполном отмывании железа или кислоты результаты определения содержания вольфрама окажутся завышенными).

Промытый осадок вольфрамовой кислоты вместе с фильтром помещают в ту же колбу, в которой проводилось растворение навески сплава, приливают 15—20 мл свежeproкипяченной холодной воды (не содержащей углекислоты), затем приливают из бюретки 35—40 мл титрованного раствора едкого натра, добавляя 2—3 капли раствора фенолфталеина и, закрыв горлышко колбы резиновой пробкой, осторожно встряхивают содержимое ее для разрыхления фильтра и растворения осадка вольфрамовой кислоты. Если фиолетово-красная окраска в колбе после встряхивания в течение некоторого времени обесцветится, то приливают из бюретки еще 5—10 мл раствора едкого натра до появления указанной окраски и взбалтывают 2—3 мин до полного растворения желтого осадка (раствор должен остаться окрашенным в фиолетово-красный цвет). Удалив пробку, ополаскивают ее и стенки колбы свежeproкипяченной холодной водой и тут же титруют избыток раствора едкого натра при тщательном перемешивании раствором серной кислоты до момента полного исчезновения фиолетово-красной окраски.

Примечание. Для проверки правильности установления конца титрования к обесцвеченному раствору после окончания титрования приливают из бюретки еще 2—3 мл раствора едкого натра, перемешивают и вновь титруют раствором серной кислоты до исчезновения розовой окраски. Добавленное количество миллилитров раствора едкого натра и пошедшее на повторное (проверочное) титрование количество миллилитров раствора серной кислоты суммируют соответственно с израсходованным при первом титровании числом миллилитров едкого натра и серной кислоты. Вычисление содержания вольфрама может быть проведено отдельно по данным первого титрования и по сумме миллилитров раствора едкого натра и раствора серной кислоты, пошедших при первом и втором (проверочном) титровании.

Содержание вольфрама в анализируемом образце (%) вычисляют по формуле

$$W = \frac{(V - V_1 K) T_w \cdot 100}{H},$$

где V — объем титрованного раствора едкого натра, включая избыток, затраченный для растворения осадка вольфрамовой кислоты, мл; V_1 — объем раствора серной кислоты, затраченный на титрование избытка раствора едкого натра, мл; T_w — титр раствора едкого натра по вольфраму, г/мл; H — навеска образца, г; K — коэффициент соотношения между эквивалентными объемами растворов едкого натра и серной кислоты, расходуемых при их

взаимном титровании. Для нахождения численного значения K в коническую колбу вместимостью 250 мл наливают из бюретки 25 мл титрованного раствора едкого натра, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина, разбавляют свежeproкипяченной и охлажденной водой до 100 мл и титруют раствором серной кислоты до исчезновения фиолетово-красной окраски раствора. Величина K представляет собой отношение:

$$K = A/B,$$

где A — объем титрованного раствора едкого натра (25 мл); B — объем раствора серной кислоты, затраченный на титрование 25 мл раствора едкого натра. Это соотношение следует установить три раза и принять среднее значение при условии хорошо совпадающих результатов.

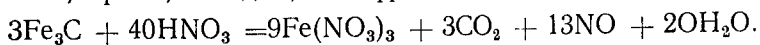
10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ

Никель как и хром часто применяется в качестве легирующего элемента в сплавах. В целом ряде специальных сталей и сплавов никель вводят от нескольких десятых долей процента до нескольких десятков процентов. В низко- и среднелегированных сталях содержание никеля составляет около 3—4%. В высоколегированных сталях со специальными свойствами (нержавеющие, кислотоустойкие, жаропрочные, магнитные и др.) никеля содержится от 8 до 25%, а в некоторых сталях — до 35—80%.

Никель является одним из немногих легирующих элементов, не образующих карбидов. В сплавах (сталях и чугунах) никель находится в виде твердого раствора в железе. Поэтому для растворения никелевых и хромоникелевых сталей употребляют разбавленные соляную (1 : 1) и серную (1 : 4) кислоты:



В большинстве случаев после растворения навески в указанных кислотах добавляют азотную кислоту для окисления железа (перевода его в трехвалентное) и для разложения карбидов железа, хрома, ванадия, вольфрама, молибдена и др.:



Стали и сплавы с высоким содержанием хрома и никеля хорошо растворяются в смеси соляной и азотной или серной и азотной кислот, в отдельных случаях с прибавлением хлорной кислоты для последующего разложения стойких карбидов других элементов путем выпаривания раствора до выделения паров этой кислоты.

Для определения содержания никеля применяют гравиметрические титриметрические, фотометрические, электрохимические и спектральные методы. Наиболее распространенным методом гравиметрического определения содержания никеля является метод осаждения его в аммиачной или слабоуксуснокислой среде щелоч-

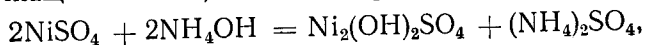
ным, аммиачным или спиртовым раствором диметилглиоксима $C_4H_8O_2N_2$ (реактив Чугаева). Этим же реактивом никель может быть отделен от большинства других элементов. Ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} мешают полному осаждению диметилглиоксимата никеля, так как несмотря на то, что образуют с диметилглиоксимом устойчивые растворимые комплексные соединения, могут увлекаться (соосаждаться) осадком оксимата никеля. Поэтому ионы Fe^{2+} и Co^{2+} предварительно окисляют в ионы Fe^{3+} и Co^{3+} , которые не реагируют с диметилглиоксимом. Кроме того, для связывания Co^{2+} и Cu^{2+} применяют избыток диметилглиоксима. Однако, если осаждение проводится спиртовым раствором диметилглиоксима, большой избыток его нежелателен, так как осадок оксимата никеля растворим в спирте. Трехвалентный кобальт может быть связан также цианистым калием в прочный комплексный ион $[Co(CN)_6]^{3-}$, устойчивый в присутствии 40%-ного раствора формальдегида. Никель при этом также связывается в комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$, который в присутствии формальдегида разлагается с образованием $Ni(CN)_2$; в результате чего никель при этих условиях может быть затем количественно осажден диметилглиоксимом.

В присутствии кобальта, меди и повышенного содержания марганца осаждение никеля диметилглиоксимом лучше проводить в уксусно-кислом растворе, так как уксусная кислота растворяет осадки оксиматов первых трех элементов. Осадок оксимата никеля высушивают и взвешивают в виде названного соединения, либо прокалывают до оксида никеля NiO . Данный метод определения никеля очень точный, но длительный.

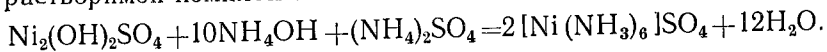
При помощи диметилглиоксима определение никеля может быть проведено не только гравиметрическим, но также и титриметрическим и фотометрическим методами. В основе титриметрического определения содержания никеля лежит та же реакция осаждения его диметилглиоксимом: раствор последнего приливают к анализируемому раствору из бюретки при сильном взбалтывании до тех пор, пока капля взятого из колбы раствора, нанесенная на индикаторную бумажку (фильтровальная бумага, пропитанная спиртовым раствором диметилглиоксима и высушенная на воздухе), не перестанет вызывать появление слабо-розового пятна. Определению никеля этим методом мешают медь и кобальт; медь может быть отделена в виде металла вытеснением ее металлическим цинком или алюминием, а кобальт связан в цианистый комплекс. Метод также является точным, но продолжительным и неудобным из-за необходимости использовать внешний индикатор.

Из титриметрических методов определения никеля для экспрессных анализов при отсутствии в образцах меди и кобальта широко применяют цианометрический метод (при содержании $Ni > 0,4\%$), основанный на взаимодействии раствора цианистого калия с аммиачно-никелевой солью в аммиачном растворе, в ре-

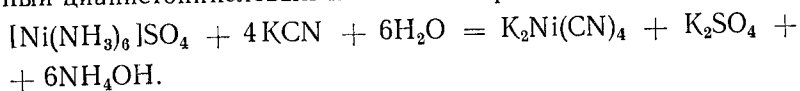
зультате чего никель связывается в прочный комплекс, растворимый в воде и аммиаке. При обработке аммиаком раствора, содержащего никель, вначале образуется основная соль никеля:



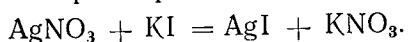
которая легко растворяется в избытке аммиака с образованием растворимой комплексной аммиачно-никелевой соли:



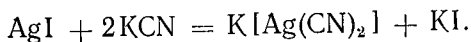
Раствор этой соли окрашен в интенсивный синий цвет. При добавлении к нему цианистого калия никель переходит в бесцветный цианистоникелевый комплекс по реакции:



По расходу цианистого калия можно стехиометрически вычислить количество никеля, находящееся в растворе. Аммиачно-никелевый комплекс при переходе в цианистоникелевый обесцвечивается, но момент исчезновения синей окраски уловить очень трудно, а в окрашенных растворах вообще невозможно. Поэтому при титровании применяют индикатор — осадок иодистого серебра, для образования которого в анализируемый раствор перед титрованием вводят отмеренный объем титрованного раствора азотнокислого серебра и раствор иодистого калия, в результате чего раствор сплава мутнеет:



Иодистое серебро нерастворимо в аммиаке, но растворимо в цианистом калии, причем вначале цианистый калий реагирует с никелевой солью, образуя цианистоникелевый комплекс и, только после этого вступает в реакцию с иодистым серебром:



Титрование считается законченным, когда раствор станет совершенно прозрачным (исчезновение желтоватой опалесценции). Мешающее определению никеля влияние железа, марганца, хрома, ванадия и вольфрама устраняют связыванием их в комплексные соединения, растворимые в аммиаке, для чего к анализируемому раствору перед титрованием прибавляют пиррофосфорнокислый натрий либо винную или лимонную кислоту. При присутствии в растворе меди и кобальта они также вступают в реакцию с цианистым калием, образуя аналогичные комплексные соединения, и поэтому мешают определению никеля. Поэтому никель предварительно выделяют из раствора в виде осадка оксимата никеля, который растворяют в кислоте и заканчивают определение цианометрическим методом. Такой комбинированный способ широко используют для маркировочных анализов.

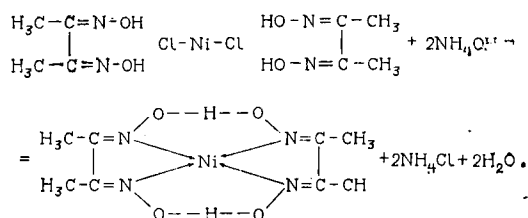
Определение никеля может быть проведено также титрованием его раствором комплексона III в слабоаммиачном или слабо-кислом растворе с использованием индикатора мурексида. Железо, алюминий, хром и титан предварительно осаждают в виде гидроксидов уротропином.

Из фотометрических методов определения никеля широкое распространение имеет метод также с использованием диметилглиоксима, образующего с никелем в щелочной среде в присутствии окислителя (персульфат аммония, бром, иод и др.) окрашенное в красно-коричневый цвет растворимое комплексное соединение. Метод дает удовлетворительные результаты как при малых, так и больших содержаниях никеля и применяется как один из ускоренных маркировочных методов анализа. Значительно реже в качестве фотометрических реагентов используются дитиооксалат калия $K_2C_2O_2S_3$ и тиокарбонат калия K_2CS_3 , также образующие с никелем окрашенные в красный цвет растворимые комплексные соединения.

Определение содержания никеля гравиметрическим методом (осаждение реактивом Чугаева — диметилглиоксимом)

Сущность метода

При взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом в аммиачной или уксуснокислой среде образуется внутрикомплексное соединение в виде мелкокристаллического игольчатого осадка яркого малиново-красного цвета:



Осадок оксимата никеля практически нерастворим в воде, в разбавленном аммиаке, аммонийных солях и уксусной кислоте, но хорошо растворяется в минеральных кислотах и спирте. Большой избыток аммиака мешает полному осаждению никеля, поэтому рН не должен быть больше 10,2. Определению мешают ионы железа, алюминия, хрома, марганца, титана, циркония и др., образующие в аммиачной среде гидроксиды. Поэтому перед осаждением к кислому раствору предварительно добавляют винную или лимонную кислоту, которая связывает указанные элементы в прочные растворимые комплексные соединения и тем самым препятствуют образованию осадка гидроксидов. Мешающее влия-

ние двухвалентных железа и кобальта устраняют предварительным окислением их персульфатом аммония с последующим связыванием образующихся трехвалентных ионов винной кислотой в растворимые комплексные соединения. При низком содержании никеля (до 0,5%) осадок высушивают при 105—115° С без изменения его состава и взвешивают в виде оксимата никеля $(C_4N_2O_2H_7)_2Ni$. Однако техника фильтрования осадка и последующее его высушивание требуют много времени, в связи с чем такой способ применяется лишь для контрольных (арбитражных) определений никеля. При рядовых анализах (ускоренных, маркировочных) осадок оксимата никеля после сжигания фильтра прокаливают при 800—825° С до получения оксида никеля NiO, который и взвешивают.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний надсерноокислый (персульфат), 10%-ный раствор.
3. Аммоний уксуснокислый, 30%-ный раствор.
4. Аммоний хлористый, 10%-ный раствор.
5. Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор.
6. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
7. Кислота винная или лимонная, 30%-ный раствор.
8. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
9. Кислота уксусная, 40%-ный раствор.

Выполнение определения

Величина навески сплава и объем соляной кислоты для ее растворения зависят от процентного содержания никеля в анализируемом образце:

Содержание никеля, %	0,05—0,2	0,2—0,5	0,5—1,5	1,5—10	10—50
Навеска, г	3—4	2—3	1—2	0,5—1	0,1—0,3
Количество HCl, мл	30—35	25—30	20—25	15—20	10—15

Соответствующую навеску стали или чугуна в виде мелких стружек, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 400—500 мл и растворяют в соответствующем объеме концентрированной соляной кислоты при умеренном нагревании на песчаной бане. Стакан накрывают часовым стеклом. После растворения к горячему раствору приливают 2—5 мл концентрированной азотной кислоты, перемешивают, закрывают стакан стеклом и снова нагревают до полного разложения темного мелкого осадка карбидов различных металлов (при анализе чугуна в нерастворимом остатке может содержаться графит: более крупные, легко всплывающие частички, которые в азотной кислоте не растворяются). После окисления азотной кислотой раствор выпаривают осторожно на песчаной бане досуха. Стакан охлаждают и сухой остаток смачивают 10—15 мл концентрированной соляной кислоты, вторично упаривают досуха и выдерживают на песчаной бане при температуре 130° С в течение 20—25 мин (для получения кремниевой кислоты в нерастворимом состоянии).

Стакан с остатком охлаждают, приливают в него 15—20 мл концентрированной соляной кислоты, дают постоять 5 мин, затем приливают 70—80 мл горячей дистиллированной воды и нагревают при умеренном кипении, перемешивая стеклянной палочкой для растворения солей (5—10 мин).

Нерастворившийся осадок графита, вольфрамовой и кремниевой кислот отфильтровывают из горячего раствора через бумажный фильтр, собирая фильтрат в чистый стакан вместимостью 400—500 мл. Стакан, где находился раствор сплава, промывают 4—5 раз небольшими порциями горячей воды, сливая раствор на фильтр с осадком и давая каждый раз промывной жидкости стекать до конца в тот же стакан, в который собирали основной фильтрат. Затем осадок на фильтре промывают еще два раза небольшими порциями воды, собирая промывные воды в тот же стакан. В полученный раствор приливают раствор винной или лимонной кислоты из расчета 5 г кислоты на 1 г навески образца и 5 мл раствора хлористого аммония. Раствор разбавляют водой до 150 мл и хорошо перемешивают, затем осторожно нейтрализуют раствором аммиака до появления слабого запаха. При этом в растворе не должен появляться осадок гидроксидов, что указывает на недостаток винной или лимонной кислоты [в случае появления осадка раствор следует подкислить разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до полного исчезновения осадка, прилить еще некоторое количество раствора винной или лимонной кислоты и вновь прибавить небольшой избыток аммиака]. После этого к раствору приливают 5 мл избытка аммиака и 10 мл раствора персульфата аммония. Раствор кипятят 10 мин, затем охлаждают, добавляют несколько капель соляной кислоты (1 : 1) до слабокислой реакции, разбавляют горячей водой до 200—250 мл и приливают 75 мл раствора диметилглиоксима. После этого приливают 10—15 мл раствора уксуснокислого аммония и хорошо размешивают до выпадения осадка. Если осадок не образуется, следует прилить еще 3—5 мл уксуснокислого аммония и вновь перемешать раствор. Раствор с осадком выдерживают при 40—50° С в течение 30—40 мин, после чего его отфильтровывают.

В зависимости от количества осадка и требуемой точности анализа фильтрование производят через бумажный фильтр («белая лента») или через взвешенный фильтр-тигель № 3 или № 4 (при помощи водоструйного насоса). В любом случае осадок количественно переносят на фильтр. Стакан, в котором проводилось осаждение никеля, ополаскивают 3—4 раза небольшими порциями теплого 1%-ного раствора аммиака, смывая осадок со стенок стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Раствор после ополаскивания стакана переносят на фильтр с осадком, дожидаясь каждый раз, чтобы жидкость стекала до конца (для лучшего промывания осадка), затем осадок на фильтре промывают 2—3 раза холодной водой. Если фильтрование проводилось через фильтрующий тигель, то его вместе с осадком высуши-

вают в сушильном шкафу при 105—115° С до постоянной массы и взвешивают.

Содержание никеля (%) вычисляют по формуле

$$\text{Ni} = \frac{(Q_2 - Q_1) 0,2032 \cdot 100}{H},$$

где Q_2 — масса тигля с осадком оксимата никеля, г; Q_1 — масса пустого тигля, г; 0,2032 — коэффициент пересчета оксимата никеля на никель; H — навеска образца, г.

При фильтровании через бумажный фильтр осадок вместе с фильтром осторожно извлекают из воронки, завертывают края фильтра внутрь, помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, обугливают фильтр, не допуская его воспламенения, озоляют и прокаливают осадок при температуре 800—825° С до постоянной массы.

Содержание никеля (%) вычисляют по формуле

$$\text{Ni} = \frac{(Q_2 - Q_1) 0,7858 \cdot 100}{H},$$

где Q_2 — масса тигля с осадком оксида никеля, г; Q_1 — масса пустого тигля, г; 0,7858 — коэффициент пересчета оксида никеля на никель; H — навеска образца, г.

Определение содержания никеля полярографическим методом

Сущность метода

Малые количества никеля лучше всего определять полярографическим методом. В качестве полярографического фона используют растворы аммиака, хлористого аммония, цианистого калия, роданистого калия, пиридина. Два последних являются наилучшими при определении никеля в присутствии больших количеств кобальта. В отсутствие кобальта хорошие результаты получаются на более удобном для работы аммиачно-аммонийном фоне (потенциал полуволны никеля $E_{1/2} = -1,02$ В относительно насыщенного каломельного полуэлемента). В этом случае железо, хром, ванадий и другие элементы осаждаются в виде гидроксидов и не мешают определению никеля.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммиачно-аммонийный раствор (фон): 50 г хлористого аммония растворяют в 400 мл воды и приливают затем 50 мл 25%-ного раствора аммиака. Если полученный раствор окажется мутным, то его фильтруют.
3. Желатина, 0,25%-ный раствор.
4. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).

5. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
6. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
7. Натрий сернистоокислый, насыщенный раствор.
8. Стандартный образец стали или стандартный раствор никеля: 1 г металлического никеля (х. ч.) в виде мелкой стружки растворяют в стакане вместимостью 150—250 мл, покрытом часовым стеклом, в 10—15 мл азотной кислоты (1 : 1) при умеренном нагревании на песчаной бане. К полученному раствору приливают 10 мл серной кислоты (1 : 1) и, сняв часовое стекло, выпаривают его до появления густых белых паров серного ангидрида, которым дают выделяться 2—5 мин. Охладив стакан, приливают осторожно 15 мл воды и вторично выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения приливают осторожно 75—80 мл воды, нагревают при размешивании, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,001 г никеля.

Выполнение определения

Растворяют 0,5 г средней пробы стали или чугуна в виде мелкой стружки или порошка в стакане вместимостью 200 мл, покрытом часовым стеклом, в 25 мл соляной кислоты (1 : 1) при умеренном нагревании на песчаной бане. Спустя 5—6 мин приливают частями 1,5—2 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать до прекращения выделения бурых оксидов азота. Раствор выпаривают досуха, сняв предварительно часовое стекло, и выдерживают на песчаной бане при 120—130° С в течение 8—10 мин. Охладив стакан, сухой остаток смачивают 3—4 мл соляной кислоты (1 : 1) стакан покрывают часовым стеклом и дают постоять при комнатной температуре под тягой 3—4 мин. Затем приливают 5—6 мл горячей воды и умеренно нагревают 5—6 мин для растворения всех солей (в нерастворимом остатке могут быть кремниевая, вольфрамовая кислоты и некоторые карбиды).

Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл, 3—4 раза споласкивают стакан водой (по 1,5—2 мл), присоединяя ее к раствору в мерной колбе. Содержимое колбы охлаждают и приливают к нему небольшими количествами (по 3—4 мл) всего 15 мл раствора аммиака, каждый раз хорошо взбалтывая раствор в колбе. При разогревании раствора в результате нейтрализации, его вновь охлаждают, приливают 2 мл раствора желатины, наполняют до метки аммиачно-аммонийным раствором, хорошо перемешивают и затем дают отстояться осадку гидроксидов в течение 8—10 мин.

Отбирают пипеткой аликвотную часть (5—10 мл) хорошо отстоявшегося, без осадка, раствора и переносят в электролизер; туда же приливают 4 мл насыщенного раствора сернистоокислого натрия, 1 мл раствора желатины и все тщательно перемешивают. Подготовленный таким образом раствор полярографируют в диапазоне поляризации от $-0,8$ до $-1,16$ В.

Для получения сравнительной полярографической волны никеля одновременно с анализируемым образцом проводят в тех же условиях полярографическое определение никеля в стандартном образце стали или чугуна с близким содержанием никеля

и других элементов. Содержание никеля (%) вычисляют по формуле

$$\text{Ni} = \frac{Ch_{\text{ан}}H_{\text{ст}}}{h_{\text{ст}}H_{\text{ан}}},$$

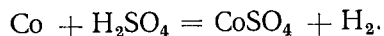
где C — содержание никеля в стандартном образце, %; $h_{\text{ан}}$ и $h_{\text{ст}}$ — высота полярографических волн соответственно анализируемого и стандартного растворов, мм; $H_{\text{ст}}$ и $H_{\text{ан}}$ — навески соответственно стандартного и анализируемого образцов, г.

При отсутствии стандартного образца для получения сравнительной полярографической волны можно пользоваться стандартным раствором никеля, разбавляя его соответствующим образом водой в мерной колбе до концентрации, близкой к анализируемому раствору (т. е. к содержанию никеля в анализируемом образце с учетом взятой навески). Для этого отмеривают с помощью бюретки 100, 50, 20, 10, 5 мл стандартного раствора никеля, наливают их в мерные колбы вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Полученные растворы содержат соответственно 100, 50, 20, 10 и 5 мг/л никеля. Для каждого из этих растворов (в тех же условиях, при которых проводят полярографирование анализируемого раствора) получают полярографическую кривую и устанавливают соотношение между измеренной высотой волны и концентрацией раствора, которое используют при вычислении содержания никеля в анализируемом сплаве.

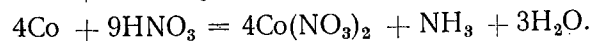
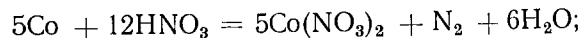
11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт широко используется в металлургии для производства сталей и сплавов, придавая им высокую твердость, термостойкость и кислотоупорность. По химическим свойствам кобальт очень похож на никель; он также не образует в стали карбидов, а содержится в виде твердого раствора.

Разбавленные соляная и серная кислоты медленно растворяют металлический кобальт с образованием солей двухвалентного кобальта:



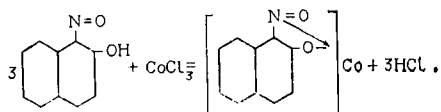
Разбавленная азотная кислота медленно окисляет кобальт, восстанавливаясь до N_2 , NO , NO_2 и NH_3 , например:



Концентрированная азотная кислота действует значительно более энергично, однако дымящая азотная кислота пассивирует кобальт, в результате чего растворение прекращается. Кобальт легко растворяется при обычной температуре в смеси соляной и азотной кислот. Едкие щелочи при обычной температуре на кобальт не действуют.

Для кобальта очень характерна способность к образованию комплексных соединений, в которых он почти всегда трехвалентен. Комплексные соединения двухвалентного кобальта хотя и известны, но очень неустойчивы.

Для определения содержания кобальта существует много методов: гравиметрические, титриметрические, фотометрические, потенциометрические, полярографические. Наиболее известный гравиметрический метод основан на осаждении кобальта в солянокислом растворе 1-нитрозо-2-нафтолом (реактив Ильинского):

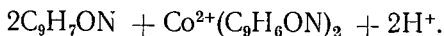


После прокаливании осадка при 750—800° С получаемый оксид Co_2O_3 не имеет строго постоянного состава, поэтому его обрабатывают серной кислотой, выпаривают, прокаливают вновь при температуре 450—500° С и взвешивают в виде сульфата кобальта CoSO_4 . Мешающие определению железо, хром, титан, ванадий, алюминий, молибден, медь и др. предварительно отделяют оксидом цинка. Метод применяется для арбитражных анализов при содержании кобальта от 0,5 до 35%.

Кроме описанного, используют также ряд других гравиметрических методов:

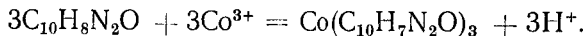
1) осаждение гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака. Выпадающий осадок CoNH_4PO_4 прокаливают и взвешивают в виде пиррофосфата кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$;

2) осаждение 8-оксихинолином с образованием внутрикмплексного соединения красного цвета, выпадающего в осадок при pH 4,12—11,6:



Определению мешают ионы Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и др., которые необходимо отделять;

3) осаждение 1-нитрозо-2-нафтиламином:

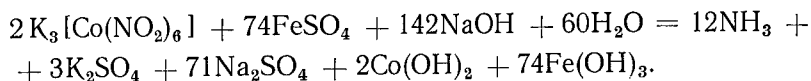
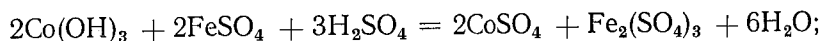


Определению мешают ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} ;

4) осаждение электролизом в виде металла. Недостатком метода является необходимость предварительного отделения мешающих элементов: никеля, серебра, меди, мышьяка, железа, хрома, алюминия, вольфрама, молибдена, а также азотной кислоты и ее солей.

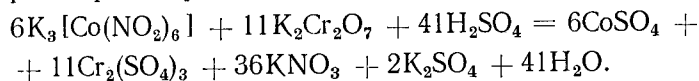
Из титриметрических методов определения кобальта наиболее распространены методы, основанные на реакциях окисления-восстановления и комплексообразования.

Перманганатометрический метод основан на осаждении кобальта в виде $\text{Co}(\text{OH})_3$ или $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с последующим растворением в избытке титрованного раствора сернокислого закисного железа:



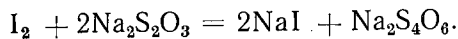
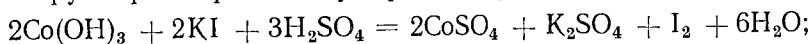
Избыток FeSO_4 оттитровывают раствором перманганата калия.

Хроматометрический метод основан также на осаждении кобальта в виде $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, который затем растворяют в 0,4 н. растворе бихромата калия в присутствии серной кислоты:

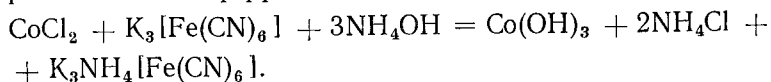


Избыток бихромата калия оттитровывают раствором соли Мора, применяя в качестве индикатора раствор ферроина.

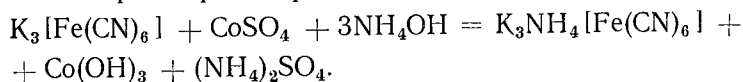
В *иодометрическом* методе осадок гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$ обрабатывают раствором иодида калия и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Широко распространен метод окисления двухвалентного кобальта в трехвалентный в аммиачной среде титрованным раствором гексацианоферрита калия, применяемым в избытке:



Избыток гексацианоферрита (феррицианида калия) оттитровывают раствором сернокислого кобальта:



Точку эквивалентности устанавливают потенциометрически с применением биметаллической пары электродов $\text{Pt}-\text{W}$. Определению кобальта данным методом мешают хром, ванадий и марганец. Поэтому хром и ванадий предварительно окисляют персульфатом аммония, а марганец определяют из отдельной навески и результат вычитают из полученного общего количества кобальта и марганца. Влияние железа и других ионов устраняют связыванием их в лимоннокислые комплексы. Метод применяют для маркировочных и экспрессных анализов.

Комплексонометрический метод основан на титровании кобальта комплексонометрическими реагентами в присутствии различных металлохромных инди-

каторов (мурексид, эриохром черный Т, пирокатехиновый фиолетовый и др.).

Цианометрический метод определения кобальта аналогичен цианометрическому методу определения никеля. На практике метод применяется редко.

Полярографический метод основан на восстановлении Co^{2+} , связанного в комплексные ионы, до металла или на восстановлении Co^{3+} до Co^{2+} . Метод пока не имеет широкого применения.

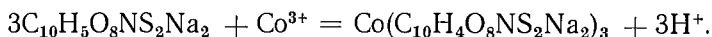
Для фотометрического определения кобальта используют такие реагенты как 1-нитрозо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-Р-соль), 2-нитрозо-1-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота, которые с кобальтом образуют окрашенные комплексные соединения. Эти реагенты можно использовать для определения кобальта в присутствии меди, никеля, железа, и других катионов, которые хотя и образуют окрашенные соединения, однако легко разрушаются кислотами, в то время как комплексные соединения кобальта устойчивы.

Из неорганических реагентов самое распространенное применение имеет ион SCN^- , образующий с кобальтом соединение, окрашенное в синий цвет.

Определение содержания кобальта фотоколориметрическим методом с нитрозо-Р-солью

Сущность метода

Метод, являющийся в настоящее время наилучшим фотометрическим методом определения кобальта (при содержании его от 0,5 до 3%), основан на образовании в уксуснокислом растворе, содержащем уксуснокислый натрий (рН 5,5), окрашенного в красный цвет растворимого в воде внутрикомплексного соединения трехвалентного кобальта с нитрозо-Р-солью:



Окраска комплекса усиливается при нагревании раствора. Медь, никель и железо также взаимодействуют с нитрозо-Р-солью, однако получающиеся комплексные соединения являются непрочными и разрушаются азотной кислотой при нагревании.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
5. Кобальт, стандартный раствор: 0,4767 г дважды перекристаллизованного и высушенного на воздухе сульфата кобальта или 0,4037 г перекристаллизованного хлорида кобальта растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают водой до метки; 1 мл раствора содержит 0,1 мг кобальта. Более разбавленные растворы готовят соответствующим разбавлением (эти растворы пригодны только в день их приготовления).
6. Натрий уксуснокислый, 50%-ный раствор.
7. Нитрозо-Р-соль, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения

Навеску стали около 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты, покрывают стакан часовым стеклом и умеренно нагревают до растворения навески. Затем, слегка отодвинув часовое стекло, приливают осторожно по каплям концентрированную азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и добавляют еще 2—3 мл азотной кислоты. Окисленный раствор нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота, затем охлаждают, осторожно добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до выделения белых паров серного ангидрида. Содержимое стакана охлаждают, приливают 50—60 мл воды и нагревают до растворения солей, затем раствор охлаждают и фильтруют через двойной фильтр «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 200 мл. Фильтр с осадком промывают 5—8 раз серной кислотой (1 : 100), собирая промывные воды в ту же колбу. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой 5 мл полученного раствора и переносят его в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, приливая его до начала выпадения осадка гидроксидов металлов, а затем приливают по каплям соляную кислоту (1 : 1) до растворения осадка гидроксидов и еще избыток ее 1 мл. После этого к раствору приливают 5 мл раствора уксуснокислого натрия, 10 мл раствора нитрозо-Р-соли, нагревают до кипения и кипятят 1 мин. К горячему раствору осторожно приливают 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и кипятят еще 1 мин. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем водой до метки и хорошо перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром ($\lambda = 520\text{—}540\text{ нм}$) в кювете с толщиной слоя 30 мм (при содержании кобальта от 1 до 3%) по отношению к раствору сравнения (холостой раствор), который готовится следующим образом: аликвотную часть анализируемого раствора 5 мл помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и кипятят одну минуту. Затем приливают 10 мл раствора нитрозо-Р-соли, 5 мл раствора уксуснокислого натрия и вновь кипятят 1 мин. После охлаждения количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Содержание кобальта (%) определяют методом сравнения по стандартному образцу стали такой же навески, близкому по составу и содержанию кобальта к испытуемой стали и проведенному через все стадии анализа:

$$C_o = \frac{C_{ст} \cdot A_{ан}}{A_{ст}},$$

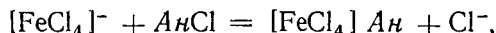
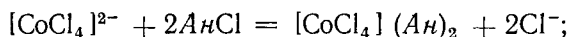
где $C_{\text{ст}}$ — содержание кобальта в стандартном образце, %; $A_{\text{ст}}$ — и $A_{\text{ан}}$ — оптические плотности соответственно стандартного и анализируемого образцов.

Содержание кобальта может быть также определено по калибровочному графику, построенному по результатам анализа серии стандартных образцов с различным содержанием кобальта или эталонным растворам, приготовленным из стандартного раствора соли кобальта.

Определение содержания никеля и кобальта комплексометрическим методом после их предварительного хроматографического разделения

Сущность метода

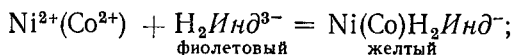
При одновременном содержании в стали никеля и кобальта разделение их легко может быть осуществлено при помощи ионного обмена на анионите АВ-17 в Cl^- -форме. При пропускании через колонку с анионитом раствора солей железа, кобальта и никеля в концентрированной соляной кислоте происходит сорбция железа и кобальта по схеме:



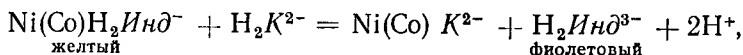
где An — анионит.

Никель, не образующий хлоридного комплекса, проходит в фильтрат. Кобальт затем (вместе с железом) десорбируют 4 н. раствором соляной кислоты. В полученных элюатах никель и кобальт (после отделения его от железа) определяют комплексометрическим методом в слабоаммиачной среде с индикатором мурексидом, образующим с ними комплексные соединения, окрашивающие раствор в желтый цвет, однако менее устойчивые, чем соединения никеля и кобальта с комплексом III. Поэтому при добавлении к исследуемым растворам, содержащим комплексные соединения никеля и кобальта с мурексидом, раствора комплекса III последний вытесняет мурексид и в точке эквивалентности окраска меняется от желтой в фиолетовую, что может быть представлено схемой:

а) до наступления эквивалентной точки



б) в момент наступления эквивалентной точки



где $\text{H}_2\text{Инд}^{3-}$ — анион индикатора мурексида (при $\text{pH} \sim 8$); H_2K^{2-} — анион комплекса III.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Бромная вода (насыщенный водный раствор брома). Получают встряхиванием 50 г брома с 1 л воды.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19), а также 8 н. и 4 н. растворы.
5. Смесь кислот: 3 части концентрированной соляной кислоты смешивают с 1 частью концентрированной азотной кислоты.
6. Комплексон III (трилон Б), титрованный раствор; 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 0,002934 г никеля или 0,002945 г кобальта, что может быть проверено по стандартному образцу стали, содержащей никель и кобальт.
7. Мурексид, индикатор: 0,25 г мурексид тонко истирают в ступке с 25 г хлористого натрия. Для каждого титрования берут около 30—50 мг этой смеси.
8. Натр едкий, 30%-ный раствор.
9. Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17 в Cl⁻-форме (с. 198).

Выполнение определения

Навеску 0,1 г стали помещают в стакан вместимостью 200 мл, растворяют в 20 мл смеси кислот и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют горячей водой до 100 мл и после тщательного перемешивания отфильтровывают осадок кремниевой и вольфрамовой кислот через бумажный фильтр («белая лента»). Стакан, в котором проводилось растворение образца, и осадок на фильтре промывают несколько раз горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 10), присоединяя промывные воды к фильтрату. Фильтр с осадком отбрасывают. Фильтрат упаривают до объема 20 мл, приливают 20 мл бромной воды и 20 мл раствора едкого натра, хорошо перемешивают и фильтруют через гигроскопическую вату.

В результате проведенного окисления хром (и частично марганец) будут находиться в фильтрате, а никель, кобальт, железо и марганец — в осадке. Осадок на фильтре растворяют концентрированной соляной кислотой, предварительно подставив под носик воронки стакан, в котором проводилось отделение хрома от железа и других элементов. Фильтр тщательно промывают несколько раз горячей водой, присоединяя промывные воды к основному раствору. Полученный раствор упаривают до объема 20 мл и проводят повторное осаждение точно так же, как описано выше (начиная с прибавления бромной воды). Осадок на фильтре снова растворяют в концентрированной соляной кислоте и полученный раствор упаривают до объема 15 мл. Раствор после охлаждения пропускают через колонку с анионитом АВ-17 в Cl⁻-форме со скоростью 1—1,5 мл/мин (1 капля за 2 с). Предварительно анионит промывают 30 мл концентрированной соляной кислоты. Для полного вымывания никеля, который анионитом не сорбируется, пропускают через колонку 50 мл концентрированной соляной кислоты с той же скоростью и собирают элюат в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл. Марганец вымывают 30 мл 8 н. рас-

творя соляной кислоты, затем 150 миллилитрами 4 н. раствора соляной кислоты вымывают кобальт.

Элюаты, содержащие никель и кобальт, выпаривают до объема 5 мл, разбавляют водой до 20 мл и нейтрализуют по лакмусу аммиаком до слабощелочной реакции. При этом в колбе, содержащей раствор кобальта, выпадает осадок гидроксида железа, который отфильтровывают на фильтр («белая лента») и промывают его и колбу несколько раз 1%-ный раствором аммиака, собирая фильтрат и промывные воды в другую коническую колбу вместимостью 250 мл. Фильтр с осадком отбрасывают. В обе колбы, содержащие соответственно растворы никеля и кобальта, добавляют мурексид и титруют раствором комплексона III до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую. Содержание никеля и кобальта (%) вычисляют по формуле

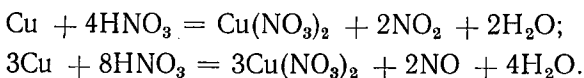
$$\text{Ni (Co)} = \frac{VT_{\text{Ni (Co)}} 100}{H},$$

где V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование растворов никеля либо кобальта, мл; $T_{\text{Ni (Co)}}$ — титр раствора комплексона III соответственно по никелю либо кобальту, г/мл; H — навеска образца, г.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

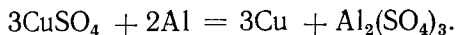
В процессе доменной плавки некоторых железных руд, содержащих медь, последняя легко восстанавливается и переходит в чугун. Ряд ферросплавов также содержит медь и при введении их в жидкую сталь в процессе плавки для легирования ее соответствующими специальными элементами (молибденом, вольфрамом, титаном и др.) одновременно вводится и медь. Содержание ее в сталях обычно составляет 0,20—0,30%. Некоторые антикоррозионные железные сплавы содержат 1—2% меди.

Медь не образует карбидов и находится в железных сплавах или в виде твердого раствора меди в железе, или в виде микроскопических включений металлической меди. При растворении в разбавленной серной кислоте и при отсутствии доступа кислорода воздуха медь не переходит в раствор, а остается в осадке вместе с карбидами и нитридами других элементов в виде мелкодисперсного порошка металлической меди до тех пор, пока не будет растворено все железо. После этого происходит окисление меди с образованием оксидов, легко растворимых в серной кислоте. Медь хорошо растворяется в азотной кислоте:

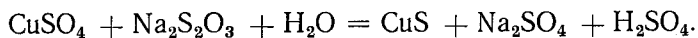


В растворе медь может находиться как в одновалентном, так и двухвалентном состояниях. Методы определения содержания меди весьма многочисленны и разнообразны. Из растворов ее

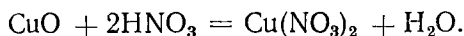
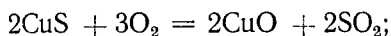
солей медь может быть вытеснена железом, алюминием, цинком и многими другими более активными металлами (цементация):



Способность меди восстанавливаться и выделяться на некоторых металлах используется для ее отделения от других компонентов стали и последующего определения электрогравиметрическим методом. Часто применяют комбинированные методы электрогравиметрического определения меди, в которых ионы меди предварительно отделяют от катионов, мешающих определению, после чего раствор подвергают электролизу. Так, например, при тиосульфатно-электролитическом методе медь отделяют от других металлов, содержащихся в сплавах и сталях (Co, Ni, Fe, Mn, Cr и др.), осаждением тиосульфатом натрия в виде сульфида меди:

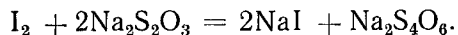
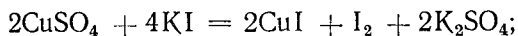


Осадок прокаливают до оксида меди, растворяют в азотной кислоте и в полученном растворе осаждают медь методом внешнего электролиза:

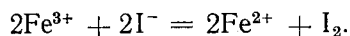


Метод является весьма точным и применяется для арбитражных анализов. Определение может быть закончено также непосредственным взвешиванием прокаленного осадка оксида меди.

На способности ионов двухвалентной меди восстанавливаться в одновалентную основан широко используемый титриметрический метод иодометрического определения меди. Восстановление меди проводится иодидом калия в слабнокислом растворе с последующим оттитровыванием выделившегося иода раствором серноватистокислого (тиосульфата) натрия в присутствии индикатора крахмала:



Иодометрическому определению меди мешает присутствие окислителей, в том числе ионов трехвалентного железа, также выделяющих иод из иодида калия:



Поэтому и в этом методе медь предварительно отделяют от железа, хрома и других элементов осаждением тиосульфатом натрия. Подобное отделение применяется и при комплексонометрическом определении меди с индикатором мурексидом.

Практическое значение при определении небольших количеств меди имеют полярографические и фотометрические методы.

Количество последних довольно велико, однако большинство из них также основано на предварительном отделении мешающих элементов.

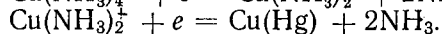
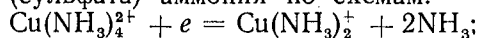
Простейшим ускоренным, но недостаточно точным фотометрическим методом определения меди является аммиачный, основанный на измерении синей окраски различных комплексных катионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и т. д. меди с аммиаком. Мешающие элементы предварительно отделяют аммиаком.

Определение меди может быть выполнено также фотометрированием окрашенных растворов, содержащих различные другие ее комплексные соединения (с диэтилдитиокарбамином натрия, с пиридин-роданидом, ферроцианидом, дитиофосфатом, дитизоном и др.).

Определение содержания меди полярографическим методом (0,01 — 2% Cu)

Сущность метода

Метод основан на восстановлении на ртутном капельном электроде двухвалентных комплексных ионов меди с аммиаком до одновалентных ($E_{1/2} = -0,24$ В) или на восстановлении одновалентного иона меди в электронейтральную медь ($E_{1/2} = -0,54$ В). Процессы идут на фоне смеси 3 н. раствора аммиака и 1 н. раствора хлорида (сульфата) аммония по схемам:



Для определения меди в аналитической практике пользуются второй волной. Мешающие элементы выделяются в виде осадка гидроксидов.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Желатина, 1%-ный раствор.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
5. Медь солянокислая, стандартный раствор: навеску 1,0000 г металла (высшей марки) растворяют в 20—25 мл азотной кислоты (1 : 1) и упаривают до 2—3 мл, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты и вновь упаривают до 2—3 мл. Упаривание повторяют еще два раза, добавляя каждый раз по 10 мл соляной кислоты. Затем колбу с остатком охлаждают, прибавляют 150 мл концентрированной соляной кислоты, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,001 г меди.
6. Натрий сернистохлоридный, кристаллический.

Выполнение определения

Навеску стали 0,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливают 25 мл соляной кислоты (1 : 1) и 1—2 мл концентрированной азотной кислоты.

Затем раствор осторожно выпаривают на песчаной бане досуха. Колбу охлаждают, прибавляют 4 мл соляной кислоты (1 : 1), 5 мл воды и осадок растворяют при нагревании. Полученный раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 15 мл раствора аммиака, доводят объем раствора в колбе водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть (15—20 мл) отстоявшегося прозрачного раствора, переносят ее в стакан, добавляют 0,5—0,7 г сульфата натрия, 5 капель раствора желатина, перемешивают, переносят в электролизер (предварительно ополоснув его этим раствором) и полярографируют при напряжении на электродах от $-0,3$ до $-0,6$ В.

Концентрацию меди в анализируемом растворе определяют, сравнивая высоту волны этого раствора с высотой волны стандартного раствора. Для этого определенный объем стандартного раствора меди (в зависимости от ее содержания в анализируемом растворе), отмеренный микробюреткой или градуированной пипеткой, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 15 мл раствора аммиака, доводят объем раствора в колбе водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл раствора, помещают его в сухой стакан и добавляют 0,5—0,7 г сульфата натрия, 5 капель раствора желатина, ополаскивают этим раствором ячейку, переносят в нее раствор и полярографируют в тех же условиях, что и анализируемый раствор. Содержание (%) меди вычисляют по формуле:

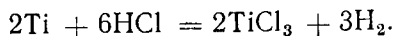
$$C_{\text{и}} = \frac{C_{\text{ст}} h_{\text{ан}} V_{\text{ан}} 100}{h_{\text{ст}} 1000 H},$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация меди в стандартном растворе, г/л; $h_{\text{ан}}$ и $h_{\text{ст}}$ — высоты волн соответственно анализируемого и стандартного растворов, мм; $V_{\text{ан}}$ — объем анализируемого раствора, мл; H — навеска образца, г.

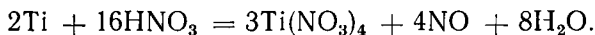
13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТИТАНА

Титан вводят в сталь (и сплавы) как специальную добавку в количествах от 0,1 до 3% для повышения жаростойкости стали и уменьшения интеркристаллитной коррозии. В стали титан находится в виде твердого раствора в железе, карбида TiC , нитрида TiN , карбонитридов, оксида TiO_2 и возможно сульфида.

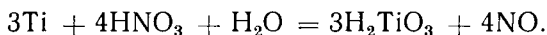
Титан, находящийся в виде твердого раствора в железе, хорошо растворяется в разбавленных кислотах, образуя с соляной и серной кислотами соли трехвалентного титана, очень легко переходящие в четырехвалентную форму даже под действием кислорода воздуха:



Разбавленная азотная кислота окисляет титан до четырехвалентного:



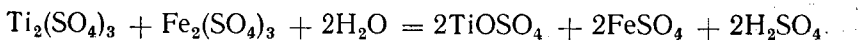
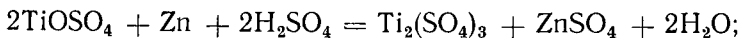
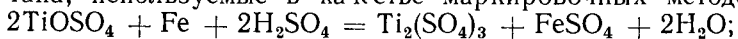
Концентрированная азотная кислота переводит титан в метатитановую кислоту (H_2TiO_3), практически нерастворимую в разбавленных кислотах и растворимую в концентрированной серной кислоте:



Из разбавленных растворов в результате гидролиза титан сравнительно легко выделяется в виде осадка ортотитановой кислоты $\text{Ti}(\text{OH})_4$, переходящей при нагревании или кипячении в метатитановую. Соединения титана с углеродом, азотом и кислородом в разбавленных кислотах не растворяются и для перевода их в раствор необходимо выпаривание с серной кислотой, так как только концентрированная серная кислота при нагревании разлагает указанные соединения.

Гравиметрический метод определения титана основан на осаждении его аммиаком или пиридином $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в виде $\text{Ti}(\text{OH})_4$, а также купфероном в виде $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_4\text{Ti}$ с последующим прокаливанием при температуре $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ до TiO_2 . Метод находит ограниченное применение (только в качестве арбитражного), так как требует предварительного отделения многих мешающих элементов, которое может быть осуществлено электролизом с ртутным катодом на установке, изображенной на рис. 7. У тановка присоединяется через реостат к источнику постоянного тока (аккумулятор, селеновый выпрямитель или динамо). Электролиз проводят при силе тока $3\text{—}3,5$ А и напряжении на электродах $5\text{—}7$ В. При этом железо, марганец, хром, никель, кобальт, молибден, медь и др. элементы осаждаются на катоде, образуя амальгамы, а титан, алюминий, фосфор, ванадий, мышьяк и цирконий в виде соответствующих ионов остаются в растворе, из которого затем титан осаждают купфероном.

На способности соединений титана восстанавливаться железом, цинком, кадмием или амальгамами до трехвалентного состояния ($E^\circ_{\text{Ti}^{IV}/\text{Ti}^{III}} = -0,092$ В; $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^\circ} = -0,44$ В; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^\circ} = -0,763$ В; $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^\circ} = -0,40$ В) с последующим титрованием его в атмосфере углекислого газа растворами железоаммонийных квасцов или хлорного железа в присутствии роданида в качестве индикатора основаны титриметрические методы определения титана, используемые в качестве маркировочных методов:



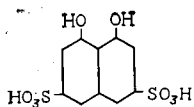
Определению мешает присутствие в растворе ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, урана, железа, ниобия, органических веществ и азотной кислоты, которые поэтому должны быть предварительно удалены.

Наибольшее распространение получили фотометрические методы определения титана с пероксидом водорода, с хромотроповой кислотой и диантипирилметаном, используемые не только в качестве экспрессных, но также и в качестве маркировочных и арбитражных методов.

Определение содержания титана фотоколориметрическим методом с хромотроповой кислотой

Сущность метода

В основе метода лежит реакция взаимодействия четырехвалентного титана с хромотроповой кислотой при pH от 2,8 до 3,3. При малых концентрациях титана возникает желто-розовая окраска, а при больших — красно-бурая. Чувствительность хромотропного метода приблизительно в 20 раз больше, чем с пероксидом водорода, и позволяет определять титан от тысячных долей процента до целых процентов. Соли трехвалентного железа образуют с хромотроповой кислотой комплекс, окрашенный в интенсивно зеленый цвет и изменяющий окраску комплексного соединения титана. Поэтому ион Fe^{3+} восстанавливают аскорбиновой кислотой или сернистокислым натрием до Fe^{2+} , не реагирующего с хромотроповой кислотой. Конец восстановления проверяют по роданиду калия или аммония (отсутствие розового окрашивания). В присутствии больших количеств марганца, хрома, молибдена, ванадия, вольфрама и др. элементов, мешающих определению, необходимо проводить предварительное выделение титана купфероном.



Необходимые реагенты

1. Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.
2. Железо хлорное, раствор, содержащий 0,01 г/мл железа.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
4. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
5. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
6. Кислота фосфорная (пл. 1,7).
7. Кислота щавелевая, 5%-ный раствор.
8. Натрий сернистокислый, 10%-ный раствор.
9. Титан, стандартный раствор: 0,5 г TiO_2 сплавляют с 8—10 г пиросульфата калия в платиновом тигле. Плав выщелачивают 200 мл воды и 50 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор должен быть совершенно прозрачным, в противном случае его подогревают до растворения осадка. Если и после этого в растворе остается муть, ее отфильтровывают. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают (раствор А). Для установления титра полученного раствора отбирают 25 мл раствора, нагревают до кипения и осаждают титан

аммиаком до слабого запаха. Осадок отфильтровывают через фильтр («белая лента»), промывают горячей водой, прокаливают при 900—1000° С и взвешивают в виде TiO_2 . Фактор пересчета TiO_2 на титан — 0,5996. Раствор Б готовят разбавлением раствора А в 100 раз 5%-ным раствором серной кислоты.

10. Хромотроповая кислота, 3%-ный раствор.

Выполнение определения

Навеску 0,2—0,5 г стали, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл и растворяют в 50 мл серной кислоты (1 : 4). Окисление карбидов проводят концентрированной азотной кислотой, добавляя ее порциями по 5—7 капель (всего около 3 мл). Стали, содержащие вольфрам, растворяют в смеси концентрированных кислот: 20 мл соляной, 10 мл азотной и 2 мл фосфорной (пл. 1,7), после чего прибавляют осторожно 5 мл серной кислоты. В обоих случаях растворы упаривают на песчаной бане до выделения белых паров SO_3 . После охлаждения добавляют в колбу 80—100 мл воды и нагревают до растворения образовавшихся солей. Выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают, собирая фильтрат в чистую мерную колбу вместимостью 250 мл. Фильтр с осадком несколько раз промывают теплой водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты (примерно 5—7 капель на 30—40 мл воды), собирая промывные воды в ту же колбу.

Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой по 25 мл (аликвотная часть) полученного раствора и помещают его в две мерные колбы вместимостью 100 мл, добавляют в каждую колбу 2 мл раствора роданистого аммония и 10 мл раствора сернистокислового натрия. Растворы нагревают до 40—50° С (не выше!) и после исчезновения окраски роданида железа (III) (через 10—15 мин) охлаждают и прибавляют 20 мл раствора щавелевой кислоты. Затем в одну из колб добавляют 4 мл раствора хромотроповой кислоты. Объемы растворов в обеих колбах доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 5 мин окрашенный раствор фотометрируют на фотоколориметре при 450—500 нм (зеленый светофильтр) в кювете с толщиной слоя 3 см по отношению к раствору сравнения (раствор во второй колбе, не содержащий хромотроповой кислоты). Содержание титана в исследуемом растворе находят по калибровочному графику. Содержание (%) титана в исследуемом образце вычисляют по формуле

$$\text{Ti} = (m250 \cdot 100)/(VH),$$

где m — количество титана, найденное по калибровочному графику, г; V — объем раствора, взятый для фотометрирования (аликвотная часть), мл; H — навеска образца, г.

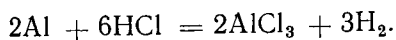
Построение калибровочного графика: в семь мерных колб вместимостью 100 мл помещают по 30 мл раствора хлорного железа и 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мл стан-

дартного раствора титана (раствор Б), добавляют два миллилитра раствора роданистого аммония и 10 мл раствора сернистокислого натрия. Растворы нагревают на водяной бане до 40—50° и после исчезновения розовой окраски (через 10—15 мин) охлаждают и прибавляют 20 мл раствора щавелевой кислоты. Затем в шесть мерных колб добавляют 4 мл раствора хромотроповой кислоты, после чего объемы растворов во всех семи колбах доводят до метки водой и хорошо перемешивают. Раствор в седьмой колбе (не содержащий хромотроповой кислоты) используется в качестве раствора сравнения. Через 5 мин окрашенные растворы фотометрируют при 450—500 нм с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 3 см. По данным измерения оптических плотностей строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности от количества титана.

14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ

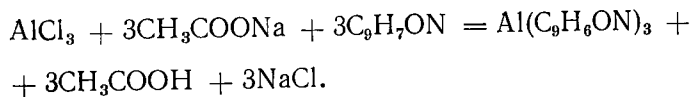
В черной металлургии алюминий часто применяется как раскислитель. В качестве легирующего компонента (от 0,1 до 7%) он придает стали жаропрочность.

В стали алюминий находится в виде твердого раствора в железе, оксида Al_2O_3 и нитрида AlN . Металлический алюминий, содержащийся в стали, хорошо растворяется во всех, даже разбавленных минеральных кислотах:



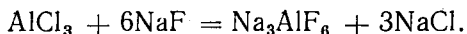
Оксид алюминия почти не растворяется даже при выпаривании до паров серной кислоты, поэтому перевести его в раствор можно лишь путем сплавления с последующим выщелачиванием плава. Нитрид алюминия полностью разлагается при выпаривании с серной кислотой.

Хотя для определения содержания алюминия существует много разнообразных методов, тем не менее ни один из них не является специфическим, так как требует предварительного отделения большинства элементов. Так, например, метод осаждения алюминия аммиаком с последующим прокаливанием полученного гидроксида $Al(OH)_3$ до оксида в применении к чистым солям является точным, но в присутствии железа, хрома, марганца, титана, циркония, меди, никеля, кобальта, цинка и др. элементов дает неточные результаты, поэтому большинство указанных элементов отделяют от алюминия электролизом с Hg-катодом в слабокислом растворе, а титан, цирконий и ванадий — осаждением их купфером. То же самое справедливо по отношению к гравиметрике кому методу определения алюминия осаждением его 8-оксихинолином (оксином) в уксуснокислом растворе:



Метод относится к числу наиболее точных, так как фактор пересчета осадка на алюминий составляет 0,05872.

Относительно высокой селективностью обладает фторидный (криолитовый) метод, основанный на осаждении алюминия фторидом натрия в виде труднорастворимого комплексного соединения — криолита:



Метод позволяет определять алюминий при содержании его от 0,1% и выше в присутствии почти всех элементов. Осаждению мешают только редкоземельные и щелочноземельные металлы. Титан, цирконий, ниобий, ванадий, молибден и вольфрам предварительно связывают в прочные растворимые комплексные соединения с щавелевой или лимонной кислотами, а также избытком фтор-ионов. Выделенный осадок криолита растворяют в борно-соляной смеси (смесь борной и соляной кислот) и определение алюминия заканчивают гравиметрическим оксихинолиновым методом.

Из титриметрических методов наибольшее распространение получили фторидный и комплексометрический методы определения содержания алюминия. В основе первого из них лежит приведенная выше реакция образования криолита при титровании алюминия раствором фтористого натрия, проводимом некомпенсационным потенциометрическим методом с биметаллической парой алюминий—нихром. Определению не мешают никель, хром, марганец, медь, ниобий, вольфрам, цинк и железо при содержании до 2%. Влияние большей концентрации железа устраняют предварительным восстановлением его до двухвалентного гранулированным цинком.

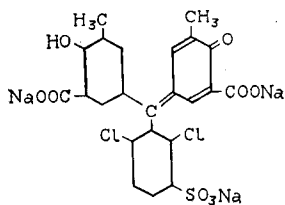
Прямое титрование алюминия раствором комплексона III затруднено вследствие образования устойчивых аква- и оксикомплексов, медленно реагирующих с титрантом. Поэтому в большинстве случаев проводят обратное титрование избытка комплексона III растворами солей цинка, свинца или магния с индикаторами ксиленоловым оранжевым и эриохром черным Т.

Для фотометрического определения алюминия применяют ряд органических реагентов (алюминон, эриохромцианин R, хромазуrol C, стильбазо и др.), с которыми алюминий образует окрашенные внутрикомплексные соединения (лаки).

**Определение содержания алюминия
фотоколориметрическим методом с хромазуролом C
после предварительного хроматографического отделения
мешающих элементов**

Сущность метода

Метод основан на реакции образования в ацетатном буферном растворе в интервале pH 5,7—6,0 окрашенного в фиолетовый цвет внутрикомплексного соединения алюминия с хромазуро-



лом С (тринатриевая соль дихлорсульфодиметилоксифуксондикарбоновой кислоты):

Оптимальная концентрация алюминия 5—25 мкг в объеме 50 мл. Отделение алюминия от основной массы железа достигается пропусканием анализируемого солянокислого раствора через хроматографическую колонку с анионитом АВ-17

в хлоридной форме, удерживающим хлоридный комплекс железа. Мешающее влияние небольших количеств железа устраняется переводением железа в комплекс с тиогликолевой кислотой.

Необходимые реагенты

1. Ацетатный буферный раствор: к 75 г уксуснокислого натрия приливают 15 мл 80%-ной уксусной кислоты и воду до общего объема 250 мл и перемешивают полученный раствор.

2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).

3. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).

4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).

5. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.

6. Натр едкий, 7,5%-ный раствор.

7. Натрий углекислый, твердый.

8. Стандартный образец стали (чугуна) с известным содержанием алюминия.

9. Тиогликолевая кислота, раствор 1 : 10.

10. Хромазурил С, 0,3%-ный раствор.

11. Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17 в Cl⁻-форме (с. 198).

Выполнение определения

Навеску 0,25 г стали помещают в стакан вместимостью 100 мл, растворяют в 10 мл смеси соляной и азотной (3 : 1) кислот и выпаривают почти досуха. Остаток обрабатывают 5 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют дважды. Соли растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляют 10 мл воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности. После 5—6-кратного промывания горячей соляной кислотой (1 : 50) помещают фильтр с осадком в платиновый тигель, озолотят, прокаливают при температуре 550—600 °С до полного выгорания углеродистых частичек, охлаждают, прибавляют 2—3 капли воды, 3—4 капли серной кислоты (1 : 1), 5 мл фтористоводородной кислоты и отгоняют кремниевую кислоту выпариванием содержимого тигля досуха.

Сухой остаток сплавляют с 0,5 г углекислого натрия при 1000 °С в течение 10 мин. Плав выщелачивают 2 мл концентрированной соляной кислоты и присоединяют раствор к основному фильтрату. Объединенный раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 10 мл 8 н. раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают и пропускают через колонку с анионитом АВ-17

в Cl^- -форме, который предварительно промывают 8 н. раствором той же кислоты со скоростью 1 мл/мин. стакан, в котором содержался анализируемый раствор, и колонку промывают 100 мл 8 н. раствора соляной кислоты. При этом железо сорбируется, а алюминий проходит в фильтрат. Полученный фильтрат выпаривают досуха, соли растворяют в 4 мл соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Аликвотную часть 5 мл помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 15 мл воды, 0,5 мл раствора едкого натра, 5 капель тиогликолевой кислоты, 8 мл ацетатного буферного раствора, 0,3 мл раствора хромазуrola C разбавляют до метки водой, перемешивают и через 15 мин фотометрируют на фотоколориметре с сине-зеленым светофильтром ($\lambda = 545$ нм) в кювете с толщиной слоя 2 см по отношению к раствору холостой пробы, проведенной через все стадии анализа, либо (в упрощенном варианте) к воде. Содержание (%) алюминия в исследуемом образце находят, сравнивая оптическую плотность анализируемого раствора с измеренной в той же кювете оптической плотностью раствора стандартного образца стали (чугуна) с известным содержанием алюминия, проведенного через все стадии анализа:

$$A_l = \frac{A_{\text{ан}} C_{\text{ст}} H_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}} H_{\text{ан}}} \cdot$$

где $A_{\text{ан}}$ и $A_{\text{ст}}$ — оптические плотности растворов соответственно анализируемого и стандартного образца; $C_{\text{ст}}$ — содержание алюминия в стандартном образце, %; $H_{\text{ан}}$ и $H_{\text{ст}}$ — навески соответственно анализируемого и стандартного образцов, г.

15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА, ХРОМА И НИКЕЛЯ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода

Метод основан на трехразовом фотографировании эталонов и анализируемых образцов на фотопластинку при строгом соблюдении условий съемки, измерении с помощью микрофотометра плотности почернения линий определяемых элементов и линий сравнения, нахождении разности почернения ΔS , построении по усредненным значениям стандартных эталонов градуировочного графика в координатах $\Delta S - \lg C$ и определении концентрации искоемых элементов по градуировочным графикам.

Аппаратура и принадлежности

1. Генератор искровой ИГ-3 в комплекте со штативом ШТ-9.
2. Спектрограф кварцевый ИСП-28 (или ИСП-30).
3. Спектропроектор ДСП-1.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Секундомер.
6. Набор эталонов.

7. Постоянные электроды.
 8. Пластины с изображением искрового спектра железа.
 9. Фотопластинки спектральные, тип II.
 10. Фотоматериалы для проявления и закрепления фотопластинок.
- Проявитель (1 раствор: 4 г метола, 10 г гидрохинона, 30 г кристаллического сульфита натрия и 1 г бромида калия растворить последовательно в 1 л дистиллированной воды; II раствор: 100 г соды или кристаллического поташа растворить в 1 л дистиллированной воды). Закрепителъ (300 г тиосульфата натрия и 60 г хлорида аммония растворить в 1 л дистиллированной воды).

Порядок выполнения определения

1. Подготовить образцы эталонов и анализируемый образец стали к анализу. Нижний электрод (эталон и образец стали) заточить на плоскость, верхний (электролитная медь) — на полусферу.

2. Зарядить кассету спектрографа фотопластинкой и сфотографировать на одну пластинку по три раза спектры трех эталонов, образец стали и один спектр железа (в качестве эталонного спектра длин волн) (табл. 6) при следующих условиях и порядке фотографирования спектров: генератор включить по сложной схеме. Сила тока генератора в первичной цепи 3 А, напряжение 220 В, емкость во вторичной цепи 0,01 мкФ, индуктивность 0,55 мкГ, задающий искровой промежуток 3,0 мм, аналитический промежуток 2,5 мм, время обыскривания 30 с, экспозиции 60 с, щель спектрографа 0,05 мм, высота щели спектрографа 1 мм.

3. Обработать фотопластинку проявителем и закрепителем.

Для проявления смешать одну часть I раствора, одну часть II раствора и две части дистиллированной воды. Время проявления 2 мин при непрерывном перемешивании проявителя у самой эмульсии пластинки путем покачивания ванночки. Температура проявителя около 20° С. После проявления фотопластинку промыть водой и погрузить в фиксаж. Время фиксирования 3 мин. После фиксажа фотопластинку хорошо промыть проточной водой, высушить и использовать для работы.

Т а б л и ц а 6

Условия фотографирования спектров

Номер спектра	Образец	Положение кассеты, см	Номер спектра	Образец	Положение кассеты, см
1	Железо	0,5	8	Эталон 104	2,6
2	Эталон 101	0,8	9	Образец стали	2,9
3	Эталон 103	1,1	10	Эталон 101	3,2
4	Эталон 104	1,4	11	Эталон 103	3,5
5	Образец стали	1,7	12	Эталон 104	3,8
6	Эталон 101	2,0	13	Образец стали	4,1
7	Эталон 103	2,3			

Таблица 7

Результаты фотометрирования

Номер эталона	Номер спектра	Почернение линий S			Разность почернения линий ΔS		
		Mn/Fe	Cr/Fe	Ni/Fe	$S_{Mn}-S_{Fe}$	$S_{Cr}-S_{Fe}$	$S_{Ni}-S_{Fe}$
101	1						
	2						
	3				ΔS_{cp}	ΔS_{cp}	ΔS_{cp}
103	1						
	2						
	3				ΔS_{cp}	ΔS_{cp}	ΔS_{cp}
104	1						
	2						
	3				ΔS_{cp}	ΔS_{cp}	ΔS_{cp}
Образец стали	1						
	2						
	3				ΔS_{cp}	ΔS_{cp}	ΔS_{cp}

4. Отыскать в полученных спектрах гомологические пары линий определяемых элементов и основы и отметить их на спектрограмме:

Определяемый элемент	Mn	Cr	Ni
Длина волны чувствительной линии, нм	293,306	283,047	341,477
Длина волны спектральной линии железа (основа)	293,680	282,328	341,313

5. Измерить почернение выбранных спектральных линий и данные записать в таблицу для каждого эталона и образца стали (табл. 7).

6. По данным содержания марганца, хрома и никеля в эталонных образцах и по средним значениям разностей почернения этих линий и основы построить градуировочный график в координатах ΔS — $\lg C$ для каждой примеси отдельно:

Номер эталона	101	103	104
Концентрация элементов, %/логарифм концентрации:			
Mn/ $\lg C_{Mn}$	0,17/—0,77	0,25/—0,60	0,83/—0,08
Cr/ $\lg C_{Cr}$	1,60/0,20	1,19/0,08	2,20/0,34
Ni/ $\lg C_{Ni}$	0,33/—0,48	0,15/—0,82	0,88/—0,06

7. По градуировочным графикам, зная средние значения разности почернений анализируемой пары линий в образце стали, найти логарифмы концентраций определяемых элементов: марганца, хрома и никеля и по таблице антилогарифмов — их процентное содержание.

АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Сплавы на основе меди (цветные сплавы) имеют широкое промышленное применение. Сплавы меди с цинком носят название *латуней*. Латуни различных марок обладает хорошей свариваемостью и удовлетворительной механической обрабатываемостью и применяется для изготовления деталей многих приборов и точных механизмов. Добавки к сплавам меди с цинком таких металлов как олово, никель, марганец, алюминий и др. сообщают этим сплавам повышенную твердость, прочность, устойчивость к коррозии. Такие сложные сплавы называются специальными латунями. Практическое применение имеют латуни, содержащие от 3 до 45% цинка. Сплав, содержащий не более 20—22% цинка, называют *томпаком*. Цинк содержится в латунях в виде твердых растворов цинка или CuZn в меди, а также в виде соединений Cu_5Zn_8 , CuZn_3 .

Бронзами называют сплавы меди с оловом, а также более сложные сплавы с добавками цинка, свинца, никеля, фосфора и др. Бронзы используются преимущественно в машиностроении (изготовление деталей машин). Олово повышает химическую стойкость сплава к коррозии. Добавка 3—5% свинца делает сплав более мягким. Фосфор вводят как раскислитель для устранения включений, придающих хрупкость, например SnO ; при содержании фосфора более 1% бронзу называют фосфористой; при содержании более 0,2% фосфор образует твердые включения и повышает антифрикционные свойства сплава.

Олово присутствует в бронзах в твердом растворе и в виде соединений Cu_2Sn_8 , Cu_3Sn , CuSn , Cu_5Sn .

Существует также много сортов бронз, не содержащих олова (безоловянные, или специальные бронзы). Специальные бронзы являются сплавами меди с алюминием, никелем, марганцем, кремнием, железом, бериллием, хромом и др. элементами. В зависимости от состава они называются алюминиевыми, никелевыми, марганцовистыми и т. д. Специальные бронзы обладают высокой прочностью, устойчивы к коррозии и т. п.

Мельхиор — сплав меди, никеля и цинка — сравнительно мягок, но высокоустойчив против коррозии. *Никелин*, *константан* и *манганин* (сплавы меди, никеля и марганца) широко применяются в электротехнике для изготовления различных измерительных приборов.

1. АНАЛИЗ БРОНЗЫ

Анализ бронзы сводится обычно к определению основных составляющих сплава: меди, свинца, олова и цинка, содержание которых колеблется в следующих пределах (%): 78—93 Cu; 0—20 Sn; 0—7 Zn; 0—22 Pb.

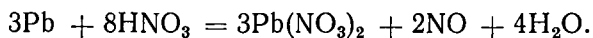
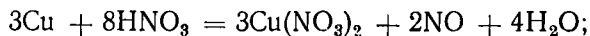
Определение перечисленных компонентов может быть выполнено как последовательно (из одной навески), так и с использованием отдельных навесок для определения каждого из элементов с привлечением различных методов. Так, содержание меди может быть определено как электрогравиметрическим методом, так и (при отсутствии в сплаве олова) иодометрическим методом; цинк выделяют электролизом после предварительного отделения меди тем же методом либо осаждают в виде двойной соли фосфата цинка и аммония с последующим прокаливанием и взвешиванием пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$, либо используют титриметрический метод (титрование ферроцианидом калия, комплексом III); свинец может быть определен электрогравиметрическим методом, осаждением в виде $PbSO_4$ либо титриметрическими (иодометрическим, комплексонометрическим) методами; олово выделяют в виде осадка метаоловянной кислоты с последующим прокаливанием до SnO_2 либо определяют титриметрическим методом, титруя раствор двухвалентного олова раствором иода в присутствии индикатора крахмала.

Предлагаемый ход анализа предусматривает последовательное отделение и определение основных компонентов сплава из одной навески. После растворения навески в азотной кислоте выпавший осадок метаоловянной кислоты прокаливают до SnO_2 и определяют олово. Из фильтрата, полученного после отделения олова, выделяют медь и свинец методом одновременного электролиза, а в оставшемся растворе определяют цинк комплексонометрическим методом.

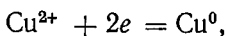
Одновременное определение содержания меди и свинца электрогравиметрическим методом

Сущность метода

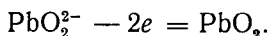
При разложении бронзы азотной кислотой медь и свинец переходят в раствор в виде нитратов:



Этот раствор подвергают электролизу в таких условиях, чтобы медь выделялась на катоде в виде свободного металла

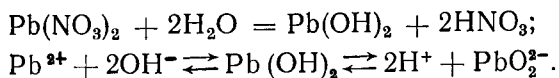


а свинец — на аноде в виде диоксида свинца



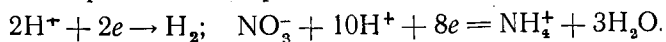
Ионы PbO_2^{2-} всегда имеются в растворе в связи с двойственным характером диссоциации гидроксида свинца (по кислотному

и основному типам), образующегося при гидролизе нитрата свинца:

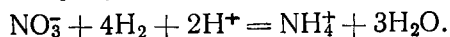


Состав осадка на аноде не вполне отвечает формуле PbO_2 , так как он всегда содержит неопределенное количество воды и азотной кислоты. Поэтому осадок на электроде после завершения электролиза сушат дольше и при более высокой температуре, чем обычно. Погрешность определения возрастает с увеличением содержания свинца, поэтому количество его в растворе не должно превышать 0,1—0,15 г. Электролиз ведут при силе тока от 0,5 до 1,5—2,0 А и напряжении 2—2,5 В. Увеличение силы тока ускоряет выделение свинца, но осадок становится более рыхлым и при неосторожном обращении может осыпаться с электрода, особенно при большом содержании свинца. Для ускорения процесса электролиза его ведут при нагревании раствора до 50—60° С и при перемешивании его мешалкой.

Важное значение для электролиза имеет кислотность раствора. Так, из нейтральных и слабых кислотных растворов свинец выделяется как на аноде, так и на катоде; при этом осадок металла получается губчатым и плохо удерживается на катоде. При достаточном количестве азотной кислоты в растворе свинец на катоде не выделяется, а весь оседает на аноде в виде диоксида. Однако, слишком большая кислотность замедляет осаждение меди. Поэтому после выделения свинца раствор электролита необходимо разбавить или нейтрализовать аммиаком. Кроме того, поскольку из чисто азотнокислого раствора медь осаждается медленнее, чем из серноазотнокислого, раствор, после выделения свинца, подкисляют серной кислотой и выделяют медь из серно-азотнокислого раствора. Присутствие некоторого количества азотной кислоты необходимо, так как она, являясь деполяризатором, предотвращает выделение на катоде газообразного водорода:



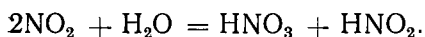
Азотная кислота восстанавливается раньше, чем ионы водорода. Поэтому водород не выделяется до тех пор, пока не закончится восстановление азотной кислоты до ионов аммония. Выделение водорода привело бы к образованию рыхлого красного осадка меди, так как водород не сразу отрывался бы от катода и на нем были бы пузырьки газа, мешающие осаждению меди. В присутствии же азотной кислоты происходит реакция:



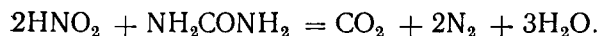
благодаря чему образуется плотный, блестящий розовый осадок меди. Наилучшие результаты получаются при концентрации кислоты 0,2 н. При меньшей кислотности осадок на катоде полу-

чается темным из-за частичного окисления меди имеющимся в растворе кислородом, что иногда наблюдается перед концом электролиза в результате происходящего восстановления азотной кислоты и понижения кислотности.

На полноту выделения меди оказывает вредное влияние присутствие в растворе даже незначительных следов азотистой кислоты, которая, являясь более сильным окислителем, чем азотная кислота, вызывает окисление осажденной меди. Азотистая кислота образуется в растворе в результате взаимодействия с водой диоксида азота, получающегося при растворении сплава в азотной кислоте:



Чтобы удалить азотистую кислоту, нужно перед электролизом тщательно прокипятить раствор до прекращения выделения оксидов азота. Кроме того, в результате понижения кислотности раствора в конце электролиза возможно частичное восстановление на катоде азотной кислоты до азотистой. Поэтому выделение последних следов меди часто сильно затруднено. В этом случае к электролиту прибавляют немного мочевины, восстанавливающей азотистую кислоту и тем самым удаляющую ее из раствора:



Наилучшие результаты получаются при содержании в анализируемом растворе 0,1—0,15 г меди; при большем ее содержании время электролиза удлиняется.

Необходимые реагенты и приборы

1. Аммиак, 10%-ный водный раствор.
2. Аммоний азотнокислый, 10%-ный раствор.
3. Калий железистосинеродистый (ферроцианид калия), 5%-ный раствор.
4. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
5. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
6. Кислота щавелевая, твердая.
7. Мочевина, твердая.
8. Спирт этиловый.
9. Прибор для внешнего электролиза (см. рис. 6).

Выполнение определения

Навеску около 1 г тонкой стружки бронзы растворяют в 10 мл азотной кислоты (1 : 1) в стакане вместимостью 200 мл; при растворении стакан прикрывают часовым стеклом. По окончании бурной реакции приливают 4—5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на песчаной бане до полного разложения сплава. Затем кипячением удаляют оксиды азота. Снимают стекло и обмывают его над стаканом водой. Прибавляют 15 мл раствора азотнокислого аммония, нагревают до начала кипения для коагулирования метаоловянной кислоты и извлечения из нее адсорбированной меди, затем дают отстояться в течение 30 мин при 80—90° С, после чего горячий раствор декантируют через плотный

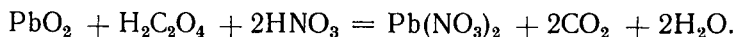
фильтр с бумажной массой, собирая фильтрат в чистый стакан. Осадок в стакане промывают декантацией горячей азотной кислотой (1 : 100), содержащей 1% азотнокислого аммония, после чего переносят осадок на фильтр и продолжают промывание до полного отсутствия в пробе вытекающей жидкости ионов Cu^{2+} (реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Фильтр с осадком сохраняют для определения олова (см. ниже), а промывные воды присоединяют к основному фильтрату. Фильтрат вместе с промывными водами упаривают до 100—120 мл, прибавляют 0,2—0,5 г мочевины и подвергают электролизу.

Взвешенные электроды присоединяют к источнику тока: катод (сетка) — к отрицательному, анод (спираль) — к положительному полюсу. Электроды должны быть расположены так, чтобы они нигде не касались один другого и чтобы спираль находилась в центре сетки. Если анод будет сдвинут в сторону, то металл будет осаждаться преимущественно на ближайшей части поверхности катода, плотность тока в этой части будет выше нормальной и осадок может получиться рыхлым. После проверки присоединения электродов подставляют стакан с анализируемым раствором и погружают электроды в раствор так, чтобы верхний край катода был выше уровня раствора на 5—7 мм. Стакан ставят на сетку, под которую подставляют электроплитку. Затем включают ток: ЭДС устанавливают равной 2 В силу тока, равной 1,5 А. Включают обогрев, устанавливают температуру 50—60° С (не выше) и поддерживают ее во все время электролиза. Стакан накрывают двумя стеклянными пластинками для предохранения от разбрызгивания. Для ускорения электролиза в стакан можно поместить стеклянную мешалку. Через 30 мин стекла снимают, обмывают их и стенки стакана подогретой до 60° С водой и продолжают электролиз еще 10—15 мин. Если свежепогруженная часть анода не покроется коричневым налетом PbO_2 , то выделение свинца окончено, если покроется — электролиз продолжают.

После окончания выделения свинца к раствору приливают при перемешивании 25 мл раствора аммиака для нейтрализации азотной кислоты, затем 4 мл серной кислоты (1 : 1) и продолжают выделение меди до обесцвечивания раствора. Делают пробу на полноту выделения точно так же, как и при определении свинца, наблюдая, покрывается ли свежепогруженная часть катода налетом меди. Если непогруженная ранее поверхность сетки покроется за это время медью, то электролиз продолжают еще 30 мин и снова делают такую же пробу, добавляя горячую воду, чтобы погрузить в раствор новую поверхность катода. Если после этого поверхность катода остается чистой, то электролиз окончен. После этого (не выключая тока!) осторожно опускают стакан с раствором и промывают над ним электроды струей воды из промывалки (раствор сохраняют для определения цинка, см. ниже).

Прерывать ток во время промывания ни в коем случае нельзя, так как медь может раствориться. Затем выключают ток, выни-

мают электроды из зажимов, промывают катод спиртом и сушат электроды в сушильном шкафу: катод при температуре 100—105° С в течение 5—6 мин, а анод при 200—220° С в течение 1 ч. Электроды в шкафу ставят или на часовое стекло, или на листок фильтровальной бумаги. Высушенные электроды охлаждают и взвешивают. Катод для очистки от меди опускают на 1—2 мин в стакан с азотной кислотой (1 : 1), затем промывают водой и высушивают. Для удаления диоксида свинца анод погружают в раствор горячей азотной кислоты (1 : 1), содержащей 5 г щавелевой кислоты на 100 мл раствора. При этом протекает реакция:



Затем анод хорошо промывают водой и высушивают. Содержание (%) меди вычисляют по формуле

$$\text{Cu} = \frac{(Q_2 - Q_1) 100}{H},$$

где Q_2 — масса катода с осадком меди, г; Q_1 — масса катода, г; H — навеска образца, г.

Содержание (%) свинца вычисляют по формуле

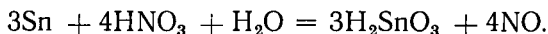
$$\text{Pb} = \frac{(Q_2 - Q_1) \cdot 0,8662 \cdot 100}{H},$$

где Q_2 — масса анода с осадком диоксида свинца, г; Q_1 — масса анода, г; 0,8662 — фактор пересчета массы PbO_2 на массу свинца; H — навеска образца, г.

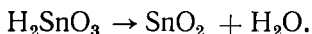
Определение содержания олова гравиметрическим методом осаждением в виде метаоловянной кислоты

Сущность метода

При разложении бронзы азотной кислотой олово образует метаоловянную кислоту и переходит в осадок:



Так как метаоловянная кислота образует мелкозернистый осадок и легко переходит в коллоидное состояние, к раствору с осадком для коагуляции коллоида прибавляют электролит — азотнокислый аммоний и фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой. Осадок промывают азотной кислотой, поскольку при действии воды он пептизирует и снова переходит в коллоидное состояние. Промытый осадок прокаливают и взвешивают в виде диоксида олова:



Выполнение определения

Отфильтрованный и промытый осадок метаоловянной кислоты вместе с фильтром помещают в прокаленный до постоянной массы тигель, сушат, сжигают и прокаливают при 900—1000° С до постоянной массы. Содержание (%) олова вычисляют по формуле

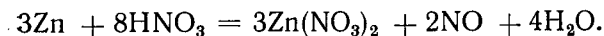
$$\text{Sn} = \frac{(Q_2 - Q_1) \cdot 0,7876 \cdot 100}{H},$$

где Q_2 — масса тигля с осадком диоксида олова, г; Q_1 — масса пустого тигля, г; 0,7876 — фактор пересчета массы SnO_2 на массу олова; H — навеска образца, г.

Определение содержания цинка комплексометрическим методом

Сущность метода

Цинк, присутствующий в бронзе, при растворении сплава в азотной кислоте, так же как медь и свинец, переходит в раствор в виде нитрата:

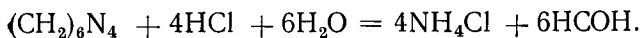


В растворе после отделения осадка метаоловянной кислоты и электролитического выделения меди и свинца цинк определяют комплексометрическим методом. Предварительно из раствора удаляют мешающие ионы железа, алюминия и марганца. Железо и алюминий отделяют осаждением их в виде осадка гидроксидов при действии слабого органического основания — гексаметилен-тетрамина (уротропина), образующего в результате гидролиза достаточное количество ионов гидроксила:



Величины рН полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ равны, соответственно, 4,1 и 5,2].

Марганец отделяют в виде осадка гидроксида действием избытка раствора едкого натра [рН полного осаждения $\text{Mn}(\text{OH})_2$ составляет 10,4]. Образующийся при этом цинкат-ион разрушают кислотой, после чего титруют ионы цинка раствором комплексона III в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при рН 5,6—5,8 до перехода фиолетово-красной окраски, обусловленной комплексным соединением цинка с индикатором, в желтую. Требуемая величина рН поддерживается добавлением в раствор перед проведением титрования уротропина, образующего с имеющейся в растворе кислотой буферную смесь:



Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний хлористый, твердый.
3. Индигокармин, индикатор: растворяют 0,25 г индикатора в 50 мл этилового спирта и добавляют 50 мл воды.
4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
5. Комплексон III, 0,05 М раствор; 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 3,2686 мг цинка.
6. Конго, индикаторная бумага.
7. Ксиленоловый оранжевый, индикатор: 1 г индикатора растирают в мелкий порошок со 100 г хлористого натрия.
8. Натр едкий, 20%-ный раствор.
9. Уротропин, 30%-ный, 15%-ный и 2%-ные растворы.
10. Цинк, стандартный раствор: 1 г цинка высокой чистоты растворяют в 25 мл соляной кислоты (1 : 1), раствор выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 100 мл соляной кислоты (1 : 1), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доливают водой до метки; 1 мл приготовленного раствора содержит 1 мг цинка.

Выполнение определения

К раствору, оставшемуся после электролитического выделения меди и свинца (см. с. 238), прибавляют 2 г хлористого аммония и раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксидов. Осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1). Затем прибавляют 30%-ный раствор уротропина до полного выделения осадков железа и алюминия, выдерживают при 80° С в течение 10—15 мин, после чего осадок отфильтровывают и промывают 8—10 раз 2%-ным раствором уротропина, содержащим несколько капель раствора аммиака. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают и доводят объем раствора водой до метки.

Раствор тщательно перемешивают, отбирают пипеткой 100 мл раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляя несколько капель индикатора индигокармина, а затем раствор едкого натра до окрашивания жидкости в желтый цвет и еще 15 мл избытка едкого натра. При этом в осадок выпадает гидроксид марганца. Объем раствора с выпавшим осадком доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл, отбрасывая первые порции фильтрата. Из мерной колбы раствор количественно переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, опускают в него индикаторную бумажку конго и нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до разрушения цинката. При этом индикаторная бумажка окрасится в синий цвет. Затем по каплям добавляют раствор аммиака до окрашивания индикаторной бумажки в красный цвет, 15 мл 15%-ного раствора уротропина, 0,1—0,15 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором комплексона III до изменения окраски индикатора из

фиолетово-красной в желтую. Содержание (%) цинка вычисляют по формуле

$$Z_{\text{п}} = \frac{VT_{\text{Zn}} 250 \cdot 200 \cdot 100}{100 \cdot 100H},$$

где V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование цинка, мл; T_{Zn} — титр раствора комплексона III по цинку, г/мл; H — навеска образца, г.

Титр раствора комплексона III по цинку устанавливают по стандартному образцу бронзы, проведенному через все стадии анализа, либо следующим образом: 25 мл стандартного раствора цинка переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 100 мл воды, опускают в раствор индикаторную бумагу конго и нейтрализуют аммиаком до окрашивания бумаги в красный цвет. Затем добавляют 15 мл 15%-ного раствора уротропина, 0,1—0,15 г индикатора кислого оранжевого и титруют раствором комплексона III до перехода окраски из фиолетово-красной в желтую. Титр раствора комплексона III по цинку рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Zn}} = m/V,$$

где m — масса цинка, содержащаяся в 25 мл стандартного раствора цинка, г; V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование стандартного раствора цинка, мл.

2. АНАЛИЗ ТОМПАКА

Определение содержания цинка после предварительного хроматографического отделения

Сущность метода

Цинк в растворе, полученном после разложения томпака царской водкой, переводят действием соляной кислоты в хлоридный комплекс, который при пропускании анализируемого раствора через хроматографическую колонку, содержащую анионит АВ-17 в Cl^- -форме, сорбируется на смоле:



где An — анионит.

Медь и другие компоненты сплава, не образующие хлоридных комплексов, проходят в фильтрат. Цинк десорбируют с колонки разбавленной соляной кислотой и в полученном элюате определяют его либо комплексометрическим методом в присутствии аммиачного буфера с индикатором хромогеном черным ЕТ-00, либо полярографическим методом.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммиачный буферный раствор: 20 г хлористого аммония и 100 мл 25%-ного раствора аммиака разбавляют водой до 1 л.
3. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).

4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
5. Комплексон III, 0,05 М раствор.
6. Фоновый раствор для полярографирования: 10 г хлористого аммония, 100 г сернистокислого натрия, 150 мл 25%-ного раствора аммиака, 0,25 г агара доводят водой до объема 1 л и тщательно перемешивают.
7. Хромоген черный ЕТ-00, индикатор: 0,25 г индикатора растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора (см. п. 2) и разбавляют спиртом до 20 мл.
8. Хром темно-синий, индикатор: 0,1 г индикатора растворяют в 4 мл аммиачного буферного раствора (см. п. 2) и разбавляют спиртом до 20 мл.
9. Цинк, стандартный раствор (см. с. 241).
10. Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17 в Cl⁻-форме (см. с. 198).

Выполнение определения

Навеску 0,1 г томпака помещают в стакан вместимостью 250 мл, растворяют в 20 мл смеси кислот (3 части концентрированной соляной кислоты и 1 часть концентрированной азотной кислоты), выпаривают досуха, прибавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и вновь выпаривают досуха до удаления азотной кислоты (прекращение выделения бурых паров NO₂). Сухой остаток солей растворяют в 25 мл 2,5 н. раствора соляной кислоты. Полученный раствор, содержащий медь, цинк и другие элементы, пропускают через колонку с анионитом АВ-17 в Cl⁻-форме со скоростью 0,5 мл/мин, предварительно промытую 40 мл 2,5 н. раствора соляной кислоты. Затем через колонку пропускают 100 мл той же кислоты для вымывания меди, полноту которого контролируют, прибавляя к небольшой порции фильтрата 5—6 капель индикатора хрома темно-синего и 5—6 капель раствора аммиака. При отсутствии меди окраска раствора должна быть синей. Проводить вымывание меди с перерывом не рекомендуется, так как это уменьшает устойчивость цинка на колонке и приводит к тому, что цинк начинает вымываться прежде, чем отмоется медь. Цинк из колонки вымывают 150 мл 0,02 н. раствора соляной кислоты, собирая элюат в коническую колбу вместимостью 250—300 мл. К полученному раствору прибавляют 10 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00, нейтрализуют аммиаком до перехода окраски индикатора в красно-фиолетовый цвет и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в синюю. Содержание (%) цинка вычисляют по формуле

$$Zn = \frac{VT_{Zn}100}{H},$$

где V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование цинка, мл; T_{Zn} — титр раствора комплексона III по цинку г/мл; H — навеска образца, г.

Титр раствора комплексона III на цинк устанавливают по стандартному образцу сплава, проведенного через все стадии анализа, либо следующим образом: 10 мл стандартного раствора цинка помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 капель индикатора хромогена черного ЕТ-00, нейтрализуют аммиаком до перехода окраски индикатора

тора в красно-фиолетовый цвет и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в синюю. Титр раствора комплексона III по цинку рассчитывают по формуле $T_{\text{Zn}} = m/V$.

При полярографическом окончании определения полученный после хроматографического разделения элюат, содержащий цинк, выпаривают до объема 10 мл, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки фоновым раствором и полярографируют от потенциала $-1,0$ В. При больших содержаниях цинка используют аликвотную часть полученного раствора, разбавляя его в соответствующей мерной колбе до метки фоновым раствором. Стандартный раствор цинка полярографируют в идентичных условиях, разбавляя его, в случае необходимости, фоновым раствором. Содержание (%) цинка вычисляют по формуле

$$Zn = \frac{h_{\text{ан}} m_{\text{ст}} 100}{h_{\text{ст}} H},$$

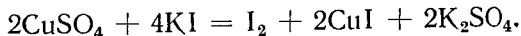
где $h_{\text{ан}}$ и $h_{\text{ст}}$ — высоты полярографических волн соответственно анализируемого и стандартного растворов, мм; $m_{\text{ст}}$ — содержание цинка в стандартном растворе, г; H — навеска образца, г.

3. АНАЛИЗ ЛАТУНИ

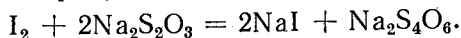
Определение содержания меди иодометрическим методом

Сущность метода

Метод основан на реакции окисления иодида калия ионами двухвалентной меди в слабокислой среде:



Выделившийся иод, количество которого эквивалентно содержанию меди, оттитровывается раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора крахмала:



Определению меди мешают окислители: оксиды азота, соединения мышьяка (V), сурьмы (V), железа (III), молибдена (VI) и др., так как они также реагируют с иодид-ионами с выделением свободного иода, что приводит к сильно завышенным результатам. Оксиды азота удаляют выпариванием анализируемого азотно-кислого раствора с серной кислотой; небольшие количества ионов Fe^{3+} связывают в комплексное соединение пиррофосфатом натрия; мышьяк (V) и сурьма (V) взаимодействуют с иодидом только в сильноокислой среде, поэтому содержание меди в их присутствии определяют в слабокислой (уксуснокислой) среде. Определению мешают также соединения свинца и висмута, так как они образуют с иодидом калия окрашенные соединения и

затрудняют, таким образом, определение конца реакции. Иодометрическое определение меди дает такие же точные результаты как и электролитическое, но выполняется значительно быстрее и не требует специальной аппаратуры. Этот метод получил наибольшее широкое распространение в заводских лабораториях.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 10%-ный водный раствор.
2. Аммоний азотнокислый, 10%-ный раствор.
3. Калий двуххромовокислый, твердый.
4. Калий иодистый, 20%-ный раствор.
5. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
6. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
7. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
8. Кислота уксусная, 80%-ный раствор.
9. Крахмал, 1%-ный раствор.
10. Натрий пирофосфорнокислый ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), твердый.
11. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), титрованный раствор ($\sim 0,1$ н.). Титр раствора тиосульфата натрия по меди устанавливают через 10 дней после приготовления. Для этого 0,2 г бихромата калия, высушенного при температуре 180°C , помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл, прибавляют 100 мл воды, 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и растворяют на холоде. Прибавляют 20 мл раствора иодистого калия, перемешивают, выдерживают в темном месте 2—3 мин и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования (раствор приобретает светло-желтую окраску) прибавляют 1,0—1,5 мл свежеприготовленного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Титр раствора тиосульфата натрия по меди рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Cu}} = m \cdot 1,2965/V,$$

где T_{Cu} —титр раствора тиосульфата натрия по меди, г/мл; m —навеска бихромата калия, г; V —объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование бихромата калия, мл; 1,2965—коэффициент пересчета с бихромата калия на медь.

Выполнение определения

Навеску латуни 0,2—0,3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 300 мл, вливают 5—10 мл воды и столько же концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции нагревают до полного растворения пробы. Затем снимают часовое стекло со стакана, обмывают его дистиллированной водой, собирая промывные воды в стакан. Если анализируемый образец содержит сурьму и олово, то они выпадут в осадок в виде метасурьмяной HSbO_3 и метаоловянной H_2SnO_3 кислот. В этом случае прибавляют 15 мл раствора азотнокислого аммония, нагревают до начала кипения для коагулирования осадка, дают раствору отстояться в течение 30 мин при 80 — 90°C и горячий раствор отфильтровывают через плотный фильтр с бумажной массой, собирая фильтрат в чистый стакан вместимостью 200 мл.

Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей азотной кислотой (1 : 100), собирая промывные воды в тот же стакан. Раствор подкисляют 5 мл концентрированной серной кислоты и

выпаривают на песчаной бане до появления густых белых паров серного ангидрида. Раствор охлаждают, добавляют немного воды и повторяют выпаривание. После охлаждения содержимого стакана к нему добавляют 20—25 мл воды и нагревают до растворения сернокислой соли меди. Раствор нейтрализуют по каплям раствором аммиака до появления синего окрашивания, после чего переносят его количественно в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, обмывая стакан небольшим количеством воды. К окрашенному в синий цвет раствору приливают уксусную кислоту до исчезновения синей окраски и еще 3—4 мл в избыток. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют к нему 0,1—0,2 г пиррофосфорнокислого натрия, перемешивают и приливают 15—20 мл раствора иодистого калия. Содержимое колбы хорошо перемешивают и, спустя 2—3 мин, титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования (приобретение раствором светло-желтой окраски) 2—3 мл раствора крахмала, до исчезновения синей окраски. Содержание (%) меди в анализируемом образце вычисляют по формуле

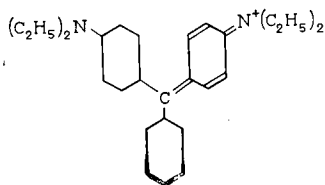
$$Cu = \frac{(T_{Cu} \cdot V \cdot 100)}{H},$$

где T_{Cu} — титр раствора тиосульфата натрия по меди, г/мл; V — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; H — навеска образца, г.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУРЬМЫ В МЕДИ И ЕЕ СПЛАВАХ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

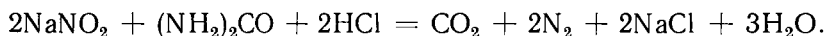
Сущность метода

Бриллиантовый зеленый образуется с гексахлорантимонат-ионом $[SbCl_6]^-$ в 2—3 н. растворе соляной кислоты соединение синезеленого цвета, экстрагируемое толуолом или бензолом. Макси-



мум светопоглощения образующегося соединения находится при 640 нм. При фотометрическом определении сурьмы в растворе должны отсутствовать восстановители и окислители. Поэтому азотную кислоту, в которой проводилось растворение навески, удаляют выпариванием с серной кислотой. Анион $SbCl_6^-$ чрезвычайно легко гидролизует. Образующиеся при гидролизе другие ионы пятивалентной сурьмы уже не дают реакции с бриллиантовым зеленым. Анион $SbCl_6^-$ можно получить только окислением трехвалентной сурьмы в сильносолянокислом растворе (бн. HCl), содержащем большое количество хлор-ионов. Поэтому

сурьму предварительно восстанавливают хлоридом двухвалентного олова до трехвалентной формы и лишь затем окисляют ее нитритом натрия, избыток которого разрушают мочевиной, не восстанавливающей пятивалентной сурьмы:



От сопутствующих элементов сурьму отделяют осаждением аммиаком с суммой гидроксидов. Оптимальная концентрация 3—15 мкг сурьмы в 10 мл экстрагента.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Бриллиантовый зеленый, 0,5%-ный раствор: 0,5 г реагента растворяют в 100 мл смеси спирта с водой в соотношении 1:3.
3. Железо хлорное, 2,5%-ный раствор, подкисленный соляной кислотой.
4. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
5. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
6. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
7. Мочевина, насыщенный раствор.
8. Натрий азотистокислый, 10%-ный раствор.
9. Олово хлористое, 10%-ный раствор.
10. Сурьма, стандартный раствор: 0,1 г сурьмы высокой чистоты (99,95%) растворяют при нагревании в 20 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 20 мл и вновь охлаждают. Затем прибавляют 80 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 100 мкг сурьмы (раствор А). Для приготовления раствора Б помещают 10 мл раствора А в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают до метки серной кислотой (1 : 3) и перемешивают; 1 мл раствора содержит 2 мкг сурьмы. Раствор Б готовят перед применением.
11. Толуол, перегнанный, с температурой кипения 111—112° С.

Выполнение определения

Помещают 1,0—2,0 г меди или ее сплава в стакан вместимостью 500 мл и растворяют в 20—30 мл азотной кислоты (1 : 3), прибавляя ее небольшими порциями, после чего нагревают до удаления оксидов азота. Раствор разбавляют водой до объема 100 мл, прибавляют 5—10 мл раствора хлорного железа, раствор аммиака до полного переведения меди в аммиачный комплекс (образование интенсивно синей окраски раствора) и нагревают до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр с белой лентой и промывают 8—10 раз горячим раствором аммиака (1 : 50). Осадок на фильтре растворяют в 10—15 мл горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось осаждение гидроксидов. Фильтр 8—10 раз промывают горячей водой, присоединяя промывные воды к основному фильтрату.

Полученный солянокислый раствор переносят количественно в стакан вместимостью 100 мл, прибавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 5—10 мл воды и повторяют упаривание до появления паров серной кислоты. Затем приливают 10 мл соляной

кислоты (1 : 1), охлаждают, прибавляют 2 мл раствора хлористого олова, перемешивают, прибавляют 2—3 мл раствора азотистокислого натрия и снова тщательно перемешивают в течение 5 мин. Избыток азотистокислого натрия разрушают добавлением 1 мл раствора мочевины и снова тщательно перемешивают. Раствор из стакана переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл, обмывают стенки стакана 10 мл соляной кислоты (1 : 1), приливают 60—70 мл воды и быстро прибавляют 10—20 капель раствора бриллиантового зеленого. Затем приливают 10—20 мл толуола и проводят экстракцию в течение 30 с. После отстаивания нижний водный слой сливают, а окрашенный органический слой переносят через верхнее отверстие воронки в сухую пробирку с шлифованной пробкой. Оптическую плотность экстракта измеряют через 20—30 мин на фотоколориметре в области длин волн 640 нм (красный светофильтр) относительно толуола. По величине оптической плотности находят содержание сурьмы по калибровочному графику. Содержание (%) сурьмы в образце вычисляют по формуле

$$\text{Sb} = \frac{m100}{H \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где m — количество сурьмы, найденное по калибровочному графику, мкг; H — навеска образца, г.

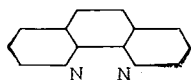
Построение калибровочного графика. В стаканы вместимостью 500 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 мл стандартного раствора сурьмы (раствор Б), что составляет 0; 1; 2; 4; 6; 10 и 14 мкг сурьмы и прибавляют 5—10 мл раствора хлорного железа. Затем прибавляют 20 мл азотной кислоты (1 : 3), разбавляют водой до 100 мл, нагревают до кипения, прибавляют раствор аммиака до выпадения осадка гидроксидов, снова нагревают до кипения и отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности. Осадок промывают 8—10 раз горячим раствором аммиака (1 : 50) и продолжают анализ, как описано в выполнении определения.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ (НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВА) ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Сущность метода

Взаимодействует 1,10-фенантролин (*о*-фенантролин) с ионами двухвалентного железа с образованием красно-розового комплекса, который используют для фотометрического определения железа в водном растворе. Интенсивность окраски не зависит от величины рН в пределах от 2 до 9 и устойчива в течение длительного времени. Оптимальная область концентраций 20—150 мкг железа в 100 мл раствора при толщине слоя 5 см.

Для восстановления железа используют гидроксилламин. Осажденные металлы, гидролизующихся в условиях проведения анализа, предотвращают введением в раствор цитратов или тартратов. Определению мешают значительные количества меди, никеля и



кобальта, от которых железо отделяют избытком аммиака, применяя в качестве коллектора соли алюминия. Цинк, кадмий и висмут не мешают, так как образуют с *о*-фенантролином более прочные бесцветные комплексы.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Алюмоаммонийные квасцы, 5%-ный раствор.
3. Гидроксиламин солянокислый, 10%-ный раствор.
4. Железо, стандартный раствор: 0,1 г металлического железа особой чистоты растворяют в 40 мл соляной кислоты (1 : 1), окисляют азотной кислотой, раствор нагревают до удаления оксидов азота (не допуская кипения), охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг железа (раствор А). Раствор Б, содержащий 0,01 мг железа в 1 мл, готовят разбавлением водой в 10 раз раствора А. Стандартный раствор железа может быть приготовлен также следующим образом: навеску 0,702 г соли Мора (х. ч.) помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в воде, подкисляют 4 мл серной кислоты (пл. 1,11), доводят водой объем раствора до 1 л и тщательно перемешивают; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг железа.
5. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
6. Кислота винная, 20%-ный раствор.
7. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
8. Натрий уксуснокислый, 35%-ный водный раствор.
9. Универсальная индикаторная бумага.
10. *о*-Фенантролин, 0,5%-ный водный раствор.

Выполнение определения

Помещают 1 г образца в стакан вместимостью 400 мл, прибавляют 30 мл азотной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании. Раствор кипятят до удаления оксидов азота, разбавляют горячей водой до 150 мл, добавляют 3 мл раствора алюмоаммонийных квасцов и осаждают сумму гидроксидов раствором аммиака до образования окрашенного в синий цвет растворимого аммиачного комплекса меди. Раствор с осадком нагревают до кипения для коагуляции осадка, после чего отфильтровывают его на фильтр средней плотности и промывают горячим раствором аммиака (5 : 95). Осадок гидроксидов растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1), собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение гидроксидов. Для более полного отделения меди осаждение аммиаком повторяют. Осадок отфильтровывают, промывают, как указано выше, и растворяют на фильтре в 25 мл горячей соляной кислоты (1 : 1), вновь собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 8—10 раз горячей водой и отфильтровывают.

Фильтрат осторожно выпаривают, не допуская кипения, до 30—50 мл и переводят в зависимости от содержания железа в мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл. Аликвотную часть раствора, содержащую 50—75 мкг железа, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл раствора винной кислоты, 10 мл раствора гидроксиламина, нейтрализуют раствором уксусно-кислого натрия по универсальной индикаторной бумаге

до рН 3—3,5 и прибавляют 2 мл того же раствора в избыток. Затем добавляют 10 мл раствора о-фенантролина, разбавляют водой до метки, перемешивают и фотометрируют через 60 мин при длине волны 512 нм (зеленый светофильтр) в кювете с толщиной слоя 5 см. В качестве раствора сравнения применяют воду. По величине оптической плотности исследуемого раствора находят содержание железа по калибровочному графику. Содержание (%) железа вычисляют по формуле

$$\text{Fe} = \frac{m \cdot 100}{H \cdot 1000},$$

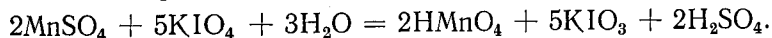
где m — количество железа, найденное по калибровочному графику, мг; H — навеска образца, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 мл стандартного раствора железа (раствор Б), что соответствует 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 мкг железа, прибавляют 5 мл раствора винной кислоты, 10 мл раствора гидроксилamina и далее поступают, как указано в выполнении определения. На основании полученных данных строят кривую зависимости оптической плотности от концентрации железа.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ПЕРИОДАТНЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода

Метод основан на измерении поглощения света фиолетово-красным раствором марганцевой кислоты, образующейся при окислении двухвалентного марганца иоднокислым калием в сернокислом или азотнокислом растворе (2,0—3,5 н.) в присутствии фосфорной кислоты, препятствующей образованию нерастворимого иоднокислого марганца. Реакция протекает по уравнению:



При определении микроколичеств марганца (менее 100 мкг) кислотность раствора должна быть не выше 2 н. Оптимальная концентрация марганца 0,1—1,0 мг в 100 мл раствора. Влияние меди, никеля, кобальта, хрома и железа устраняют, измеряя оптическую плотность окрашенного анализируемого раствора по отношению к раствору того же образца сплава, не содержащему иоднокислого калия.

Необходимые реагенты

1. Калий иоднокислый (периодат калия), твердый.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
4. Кислота фосфорная (пл. 1,70).
5. Смесь кислот: 90 мл концентрированной серной, 260 мл концентрированной азотной и 550 мл воды.

6. Марганец, стандартный раствор: 0,5754 г марганцевокислого калия (трижды перекристаллизованного) помещают в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 20 мл серной кислоты (1 : 4) и осторожно по каплям при перемешивании пероксида водорода до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20—30 мл воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,2 мг марганца (раствор А). Раствор Б, содержащий 0,1 мг марганца в 1 мл, готовят разбавлением водой раствора А в 2 раза.

Выполнение определения

Величина навески сплава зависит от процентного содержания марганца в анализируемом образце:

Содержание марганца, %	До 0,05	0,05—0,1	0,1—0,5	0,5—1,0
Навеска, г	1,0	1,0	0,5	0,2

Растворяют 0,2—1,0 г образца в 50 мл смеси кислот. Раствор кипятят до удаления оксидов азота. При наличии осадка кремниевой кислоты его отфильтровывают и промывают теплой водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты (~5—7 капель на 30—40 мл воды), собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора 25 мл помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, 1,5 мл фосфорной кислоты и 0,3 г иоднокислого калия. Раствор разбавляют водой до 80 мл, нагревают до кипения и оставляют на водяной бане при 90° С в течение 1 ч. Затем раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотокolorиметре с зеленым светофильтром ($\lambda = 525$ нм) в кювете с толщиной слоя 2—5 см. В качестве раствора сравнения используют другую алиquotную часть (25 мл) анализируемого раствора, добавляя к ней последовательно все необходимые реагенты, начиная с серной кислоты (3 мл), за исключением иоднокислого калия. По величине оптической плотности исследуемого раствора находят содержание марганца по калибровочному графику. Содержание (%) марганца вычисляют по формуле

$$Mn = (m \cdot 100) / (H \cdot 1000),$$

где m — количество марганца, найденное по калибровочному графику, мг; H — навеска образца, соответствующая алиquotной части раствора, г.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл стандартного раствора марганца (раствор Б), разбавляют водой до объема 40—50 мл, прибавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, 1,5 мл фосфорной кислоты, 0,3 г иоднокислого калия и далее продолжают, как указано в выполнении определения. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряют по отношению к воде и строят кривую зависимости оптической плотности от содержания марганца.

АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ (легкие сплавы)

Алюминий, обладая большой легкостью, низкой температурой плавления, большой пластичностью, высокой электропроводностью и теплопроводностью, обеспечивает широкое использование его в промышленности в виде различных сплавов с другими элементами, главным образом с такими, как магний, марганец, медь, цинк, железо, никель, титан, кремний и другие, которые прибавляют к алюминию для придания сплаву различных необходимых свойств. Особенно важными сплавами являются дюралюминий (сплав, содержащий 2—5% Cu, 0,5—1,6% Mg, 0,2—1,0% Mn, 0,5—0,7% Si) и силумин (5,5—13% Si).

Легирующие элементы содержатся в виде Mg_2Si , $CuAl_2$, Al_2CuMg и в виде твердых растворов и включений. Анализ алюминия и его сплавов обычно сводится к определению содержания железа, кремния, меди, магния, марганца, калия, натрия, цинка, кальция, никеля. Для перевода в раствор сплавы обрабатывают щелочью, соляной кислотой или смесью кислот, например, соляной и азотной.

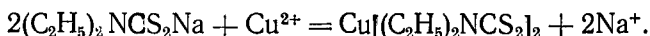
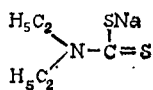
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

Медь является одним из наиболее важных компонентов многих широко применяемых в промышленности алюминиевых сплавов. Содержание ее может быть весьма различным в зависимости от того, является ли она специальным компонентом сплавов или попадает в виде примеси вместе с исходными материалами. Наиболее часто содержание меди находится в пределах от 0,1 до 6—7%. Для определения больших количеств меди широко используются электролитический и титриметрический (иодометрический) методы, а для малых количеств полярографический и фотометрические методы. Из последних наиболее точными и удобными являются методы с применением диэтилдитиокарбамината и дитиооксамида (рубеноводородной кислоты), позволяющие определять медь при ее содержании от 0,0005—0,001% и более.

Определение содержания меди фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаминатом натрия

Сущность метода

Диэтилдитиокарбаминат натрия образует с ионами меди в аммиачном растворе при pH 8,5—9,0 желто-коричневого цвета коллоидный раствор диэтилдитиокарбамината меди, стабилизируемый желатиной:



Чувствительность реакции 0,05 мкг Си в 1 мл. Оптимальная концентрация меди 50—150 мкг в 100 мл раствора. Окраска соединения меди с реагентом устойчива в течение 1 ч. Ввиду того, что реакция протекает в аммиачной среде, железо и алюминий удерживают в растворе прибавлением лимонной кислоты. Мешающее влияние марганца (выше 0,5 мкг/мл) устраняется добавлением солянокислого гидроксилamina и 20-минутной выдержкой раствора перед фотометрированием.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Диэтилдитиокарбаминат натрия, 0,5%-ный раствор.
3. Желатина, свежеприготовленный 0,5%-ный раствор.
4. Калий пироксернический (пиросульфат калия), твердый.
5. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
6. Кислота лимонная, насыщенный раствор: (130 г кислоты растворяют в 100 мл воды).
7. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
8. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
9. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.
10. Медь, стандартный раствор; 1 г металлической меди особой чистоты (99,95%) растворяют в 20 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, приливают 10 мл серной кислоты (1 : 1), выпаривают до появления обильных белых паров серной кислоты. Охлаждают и растворяют выпавшие соли в воде при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 1 мг меди (раствор А). Для приготовления раствора Б, содержащего 0,01 мг меди в 1 мл, 10 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют 2 мл серной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до метки и перемешивают.

Выполнение определения

Помещают 0,1—0,5 г сплава (при содержании меди от 1,5 до 0,1%) в стакан вместимостью 200 мл и растворяют в 20—30 мл соляной кислоты (1 : 1) сначала на холоде, а затем при нагревании. По окончании растворения к раствору прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и кипятят 1—2 мин для удаления оксидов азота. Раствор разбавляют водой до 50—60 мл и отфильтровывают нерастворимый остаток на плотный фильтр с бумажной массой. Остаток количественно переносят на фильтр и промывают стакан и фильтр теплой водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сжигают, слегка прокаливают, прибавляют 1—2 капли серной кислоты (1 : 1), 5—6 мл фтористоводородной кислоты и по каплям концентрированную азотную кислоту до просветления раствора. Раствор выпаривают досуха, сухой остаток сплавляют с пиросульфатом калия.

Плав выщелачивают водой и присоединяют к основному раствору. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, содержащую 80—100 мкг меди, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 15 мл раствора лимонной кислоты, 10 мл раствора желатины и 15 мл раствора аммиака.

После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Затем прибавляют 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия, разбавляют до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 453 нм (синий светофильтр) в кювете с толщиной слоя 3—5 см. В качестве раствора сравнения применяют воду. По найденной оптической плотности исследуемого раствора находят содержание меди методом построения калибровочного графика. Содержание меди в исследуемом сплаве (%) вычисляют по формуле

$$Cu = (m \cdot 100) / (H \cdot 1000),$$

где m — количество меди, найденное по калибровочному графику, мг; H — навеска образца, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 мл стандартного раствора меди Б, что соответствует 0, 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 мкг меди, разбавляют водой до 20 мл, прибавляют 15 мл лимонной кислоты и далее поступают, как указано в выполнении определения.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ

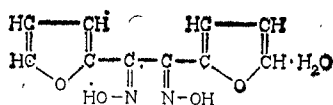
В алюминиевые сплавы никель вводят в качестве специальной добавки, повышающей их прочность и компенсирующей вредное влияние железа. Содержание никеля в сплавах может быть весьма различным — от десятых и сотых долей процента до нескольких процентов.

Большие количества никеля (от 0,5% и выше) обычно определяют диметилглиоксимом с гравиметрическим или титриметрическим окончанием определения. При низких содержаниях никеля (от 0,05% и выше) более точными являются фотометрические методы, из которых наибольшей чувствительностью обладает метод с α -фурилдиоксимом.

Определение содержания никеля экстракционно-фотометрическим методом с α -фурилдиоксимом

Сущность метода

Никель (II) образует с α -фурилдиоксимом комплекс, растворимый в органических растворителях с образованием окрашенного в желтый цвет раствора. Наилучшими растворителями являются



1,2-дихлорбензол или хлороформ. Значение рН экстракции 8,5—9,5. Окраска раствора комплекса устойчива длительное время. Оптимальная концентрация 10—40 мкг никеля в 25 мл раствора при толщине слоя

30—20 мм. Большинство анионов и катионов не влияет на оптическую плотность раствора и на образование и извлечение комплекса. Однако ион MnO_4^- реагирует с α -фурилдиокси-

мом, а перхлорат, пирофосфат, цианид, периодат, сульфид и цитрат препятствуют экстракции никеля. Определению мешает медь, так как образует с реагентом окрашенное соединение, экстрагируемое хлороформом. Поэтому ее отделяют осаждением из сернокислого раствора серноватисто-кислым натрием. Влияние остаточных количеств меди устраняют промыванием экстракта разбавленным раствором аммиака. Железо, хром и другие компоненты, гидролизующиеся при pH 9, переводят в растворимые виннокислые комплексы.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный раствор.
2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
3. Кислота винная, 20%-ный раствор.
4. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
5. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
6. Натр едкий, 5%-ный раствор.
7. Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия), 10%-ный раствор.
8. Никель, стандартный раствор: 0,1 г металлического никеля высокой чистоты растворяют в 20 мл соляной кислоты (1 : 4) в присутствии нескольких капель концентрированной азотной кислоты. Раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и перемешивают; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг никеля (раствор А). Раствор Б, содержащий 0,01 мг никеля в 1 мл, получают разбавлением раствора А водой в 10 раз.
9. Фенолфталеин, индикатор, 1%-ный водно-спиртовый раствор.
10. α -фурилдиоксим, 0,1-ный спиртовой раствор.
11. Хлороформ, предварительно промытый 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Выполнение определения

Помещают 1 г образца в стакан вместимостью 200 мл, растворяют в 30 мл соляной кислоты (1 : 1) и окисляют 2—3 каплями концентрированной азотной кислоты. По растворении прибавляют 10 мл серной кислоты (1 : 1) и упаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают стакан, омывая его стенки водой и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Соли растворяют в 100—150 мл воды при кипячении и осаждают медь 10 мл раствора тиосульфата натрия. Раствор кипятят в течение нескольких минут, охлаждают, переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Отфильтровывают часть раствора через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтра. Отбирают аликвотную часть, содержащую от 5 до 50 мкг никеля, и переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл. К раствору прибавляют 10 мл раствора винной кислоты и 10 мл раствора α -фурилдиоксима. Затем раствором едкого натра в присутствии индикатора фенолфталеина устанавливают pH около 9. Образовавшийся комплекс никеля экстрагируют двумя—тремя порциями по 5 мл хлороформа, встряхивая раствор каждый раз в течение 1 мин. Объединенные экстракты промывают 10—15 мл

раствора аммиака (1 : 50), переносят в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют до метки хлороформом и перемешивают.

Раствор фильтруют в кювету через бумажный фильтр или гигроскопическую вату, отбрасывая первую порцию фильтрата. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром ($\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ нм}$). В качестве раствора сравнения применяют хлороформ. По найденной величине оптической плотности испытуемого раствора находят содержание никеля по калибровочному графику. Содержание (%) никеля в исследуемом сплаве вычисляют по формуле

$$Ni = (m \cdot 100) / H \cdot 1000,$$

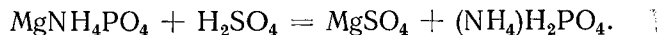
где m — количество никеля, найденное по калибровочному графику, мг; H — навеска образца, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вместимостью 100 мл помещают 0, 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора никеля (раствор Б), что соответствует 0, 10, 20, 30, 40, 50 мкг никеля, прибавляют 10 мл раствора винной кислоты и 10 мл раствора α -фурилдиоксида. Дальнейшую подготовку раствора к фотометрированию производят, как описано в выполнении определения. По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им концентрациям никеля строят калибровочный график.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ

Магний входит в состав большинства алюминиевых сплавов, иногда в довольно значительных количествах (магналии), но в некоторых случаях его присутствие нежелательно и допускается только как примесь. Определение магния в сплавах в зависимости от его содержания может быть выполнено гравиметрическим, титриметрическим или фотометрическим методами.

Классическим методом определения магния в алюминиевых сплавах является фосфатный с гравиметрическим или титриметрическим окончанием. В этом методе магний осаждается фосфатом натрия в присутствии аммиака в виде двойной соли магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$. Осадок либо прокаливают и взвешивают в виде пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, либо титруют серной кислотой в присутствии метилового оранжевого:

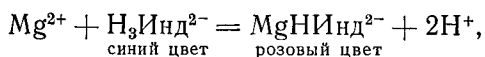


Недостатком фосфатного метода является его длительность. В настоящее время в практике металлургического анализа широко применяется комплексонометрический метод, значительно более быстрый и не менее точный, чем фосфатный. При малом содержании магния в сплаве ($<0,1\%$) определение может быть закончено фотометрическим методом с применением реагентов феноза или титанового желтого.

Определение содержания магния комплексометрическим методом

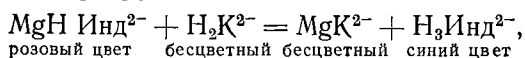
Сущность метода

Комплексон III взаимодействует с магнием, образуя прочное растворимое в воде комплексное соединение. В аммиачной среде реакция протекает практически мгновенно и в строго стехиометрических соотношениях, благодаря чему определение магния может быть легко выполнено титриметрическим методом — титрованием раствором комплексона III в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. В условиях титрования магний реагирует сначала с индикатором с образованием комплексного соединения розового цвета:



где $\text{H}_3\text{Инд}^{2-}$ — анион индикатора при соответствующем значении pH раствора.

В процессе титрования комплексон III, образующий с магнием более прочный и бесцветный комплекс, связывает все ионы магния, разрушая и его комплекс с индикатором:



где H_2K^{2-} — анион комплексона.

В результате этого в точке эквивалентности розовая окраска раствора переходит в синюю, присущую самому индикатору при данном значении pH раствора. По количеству затраченного на титрование раствора комплексона III рассчитывают содержание магния в растворе.

Поскольку комплексон III образует прочные комплексы со многими катионами, магний необходимо предварительно отделить от основных компонентов сплава. Отделение от алюминия, цинка, молибдена, олова и бериллия происходит в результате растворения сплава в щелочи и последующей промывки нерастворившегося остатка 2%-ным раствором едкого натра. Остальные элементы отделяют от магния осаждением их боратной буферной смесью или раствором диэтилдитиокарбамина натрия (последний осадитель пригоден для алюминиевых сплавов всех марок).

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний хлористый, 10%-ный раствор.
3. Диэтилдитиокарбамина натрия, 5%-ный раствор.
4. Индикаторная бумага конго.
5. Кислотный хром темно-синий, индикатор, 0,5%-ный раствор (можно применять также кислотный хром синий).
6. Комплексон III, 0,05 н. раствор: 1 мл раствора эквивалентен 0,000608 г Mg (для получения более точных результатов титр раствора комплексона III устанавливают по стандартному образцу сплава).

7. Натр едкий, 20%-ный и 2%-ный растворы.
8. Смесь кислот: 300 мл соляной кислоты (1 : 2) смешивают с 10 мл азотной кислоты (1 : 1).

Выполнение определения

Навеску 1 г (при содержании магния выше 3% навеску можно уменьшать до 0,5 г) растворяют в 40—50 мл 20%-ного раствора едкого натра (для растворения высококремнистых сплавов употребляют 40%-ный раствор едкого натра в тех же количествах) сначала на холоде, а затем при нагревании. По окончании растворения, что определяют по отсутствию пузырьков водорода, к раствору приливают 200 мл кипящей дистиллированной воды, нерастворившемуся остатку дают отстояться и еще теплый раствор фильтруют через два беззольных фильтра («белая лента»). стакан и остаток на фильтре промывают 5—6 раз горячим 2%-ным раствором едкого натра, затем остаток вместе с фильтром переносят в стакан, где происходило растворение, и заливают 30 мл горячей смеси кислот. Фильтр разрывают стеклянной палочкой, раствор нагревают до полного растворения остатка. К полученному раствору приливают 30—40 мл горячей воды и фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл через воронку с небольшим количеством ваты, чтобы отделить бумагу фильтра; затем промывают стакан и воронку 5—6 раз горячей дистиллированной водой. К раствору в мерной колбе приливают 15 мл раствора хлорида аммония, после чего его нейтрализуют 20%-ным раствором едкого натра до слабокислой реакции по бумаге конго, проводя нейтрализацию очень осторожно по каплям (если при этом выпадает осадок гидроксидов железа и марганца, то на него не следует обращать внимания и необходимую величину рН устанавливать только по бумаге конго).

Нейтрализация должна быть проведена очень точно, так, чтобы цвет бумаги менялся от красного к сиреневому от одной капли кислоты (рН 4,0—4,5). При этом следует иметь в виду, что цвет бумаги конго меняется не мгновенно, и поэтому в конце нейтрализации после прибавления капли кислоты или щелочи надо выждать 20—30 с. К нейтрализованному раствору (цвет бумаги конго сиреневый) медленно при перемешивании приливают 80 мл раствора диэтилдитиокарбамина натрия, объем раствора с выпавшим осадком доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Отстоявшийся раствор фильтруют в чистую колбу через беззольный складчатый сухой фильтр («белая лента») и сухую воронку; первые порции фильтрата по 15—20 мл отбрасывают, ополаскивая ими колбу три раза. Затем отбирают мерной колбой 25 или 100 (при содержании магния <0,5%) мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл. Прибавляют 30—40 мл горячей воды, а если было отобрано 100 мл, то вместо добавления горячей воды подогревают раствор до 40—50° С, прибавляют 5—8 капель раствора индикатора кислотного хром темно-синего, 6—8 капель раствора аммиака и титруют раствором

комплексона III, прибавляя его по каплям при сильном перемешивании до перехода окраски из розовой в фиолетово-синюю. Титрование считается законченным, если от прибавления следующей капли раствора комплексона III окраска раствора уже не изменяется. Содержание магния (%) рассчитывают по формуле

$$\text{Mg} = \frac{VT_{\text{Mg}} \cdot 100}{H},$$

где V — объем раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл; T_{Mg} — титр раствора комплексона III по магнию, г/мл; H — навеска образца, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИРКОНИЯ

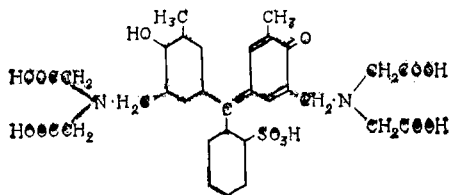
В качестве легирующего компонента цирконий входит в состав алюминиевых сплавов многих марок в количествах сотых и десятых долей процента. Находиться в сплаве он может как в связанном состоянии — в виде твердого раствора, так и в свободном в виде элементарного циркония; последний при растворении сплава в разбавленной соляной кислоте остается в осадке вместе с кремнием. Поэтому отфильтрованный осадок после сжигания фильтра необходимо обработать азотной и фтористоводородной кислотами (для удаления кремния), а остаток сплавить с пиросульфатом калия и присоединить к основному раствору.

Для определения малых содержаний циркония наилучшими являются фотометрические методы с такими реагентами как арсеназо III, ализарин S, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, пикрамин-е и др. Гравиметрический метод с использованием фениларсоновой кислоты и титриметрический комплексонометрический метод применяются при содержании циркония от 0,1% и выше.

Определение содержания циркония фотокolorиметрическим методом с ксиленоловым оранжевым

Сущность метода

Ксиленоловый оранжевый взаимодействует с цирконием в 0,4 н. серной кислоте с образованием растворимого в воде комплекса пурпурно-красного цвета. Закон Бера выполняется при кон-



центрациях 0,1—1 мг/мл. Оптимальная область концентраций циркония 10—40 мг в 50 мл раствора при толщине слоя 30 мм. Определению циркония с ксиленоловым оранжевым мешают фториды, фосфаты, оксалаты. Алюминий определению не мешает. Влияние железа (III) устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой.

Необходимые реагенты

1. См. стр. 253, п. 4, 5, 7—9.
2. Алюминий, стандартный раствор: 1 г металлического алюминия особой чистоты (99,95%) растворяют в 20 мл серной кислоты (1 : 5), по окончании растворения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,01 г алюминия (раствор ~1 н. по серной кислоте).
3. Кислота аскорбиновая, 5%-ный раствор.
4. Комплексон III, 0,05 н. раствор.
5. Ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.
6. Цирконий, стандартный раствор: 0,1 мг металлического циркония помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 3 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 1 г сернокислого аммония и нагревают раствор до появления паров серной кислоты; затем раствор охлаждают, разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки; 1 мл приготовленного раствора содержит 1 мг циркония (раствор А).

Можно приготовить стандартный раствор циркония (раствор А) из хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: 0,3533 г хлористого цирконила помещают в стакан вместимостью 100 мл, прибавляют 4 мл концентрированной серной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления густых паров серной кислоты; охлаждают раствор, обмывают стакан водой и еще раз выпаривают до появления паров серной кислоты, затем соли растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Для приготовления раствора Б аликвотную часть (10 мл) стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют 56 мл 18 н. серной кислоты, охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают; 1 мл раствора содержит 0,01 мг циркония (раствор ~1 н. по серной кислоте).

Выполнение определения

Навеску 0,25—1,0 г сплава (при содержании циркония от 0,5 до 0,02%) помещают в стакан вместимостью 200 мл и растворяют в 40 мл соляной кислоты (1 : 1), окисляют концентрированной азотной кислотой, прибавляют 15 мл серной кислоты (1 : 1) и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в 50 мл воды при нагревании и отфильтровывают нерастворимый остаток через плотный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы, в мерную колбу вместимостью 250 мл. Стакан и фильтр промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сжигают, осадок смачивают двумя каплями воды, прибавляют 1—2 капли серной кислоты (1 : 1), 5—6 мл фтористоводородной кислоты и по каплям до просветления раствора концентрированную азотную кислоту. Раствор выпаривают досуха, сухой остаток сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия.

Плав выщелачивают в воде, присоединяют к фильтрату в мерной колбе вместимостью 250 мл, доводят до метки водой и пере-

мешивают (раствор ~ 1 н. по серной кислоте). Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают в зависимости от содержания циркония аликвотную часть раствора в количестве 10—20 мл (от 50 до 16 мкг циркония) и помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл. В тех случаях, когда аликвотная часть раствора менее 20 мл, доводят объем раствора в мерной колбе 1 н. серной кислотой точно до 20 мл. Затем к раствору прибавляют 2 мл аскорбиновой кислоты, 1 мл ксиленолового оранжевого, разбавляют до метки водой и перемешивают (раствор 0,4 н. по серной кислоте). Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при длине волны 540 нм (зеленый светофильтр) в кювете с толщиной слоя 30—50 мм. В качестве раствора сравнения применяют аликвотную часть анализируемой пробы, в которую, кроме вышеуказанных реагентов, вводят 0,2 мл раствора комплексона III для связывания циркония в бесцветный комплекс. По величине оптической плотности исследуемого раствора находят содержание циркония по калибровочному графику. Содержание циркония (%) в сплаве вычисляют по формуле: $Zr = (m \cdot 100) / (H \cdot 1000)$,

где m — количество циркония, найденное по калибровочному графику, мкг; H — навеска сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Построение калибровочного графика: в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают раствор алюминия (0,01 г/мл), приготовленный на 1 н. серной кислоте, в количестве, соответствующем содержанию алюминия в аликвотной части анализируемого раствора и 0, 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора В циркония (0,01 мкг/мл), приготовленного на 1 н. серной кислоте, разбавляют 1 н. раствором серной кислоты до 20 мл, прибавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и далее проводят подготовку к фотометрированию, как указано при выполнении определения. Фотометрирование проводят по отношению к раствору, не содержащему циркония.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА

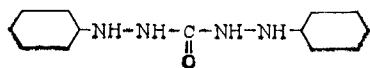
Хром входит в состав алюминиевых сплавов некоторых марок в качестве легирующего компонента, содержание которого не превышает десятых долей процента. Лучшим методом для определения малых количеств хрома считается фотометрический метод, основанный на реакции шестивалентного хрома с дифенилкарбазидом. При содержании хрома $> 0,1\%$ он может быть определен титриметрическим методом, основанным на окислении хрома до хромата, который затем восстанавливают сульфатом железа (II).

Определение содержания хрома фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом

Сущность метода

Метод основан на окислении бихромат-ионом дифенилкарбазида в кислом растворе, в результате чего образуется соединение с красно-фиолетовой окраской, удобной для фотометрирования.

Чувствительность реакции 0,01 мкг/мл хрома. Оптическую плотность раствора измеряют в фотометре или фотоколориметре при $\lambda_{\text{эфф}} = 530 \div 550$ нм (зеленые светофильтры). Метод отличается высокой избирательностью, так как определению мешают только значительные количества (более 0,1 мг) молибдена и ванадия (V),



а также ртути (I и II). Окраска семивалентного марганца, образующегося при окислении хрома персульфатом, исчезает под влиянием спирта, содержащегося в растворе дифенилкарбазида. Влияние железа устраняется добавлением фосфорной кислоты, образующей с ионом Fe^{3+} комплексное соединение. Метод применим при содержании в сплавах от 0,01 до 1,0% хрома. Точность метода равна 0,002%.

Необходимые реагенты

1. Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония), 8%-ный свежеприготовленный раствор.
2. Дифенилкарбазид, 0,15%-ный раствор.
3. Серебро азотнокислое, 0,4%-ный раствор.
4. Смесь кислот: к 500 мл дистиллированной воды прибавляют 40 мл концентрированной серной кислоты, 40 мл ортофосфорной кислоты (пл. 1,7) и 50 мл концентрированной азотной кислоты.
5. Хром, стандартный раствор: 0,283 г перекристаллизованного бихромата калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг хрома.

Выполнение определения

Навеску 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 20 мл смеси кислот и после окончания растворения разбавляют водой до 30—35 мл. Затем прибавляют 5 мл раствора азотнокислого серебра и 10 мл раствора персульфата аммония, нагревают и кипятят 3 мин, после чего колбу с раствором охлаждают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. В другую мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть (10 мл) полученного раствора, разбавляют водой до 50—60 мл, приливают 10 мл раствора дифенилкарбазида, перемешивают содержимое колбы вращательными движениями, разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной слоя 5 см и содержание хрома находят по калибровочному графику. Содержание хрома (%) в сплаве вычисляют по формуле:

$$\text{Cr} = (m \cdot 100) / (H \cdot 1000),$$

где m — количество хрома, найденное по калибровочному графику, мг; H — навеска сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Построение калибровочного графика: в коническую колбу вместимостью 100 мл помещают навеску 0,1 г алюминиевого сплава, не содержащего хрома, растворяют его в 20 мл смеси кислот и разбавляют до объема ~30 мл. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл отбирают по 10 мл полученного раствора, вводят в колбы стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл хрома, с интервалом 1 мл (0, 1, 2, 3, 4, 5 мл), разбавляют водой до 50—60 мл, приливают 10 мл раствора дифенилкарбазида, перемешивают, разбавляют водой до метки и вновь перемешивают. Фотометрируют полученный стандартный ряд по отношению к раствору, не содержащему хрома.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

В алюминиевых сплавах всех марок железо обязательно присутствует как примесь, попадая в металл в процессе плавки. Содержание железа чаще всего находится в пределах 0,1—1,0%, но в тех случаях, когда сплав изготовлен из алюминия высокой чистоты, оно может присутствовать в количествах сотых и даже тысячных долей процента. Для определения малых количеств железа наиболее часто используют фотометрические методы с такими реагентами как орто-фенантролин, α , α' -дипиридил, сульфосалициловая кислота и др. Получение воспроизводимых результатов обеспечивается предварительным хроматографическим отделением железа от основы.

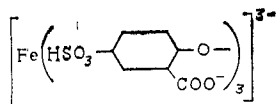
Определение содержания железа фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой после его хроматографического отделения

Сущность метода

Метод основан на способности железа (а также меди, цинка, свинца и др.) образовывать отрицательно заряженные хлоридные комплексы (FeCl_4^- , CuCl_4^{2-} , ZnCl_3^- , PbCl_3^-), сорбирующиеся на анионите из 8 н. раствора соляной кислоты, в то время как алюминий и магний, не образующие подобных комплексов, уходят в фильтрат. Железо вместе с медью десорбируют с колонки 2 н. раствором соляной кислоты и в аликвотной части элюата определяют содержание железа фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой, образующей с железом (III) в аммиачной среде (pH 8—11) комплексный анион трисульфосалицилата железа желтого цвета с максимумом поглощения при 416 нм. Метод применим при содержании железа от 0,005% и выше.

Необходимые реагенты

1. См. стр. 253, п. 1, 5, 8.
2. Натрий сульфосалициловокислый, 10%-ный раствор.
3. Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17в Cl^- -форме (см. с. 198).



Выполнение определения

Навеску 0,5 г сплава помещают в стакан вместимостью 250 мл и растворяют в 30 мл перегнанной соляной кислоты (1 : 1) и 5 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, после чего прибавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и снова выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют несколько раз до полного удаления азотной кислоты. Соли растворяют в 20 мл 8 н. раствора соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в колонку с анионитом АВ-17, через которую предварительно пропускают 20 мл 8 н. раствора соляной кислоты. Стакан промывают 3—4 раза 8 н. раствором соляной кислоты, после чего колонку дополнительно промывают 200 мл раствора соляной кислоты той же концентрации для удаления алюминия из колонки. Затем десорбируют медь и железо 90 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты со скоростью 1—2 мл/мин, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор в колбе доводят до метки 0,5 н. раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть 10 мл и переносят ее в мерную колбу вместимостью 50 мл. К раствору прибавляют 10 мл раствора сульфосалициловокислого натрия и по каплям аммиак до окрашивания раствора в желтый цвет. После этого добавляют избыток аммиака в 2—3 капли, а затем доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор фотометрируют на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 3 см с синим светофильтром. В качестве раствора сравнения используют воду. Параллельно с анализом исследуемого сплава проводят анализ стандартного образца. По найденной величине оптической плотности анализируемого раствора находят содержание железа методом сравнения. Содержание железа (%) вычисляют по формуле

$$\text{Fe} = \frac{A_{\text{анал}} m_{\text{ст}} \cdot 100}{A_{\text{ст}} H},$$

где $A_{\text{анал}}$ и $A_{\text{ст}}$ — оптические плотности соответственно анализируемого и стандартного растворов; $m_{\text{ст}}$ — содержание железа в аликвотной части (10 мл) стандартного раствора, г; H — навеска образца, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г.

ГЛАВА XIII

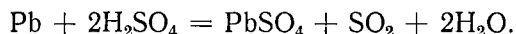
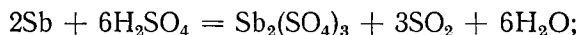
АНАЛИЗ ТИПОГРАФСКОГО СПЛАВА

Типографский сплав является типичным тяжелым сплавом, к таким же сплавам относятся баббиты, припой и др. Главные составные части типографского сплава — свинец, сурьма и олово.

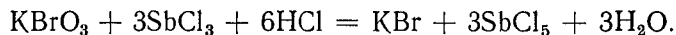
Сурьма придает сплаву хрупкость, олово — вязкость. Кроме того, сплав содержит некоторое количество меди, а также примеси цинка и алюминия. В зависимости от назначения сплава содержание главных составных частей колеблется в довольно широких пределах. Так, типографский сплав различных марок содержит 2—7% олова, 14—23% сурьмы и 70—80% свинца.

Сущность метода

Сурьму и олово определяют из одной навески, а для определения свинца берут отдельную навеску. При определении олова и сурьмы навеску растворяют в горячей концентрированной серной кислоте, которая в этих условиях является окислителем. Олово окисляется при этом до четырехвалентного, а сурьма — до трехвалентной. Это дает возможность определить содержание сурьмы титрованием рабочим раствором окислителя. Реакции, которые происходят при растворении сплава, можно выразить следующими уравнениями:

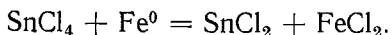


При разбавлении водой растворов серноокислых солей олова и сурьмы они в значительной степени подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимых основных сульфатов, которые частично образуют коллоидный раствор или осадок, отчасти увлекаются осадком серноокислого свинца и т. д. Чтобы устранить эти осложнения, раствор после разбавления обрабатывают соляной кислотой, так как хлористая сурьма SbCl_3 и хлорное олово SnCl_4 подвергаются гидролизу в меньшей степени. В полученном растворе определяют сурьму путем титрования раствором бромноватокислого калия в присутствии индикатора метилового оранжевого или метилового красного:



Так как серноокислый свинец адсорбирует небольшое количество трехвалентной сурьмы, то не вся хлористая сурьма окисляется оттитрованной раствором бромноватокислого калия. Поэтому для получения правильного результата оттитрованный раствор сливают с осадка, серноокислый свинец нагревают с соляной кислотой и полученный раствор дополнительно титруют бромноватокислым калием.

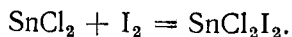
Для определения олова используют раствор после титрования сурьмы. Четырехвалентное олово восстанавливают металлическим железом до двухвалентного олова:



Сурьма при этом восстанавливается до металла:



Осадок металлической сурьмы отфильтровывают, а в фильтрате титруют двухвалентное олово раствором иода в присутствии индикатора крахмала:



Для предохранения олова (II) от окисления кислородом воздуха восстановление его и титрование ведут в атмосфере CO_2 .

Для определения свинца навеску сплава растворяют в смеси азотной и винной кислот. Последняя, образуя с четырехвалентным оловом и пятивалентной сурьмой устойчивые комплексные соединения, удерживает их в растворе. К полученному раствору приливают серную кислоту, отфильтровывают осадок сернокислого свинца и заканчивают определение гравиметрическим методом.

Необходимые реагенты

1. Железная проволока, мягкая.
2. Иод, титрованный раствор: навеску возогнанного иода 25,3810 г растворяют в растворе иодида калия (60 г иодида калия в 500—600 мл воды). Полученный раствор разбавляют водой до метки в колбе вместимостью 1 л; 1 мл раствора иода соответствует 0,01187 г олова.
3. Кальй бромноватокислый, титрованный раствор: навеску 2,7835 г х. ч. или перекристаллизованного и высушенного в течение 1—2 ч при 180° С бромата калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят водой до метки; 1 мл полученного раствора соответствует 0,006088 г сурьмы.
4. Кальций углекислый, твердый (мрамор).
5. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
6. Кислота винная, 50%-ный раствор.
7. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
8. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
9. Крахмал, 0,5%-ный свежеприготовленный раствор.
10. Метилловый оранжевый, индикатор, 0,1%-ный раствор.
11. Свинец сернокислый, насыщенный раствор (4,24 мг сульфата свинца растворяют в 100 мл воды при комнатной температуре).
12. Спирт этиловый.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУРЬМЫ

Помещают 1 г сплава в виде опилок или тонкой стружки в коническую колбу вместимостью 0,5 л, вставляют в горло колбы воронку, вливают 15 мл концентрированной серной кислоты и нагревают содержимое колбы в вытяжном шкафу до кипения. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь сплав не разложится, признаком чего является исчезновение отдельных черных крупинок сплава на фоне белого осадка сернокислого свинца (иногда осадок сернокислого свинца не выделяется вследствие образования растворимого бисульфата свинца; в этом случае выделение осадка происходит после разбавления раствора водой). После этого нагревают еще 15 мин для удаления сернистого газа. Содержимое

колбы охлаждают, затем осторожно приливают 100 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до 70° С и титруют сурьму раствором бромноватокислого калия в присутствии 2—3 капель метилового оранжевого. Титрование заканчивают в момент исчезновения розовой окраски индикатора. Для контроля правильности установления точки эквивалентности к оттитрованному раствору прибавляют еще 2—3 капли метилового оранжевого: розовая окраска не должна исчезать сразу. Быстрое исчезновение окраски свидетельствует о слишком большом избытке бромата. По окончании титрования осадку дают осесть и осторожно декантацией отделяют осадок от раствора, сливая последний в коническую колбу вместимостью 750 мл. Осадок сернокислого свинца промывают 2—3 раза декантацией, употребляя для промывания возможно меньшие порции теплой воды. Промывные воды сливают в колбу с основным раствором. К оставшемуся осадку сернокислого свинца приливают 40 мл соляной кислоты (1 : 1) и содержимое колбы нагревают до растворения основной массы осадка. К горячему раствору прибавляют 30 мл воды, 2—3 капли метилового оранжевого и дотитровывают извлеченную из осадка сурьму раствором бромноватокислого калия. Содержание сурьмы в сплаве (%) вычисляют по формуле $Sb = (VT_{Sb} \cdot 100)/H$,

где V — объем раствора бромноватокислого калия, затраченный на титрование (суммарное количество), мл; T_{Sb} — титр раствора бромноватокислого калия по сурьме, г/мл; H — навеска сплава, г.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЛОВА

Для определения используют раствор с промывными водами, слитый с осадка сернокислого свинца. К этому раствору приливают 50 мл соляной кислоты (1 : 1) и вводят в колбу с раствором отрезок мягкой железной проволоки (толщиной около 0,5 мм, длиной около 65 см). Часть проволоки (50 см) свертывают в спираль (для этого ее предварительно наматывают на стеклянную трубку диаметром 1 см), а конец проволоки длиной в 15 см отгибают под прямым углом. Отогнутый конец проволоки доходит до горла колбы. Колбу закрывают пробкой с клапаном (рис. 22), который препятствует доступу воздуха в колбу. Клапан устроен следующим образом: в один конец отрезка тонкостенной резиновой трубки вставляют стеклянную трубку, а другой конец наглухо закрывают отрезком стеклянной палочки или зажимают зажимом. Затем на резиновой трубке делают продольный разрез 2—3 см. Стеклянную трубку вставляют в отверстие резиновой пробки, которой закрывают горло колбы. При нагревании кислого раствора хлорного олова с железной проволокой давление внутри колбы в результате обильного выделения водорода и расширения воздуха увеличивается; при этом избыток газа выходит наружу

через продольный разрез в резиновой трубке. Однако при уменьшении давления внутри колбы наружный воздух не может попасть в нее, так как, вследствие эластичности резины, стенки трубки в месте разреза плотно прижимаются одна к другой и обеспечивают достаточную герметичность. Восстановление хлорного олова при пользовании таким клапаном значительно ускоряется, так как не происходит обратного окисления двухвалентного олова кислородом воздуха.

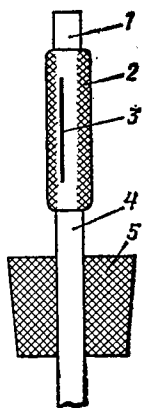


Рис. 22. Клапан для защиты от проникновения воздуха:

1 — стеклянная палочка; 2 — резиновая трубка; 3 — надрез; 4 — стеклянная трубка; 5 — пробка

Колбу, закрытую пробкой с клапаном, нагревают на плитке до начала выделения крупных пузырьков газа, а затем еще в течение 20—25 мин почти до кипения. Горячий раствор отфильтровывают через ватный тампон от выделившихся металлических сурьмы и меди в коническую колбу вместимостью 750 мл и промывают вату горячим 5%-ным раствором соляной кислоты. К фильтрату приливают 50 мл соляной кислоты (1 : 1), вновь опускают железную спираль, закрывают колбу пробкой с клапаном и нагревают еще 20—25 мин. Вторичное нагревание с железной проволокой необходимо для того, чтобы обеспечить полное восстановление хлорного олова, так как во время фильтрования часть двухвалентного олова окисляется. Затем, вынув пробку, разбав-

ляют содержимое колбы 100 мл холодной воды, насыщенной диоксидом углерода, и, наклонив колбу, осторожно опускают в нее по стенке кусочек мрамора, после чего снова закрывают колбу пробкой. Охладив колбу струей воды, вынимают пробку с клапаном и железную спираль, споласкивают спираль водой, вливают в колбу 1 мл раствора крахмала и титруют двухвалентное олово раствором иода до появления синей окраски. Содержание олова в сплаве (%) вычисляют по формуле

$$S_{\text{п}} = (V T_{\text{Sn}} \cdot 100) / H,$$

где V — объем раствора иода, затраченный на титрование, мл; T_{Sn} — титр раствора иода по олову, г/мл; H — навеска сплава, г.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА

Растворяют 1 г сплава при нагревании в смеси 3 мл концентрированной азотной кислоты с 10 мл винной кислоты. После полного растворения навески полученный раствор разбавляют 120 мл воды, приливают к нему 4 мл серной кислоты (1 : 1), нагревают до кипения и дают осадку отстояться в течение ночи для более

полного осаждения свинца. Осадок сернокислого свинца отфильтровывают через плотный беззольный фильтр или стеклянный фильтрующий тигель (№ 3 или № 4), промывают для удаления посторонних солей сначала 6—7 раз 2 н. раствором серной кислоты (для уменьшения растворимости осадка, увеличивающейся при промывании его чистой водой), а затем, для удаления избытка серной кислоты 1—2 раза небольшими количествами (по 5 мл) этилового спирта или насыщенным и отфильтрованным раствором сульфата свинца (удалять серную кислоту необходимо из-за того, что при температуре последующего высушивания осадка (105—110° С) она не улетучивается, что приводит к завышенным результатам определения свинца). Промытый осадок вместе со стеклянным фильтром высушивают в сушильном шкафу при 105—110° С до постоянной массы. Если фильтрование проводилось через бумажный фильтр, осадок вместе с фильтром переносят во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают при температуре около 500° С (не выше, во избежание частичного восстановления свинца до металла углеродом фильтра по реакции: $\text{PbSO}_4 + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO} + \text{SO}_3$) с доступом воздуха. Содержание свинца в сплаве (%) вычисляют по формуле

$$\text{Pb} = (Q_2 - Q_1) \cdot 0,6832 \cdot 100/H,$$

где Q_2 — масса тигля с осадком сульфата свинца, г; Q_1 — масса пустого тигля, г; 0,6832 — фактор пересчета PbSO_4 на Pb; H — навеска сплава, г.

ГЛАВА XIV

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

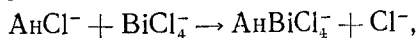
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИСМУТА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДИ ИЛИ НИКЕЛЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Сущность метода

Ксиленоловый оранжевый образует с ионами висмута в кислой среде комплекс розового цвета, растворимый в воде. Наиболее интенсивная окраска наблюдается в 0,08—0,15 н. растворе серной кислоты или в 0,08—0,12 н. растворе азотной кислоты. Окраска комплекса устойчива во времени.

От больших количеств меди, никеля и железа висмут отделяют с помощью ионообменной хроматографии на анионите в Cl^- -форме. В 2 н. растворе соляной кислоты медь, никель и железо

не образуют прочных хлоридных комплексов и переходят в фильтрат, в то время как висмут сорбируется



где An — анионит.

Десорбция висмута проводится 1 н. раствором азотной кислоты. Небольшие количества железа (III) восстанавливают аскорбиновой кислотой до Fe^{2+} .

Необходимые реагенты

1. Висмут, стандартный раствор: 0,1 г металлического висмута растворяют в 10 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят для удаления оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 50 мл азотной кислоты и разбавляют до метки водой; 1 мл раствора содержит 0,1 мг висмута. Эталонные растворы получают путем соответствующего разбавления стандартного раствора 0,01 н. раствором азотной кислоты.

2. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).

3. Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный 10%-ный раствор.

4. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).

5. Ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

6. Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

7. Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17 или ЭДЭ-10 в Cl^- -форме (о подготовке колонки к проведению разделения см. с. 198).

Выполнение определения

Помещают 5—10 г металлической меди или никеля в стакан вместимостью 400 мл, прибавляют 80 мл перегнанной соляной кислоты (1 : 1) и по каплям добавляют 1 мл пероксида водорода до полного растворения навески. Раствор кипятят в течение 30 мин и выпаривают досуха. Соли растворяют в 25 мл 2 н. раствора соляной кислоты при нагревании, охлаждают и пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку с анионитом в Cl^- -форме, предварительно промытым 30 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Для полного вымывания несорбируемых элементов пропускают еще 100 мл 0,02 н. раствора соляной кислоты. При этом в фильтрат переходят медь, никель, железо, марганец, цинк, свинец, а висмут сорбируется анионитом. Затем висмут десорбируют 250 мл 1 н. раствора азотной кислоты. Раствор выпаривают; если он был окрашен в желтый цвет, то прибавляют 2—3 мл концентрированной азотной кислоты для разрушения органических соединений и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 3 мл 1 н. раствора азотной кислоты, нагревают до растворения солей и переносят в колбу вместимостью 25 мл. Прибавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл раствора ксиленолового оранжевого, доливают до метки водой и перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора с зеленым светофильтром ($\lambda = 540$ нм) в кювете с толщиной слоя 5 см. Содержание висмута рассчитывают на основании измерения оптической плотности эталонного раствора висмута, проведенного через все стадии анализа. Для этого используют эталонный раствор, содер-

жащий 10—15 мкг висмута. Содержание висмута (%) вычисляют по формуле

$$Bi = \frac{A_{ан} m_{эт} \cdot 100}{A_{эт} H},$$

где $A_{ан}$ и $A_{эт}$ — оптические плотности соответственно анализируемого и эталонного растворов; $m_{эт}$ — содержание висмута в эталонном растворе, г; H — навеска образца, г.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода

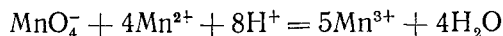
Метод основан на потенциометрическом титровании (окислении) кобальта (II) в аммиачном растворе феррицианидом калия до трехвалентной формы. Реакция протекает по уравнению:



$$E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}^{\circ} = +0,36B;$$

$$E_{[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}}^{\circ} = +0,10B).$$

Присутствие меди (II), а также цинка и никеля не мешает определению. Марганец (II) также окисляется феррицианидом калия, поэтому его влияние устраняют окислением перманганатом калия в слабо сернокислой среде (0,5 н.) в присутствии фторид-иона, который связывает образующийся в результате реакции



трехвалентный марганец в устойчивое комплексное соединение.

Значительные количества железа (III) мешают определению из-за адсорбции кобальта осадком гидроксида железа. Поэтому железо необходимо перевести в комплексное соединение, не осаждающееся аммиаком. Для этой цели применяют лимонную кислоту или ее соли. Поскольку лимоннокислосое соединение железа способствует окислению кобальта кислородом воздуха, в раствор добавляют хлористый аммоний, который понижает растворимость кислорода. Оптимальная концентрация кобальта не выше 0,05 г в 150—180 мл раствора.

Необходимые реагенты

1. Аммиак, 25%-ный водный раствор.
2. Аммоний фтористый, твердый.
3. Аммоний хлористый, твердый.
4. Калий железосинеродистый (феррицианид), титрованный раствор, содержащий 5 г/л. Установка титра раствора: 10—15 мл (в зависимости от содержания кобальта в образце) стандартного раствора кобальта (см. ниже) помещают в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют эквивалентное исследуемому рас-

твору количество стандартного раствора марганца (см. ниже) и далее поступают, как указано в выполнении определения. Титр раствора феррицианида калия вычисляют по формуле

$$T_{\text{Co}} = Q/V,$$

где Q — содержание кобальта в анализируемом растворе, г; V — объем раствора феррицианида калия, затраченный на титрование кобальта, мл; T_{Co} — титр раствора феррицианида калия по кобальту, г/мл.

Примечание. Для приготовления раствора феррицианида калия с титром по кобальту, равным 0,001 г/мл, берут навеску соли 5,580 г на 1 л раствора.

5. Калий лимоннокислый, твердый.
6. Перманганат калия, 0,01 н раствор.
7. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
8. Кислота серная, концентрированная (пл. 1,84).
9. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
10. Кобальт, стандартный раствор: растворяют 1 г металлического кобальта в «царской водке» и три раза выпаривают с 12—15 мл концентрированной соляной кислоты для удаления азотной кислоты. По охлаждении сухой остаток растворяют в горячей воде или 50 мл 10%-ной соляной кислоты и разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 л; 1 мл раствора содержит 1 мг кобальта.
11. Марганец, стандартный раствор: 1 г металлического марганца растворяют в азотной кислоте (1 : 1). Раствор кипятят для удаления оксидов азота и разбавляют водой до 1 л; 1 мл раствора содержит 1 мг марганца.
12. Установка для потенциометрического титрования с биметаллической парой платина—вольфрам (см. рис. 12).

Выполнение определения

Помещают 2 г никеля в стакан вместимостью 250 мл и растворяют при нагревании в 30—50 мл смеси (3 : 1) концентрированных соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, обмывают стенки стакана 15 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до выпадения осадка гидроксидов, который растворяют в соляной кислоте (1 : 1), прибавляют 7,5 мл 4 н. серной кислоты, 60 мл воды, 3 г фтористого аммония, охлаждают до 20—22° С и титруют марганец раствором перманганата калия с парой электродов платина—вольфрам до отклонения стрелки гальванометра (при отсутствии в образце марганца операцию титрования перманганатом исключают). Затем к раствору прибавляют 10 г лимоннокислого калия, 15 г хлористого аммония, 25—30 мл раствора аммиака и титруют кобальт раствором феррицианида калия с применением той же пары электродов. Содержание кобальта (%) вычисляют по формуле

$$\text{Co} = VT_{\text{Co}} \cdot 100/H,$$

где V — объем раствора феррицианида калия, затраченный на титрование кобальта, мл; T_{Co} — титр раствора феррицианида калия по кобальту, г/мл; H — навеска образца, г.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЦИНКЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В металлическом цинке содержатся незначительные примеси свинца, кадмия и других элементов. Высшие сорта цинка содержат не более 0,002% кадмия и 0,005% свинца, а в марках Ц-3 и Ц-4 содержание кадмия может достигать до 0,2% и свинца до 1—2%.

Сущность метода

Цинк растворяют в соляной кислоте и полученный раствор полярографируют на любом из имеющихся в лаборатории полярографов. Раньше всех восстанавливаются ионы свинца, потом кадмия и затем цинка. Потенциалы полуволн для перечисленных ионов равны соответственно —0,44, —0,64 и —1,02 В (по отношению к насыщенному каломельному электроду). Поскольку полярографирование проводится в присутствии больших количеств цинка, то в качестве фона для стандартных растворов также берут раствор хлористого цинка.

Необходимые реагенты

1. Азот либо водород (газообразные).
2. Желатина, 1%-ный свежеприготовленный раствор.
3. Кадмий, стандартный раствор: 1 г металлического кадмия растворяют при нагревании в азотной кислоте (1 : 1) и удаляют оксиды азота кипячением. После охлаждения раствор доводят до метки холодной водой в мерной колбе вместимостью 1 л и перемешивают; 1 мл полученного раствора содержит 1 мг кадмия.
4. Кислота азотная, концентрированная (пл. 1,40).
5. Кислота соляная, концентрированная (пл. 1,19).
6. Пероксид водорода, 3%-ный раствор.
7. Свинец, стандартный раствор: готовится по аналогии со стандартным раствором кадмия (см. п. 3).
8. Цинковая пыль.
9. Цинк хлористый (фоновый раствор): 100 г металлического цинка растворяют при слабом нагревании в 500 мл соляной кислоты (1 : 2), раствор охлаждают, разбавляют водой до 600—700 мл и перемешивают. Для очистки от возможных примесей свинца и кадмия в полученный раствор вводят 10—15 г цинковой пыли и тщательно перемешивают 15—20 мин; некоторая часть цинковой пыли должна после этого остаться в растворе. Металлический цинк вытесняет из раствора ионы кадмия и свинца:



Очищенный раствор хлористого цинка отфильтровывают от остатка непроагрировавшей цинковой пыли, осадок промывают декантацией 2—3 раза водой и полученный раствор вместе с промывными водами разбавляют водой до 1 л.

Выполнение определения

В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают навеску 5 г цинка и растворяют в 50 мл соляной кислоты (1 : 1) сначала на холоде, а затем при осторожном нагревании. По растворении основной массы металла прибавляют 5—8 капель пероксида водорода (для окисления небольших количеств меди, обычно содер-

жащейся в металлическом цинке), нагревают до полного растворения образца и выпаривают раствор почти досуха. К остатку после охлаждения прибавляют 75 мл соляной кислоты (1 : 1), 50 мл воды и нагревают смесь до растворения хлористого свинца (выпаривание избытка кислоты и прибавление 75 мл соляной кислоты необходимо для создания в анализируемом растворе той же кислотности, что и в стандартных растворах для полярографирования). Горячий раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают, добавляют 25 капель раствора желатин, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают 25 мл раствора, удаляют кислород пропусканием водорода или азота в течение 20 мин и производят полярографирование. На полярограмме измеряют высоты волн свинца и кадмия и определяют их концентрацию методом калибровочных графиков, построенных на основании полярографирования стандартных растворов свинца и кадмия. Процентное содержание свинца и кадмия вычисляют по формулам:

$$Pb = \frac{C_{Pb} \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 1000}; \quad Cd = \frac{C_{Cd} \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 1000},$$

где C_{Pb} и C_{Cd} — концентрации соответственно свинца и кадмия в анализируемом растворе, мг/мл (эти концентрации определяют по калибровочным графикам); 250 — общий объем анализируемого раствора, мл; H — навеска образца, г.

Полярографирование стандартных растворов и построение калибровочных графиков: готовят два или больше стандартных раствора с различным содержанием свинца и кадмия и с одинаковой концентрацией хлористого цинка. В одну мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают 10 мл стандартного раствора свинца и 3 мл стандартного раствора кадмия, а в другую — 20 мл стандартного раствора свинца и 5 мл стандартного раствора кадмия. В обе колбы прибавляют по 15 мл концентрированной соляной кислоты, по 20 мл фоновых растворов (хлористого цинка), по 10 капель раствора желатин и разбавляют водой до метки. Таким образом, в 1 мл первого стандартного раствора содержится 0,1 мг свинца и 0,03 мг кадмия, а в 1 мл второго стандартного раствора — 0,2 мг свинца и 0,05 мг кадмия. Отбирают 25 мл первого стандартного раствора, удаляют кислород пропусканием водорода или азота в течение 20 мин и производят полярографирование. Затем подобным образом полярографируют второй стандартный раствор. На полученных полярограммах измеряют высоты волн для свинца и кадмия и на основании полученных данных строят два калибровочных графика (отдельно для свинца и кадмия), откладывая по оси ординат высоты волн, а по оси абсцисс — концентрации соответственно свинца и кадмия в первом и втором стандартных растворах.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, ВИСМУТА, СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СВИНЦЕ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода

При одинаковом режиме работы генератора фотографируются спектры трех стандартных эталонов и исследуемого образца. Трехкратная съемка уменьшает вероятность ошибок, связанных

с нестабильной работой генератора, неоднородностью анализируемого металла, фотоэмульсии и т. п. С помощью микрофотометрической установки находятся почернения линий определяемого элемента и основы, а затем и разность их почернений, являющаяся линейной функцией концентрации примеси.

По эталонам строят градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$ для каждого определяемого элемента и затем, на основе значения ΔS_x , найденному вычитанием почернения линии основы из почернения чувствительной линии примеси в образце свинца, определяют по графику процентное содержание определяемого элемента.

Аппаратура и принадлежности

1. Генератор дуги переменного тока ДГ-2 в комплекте со штативом ШТ-9.
2. Прерыватель дуги.
3. Спектрограф кварцевый ИСП-28 (или ИСП-30).
4. Трехступенчатый ослабитель.
5. Спектропроектор ДСП-1.
6. Микрофотометр МФ-2.
7. Секундомер.
8. Тигель железный.
9. Угольные электроды.
10. Планшеты с изображением дугового спектра железа.
11. Фотопластинки спектральные, тип I или II.
12. Фотоматериалы для проявления и закрепления фотопластинок.

Выполнение определения

1. Подготовить образцы эталонов и анализируемый образец свинца к анализу. Переплавом свинцовой стружки при 400°C в железном тигле получить литые электроды цилиндрической формы диаметром 8—10 мм, длиной 80—100 мм. Такую же форму и размеры должны иметь применяемые эталоны. Верхний подставной электрод — угольный, заточенный на конус; нижний — свинцовый электрод заточен на плоскость.

2. Зарядить кассету фотопластинкой и сфотографировать на одну пластинку через трехступенчатый ослабитель по три раза спектры трех эталонов, образец свинца и спектр железа при следующих условиях: ток дуги 7 А, измеренный при выключенном прерывателе; прерыватель, включенный последовательно с первичной обмоткой трансформатора в цепи поджига и вращаемый небольшим двигателем, должен обеспечивать получение 120 вспышек дуги в минуту при соотношении длительностей вспышки и паузы тока 1 : 3; дуговой промежуток 2,5 мм; ширина щели спектрографа 0,02 мм; экспозиция 60 с.

3. Обработать отснятую фотопластинку: проявить, закрепить, промыть и просушить.

4. Отыскать с помощью спектропроектора в спектрах, полученных на фотопластинке, аналитические линии определяемых

элементов и основы: Cu 324,754 — Pb 311,892; Bi 306,722 — Pb 311,892; Sb 231,150 — Pb 233,244; As 234,984 — Pb 233,244 нанометров.

5. Измерить на микрофотометре МФ-2 почернение S выбранных линий. Записать показания почернений в таблицу, аналогичную таблице на стр. 233.

6. По содержанию примесей в эталонных образцах и по разности почернений чувствительных линий и основы в этих образцах построить градуировочный график в координатах $\Delta S — \lg C$ для каждой примеси в отдельности. По градуировочным графикам, используя средние значения разности почернений аналитической пары линий в образце свинца, найти логарифм концентрации, а затем процентное содержание примесей меди, висмута, сурьмы и мышьяка в свинце.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- И. П. Алимарин, Н. Н. Ушакова. Справочное пособие по аналитической химии. М., Изд-во МГУ, 1977. 102 с.
- Анализ железных, марганцевых руд и агломератов. М., «Металлургия», 1966, 311 с. с ил. Авт.: Ю. С. Ляликов, Н. С. Ткаченко, А. В. Добржанский, В. И. Сакунов.
- Анализ минерального сырья. (Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956. 1055 с. с ил. Анализ цветных металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1974. 207 с. с ил. Авт.: В. В. Степин, Е. В. Силаева, В. И. Курбатова и др.
- Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. М., «Металлургия», 1971, 392 с. с ил. Авт.: В. В. Степин, Е. В. Силаева, В. И. Курбатова и др.
- А. П. Грошев. Технический анализ. М., Госхимиздат, 1958. 431 с. с ил.
- А. М. Дымов. Технический анализ. М., «Металлургия», 1964. 335 с. с ил.
- П. П. Коростелев. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М., «Металлургия», 1977. 398 с. с ил.
- А. П. Крешков. Основы аналитической химии. Т. III. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. М., «Химия», 1977. 488 с. с ил.
- Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа. М., «Химия», 1974. 536 с. с ил.
- Организация заводских химических лабораторий. Под ред. Ю. С. Ляликова. М., «Высшая школа», 1975. 136 с. с ил.
- В. В. Писаренко, Л. С. Захаров. Основы технического анализа. М., «Высшая школа», 1972. 280 с. с ил.
- Технический анализ. М., «Высшая школа», 1972. 488 с. с ил. Авт.: К. И. Годовская, Л. В. Рябина, Г. Ю. Новик, М. М. Гернер.
- Технический анализ в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1957. 567 с. с ил. Авт.: Н. А. Суворовская, В. И. Титов, В. М. Бродская и др.
- С. Ю. Файнберг, Н. А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. М., Metallurgizdat, 1963. 871 с. с ил.
- П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. Технический анализ в металлургии. М., Metallurgizdat, 1963. 287 с. с ил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть первая	
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	5
глава I. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	5
1. Задачи технического анализа	5
2. Научно-методическая классификация методов технического анализа	5
3. Производственная классификация методов технического анализа	7
4. ГОСТы на методы анализа и стандартные образцы	9
5. Организация лабораторий технического анализа	12
6. Организация труда в лабораториях технического анализа	17
глава II. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОТБОРЕ СРЕДНИХ ПРОБ	19
глава III. МЕТОДЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	27
1. Разложение «мокрым» способом	28
2. Разложение «сухим» способом	32
3. Разложение нагреванием с солями аммония	38
4. Растворение металлов и сплавов	40
глава IV. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	45
1. Метод осаждения	47
Осаждение неорганическими реагентами	47
Осаждение органическими реагентами	49
2. Метод соосаждения	50
3. Метод экстракции	51
4. Хроматографический метод	53
5. Электрохимические методы	58
6. Методы дистилляции и возгонки	60
7. Метод зонной плавки	62
глава V. РЕАГЕНТЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	63
1. Общие сведения о посуде и реагентах, используемых в техническом анализе	63
2. Приготовление растворов и способы выражения их концентрации	68
3. Общие указания к выполнению анализа	71
4. Правила работы в химической лаборатории	72
глава VI. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА	75
1. Электрогравиметрический анализ	75
2. Полярографический и амперометрический анализ	76
3. Потенциометрический анализ	80
4. Кулонометрический анализ	82
5. Фотометрический анализ	83
6. Люминесцентный анализ	84
7. Атомно-абсорбционная спектроскопия	86
8. Спектральный анализ	87
9. Пламенно-фотометрический метод анализа	88
10. Рентгеновский спектральный анализ	88
11. Рентгеновский фазовый анализ	90
12. Масс-спектральный анализ	91
13. Активационный анализ	92
глава VII. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА	93

Часть вторая

АНАЛИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ, ШЛАКОВ, СПЛАВОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

	100
Глава VIII. АНАЛИЗ РУД	100
1. Анализ железных руд	100
Определение общего содержания железа бихроматометрическим методом (метод Кнопа)	103
Определение общего содержания железа перманганатометрическим методом (метод Циммермана — Рейнгардта)	107
Определение общего содержания железа комплексонометрическим методом	110
2. Анализ марганцевых руд	112
Определение общего содержания марганца персульфатно-феррометрическим методом (метод Кнорре)	113
Определение общего содержания марганца висмутатным методом	116
Определение общего содержания марганца перманганатометрически-пирофосфатным (потенциометрическим) методом	118
3. Фазовый анализ медных руд	119
Разложение медной руды и отделение окисленных соединений меди от сульфидных	121
Определение суммарного содержания окисленных соединений меди иодометрическим методом	122
Определение суммарного содержания сульфидных соединений меди методом внутреннего электролиза	125
4. Анализ полиметаллических руд	127
Разложение навески руды и определение содержания свинца иодометрическим методом	129
Определение содержания железа бихроматометрическим методом	132
Определение содержания меди и цинка полярографическим методом	133
Глава IX. АНАЛИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ	134
1. Определение содержания диоксида кремния гравиметрическим методом	136
2. Определение содержания оксида кальция комплексонометрическим методом	139
Глава X. АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	141
1. Определение содержания углерода в железных сплавах	141
Абсорбционно-газообъемный метод	143
Потенциометрический метод	147
2. Определение содержания серы	150
Определение содержания серы сжиганием навески в атмосфере кислорода с иодометрическим окончанием	152
3. Определение содержания азота	156
Определение содержания азота дистилляционно-титриметрическим (ацидиметрическим) методом	156
4. Определение содержания фосфора	160
Определение содержания фосфора титриметрическим щелочным методом	163
Определение содержания фосфора фотоколориметрическим методом (при содержании фосфора не более 0,5%)	166
5. Определение содержания кремния	170
Определение содержания кремния фотокалориметрическим методом	172
6. Определение содержания марганца	176
Определение содержания марганца персульфатно (-серебряным)-арсенитным методом	178
Определение содержания марганца потенциометрическим (некомпенсационным) методом	183
7. Определение содержания хрома и ванадия	185

Определение содержания ванадия перманганатно-феррометрическим и хрома—персульфатно-(серебряным)-феррометрическим методом	190
8. Определение содержания молибдена	194
Определение содержания молибдена в виде роданидного комплекса фотоколориметрическим методом	197
9. Определение содержания вольфрама	200
Определение содержания вольфрама титриметрическим щелочным методом	203
10. Определение содержания никеля	206
Определение содержания никеля гравиметрическим методом (осаждение реактивом Чугасва — диметилглиоксимом)	209
Определение содержания никеля полярографическим методом	212
11. Определение содержания кобальта	214
Определение содержания кобальта фотоколориметрическим методом с нитрозо-Р-солью	217
Определение содержания никеля и кобальта комплексонометрическим методом после их предварительного хроматографического разделения	219
12. Определение содержания меди	221
Определение содержания меди полярографическим методом	223
13. Определение содержания титана	224
Определение содержания титана фотоколориметрическим методом с хромотроповой кислотой	226
14. Определение содержания алюминия	228
Определение содержания алюминия фотоколориметрическим методом с хромазуролом С после предварительного хроматографического отделения мешающих элементов	229
15. Определение содержания марганца, хрома и никеля спектральным методом	231
Г л а в а X I. АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ	234
1. Анализ бронзы	234
Одновременное определение содержания меди и свинца электрогравиметрическим методом	235
Определение содержания олова гравиметрическим методом осаждением в виде метаоловянной кислоты	239
Определение содержания цинка комплексонометрическим методом	240
2. Анализ томпака	242
Определение содержания цинка после предварительного хроматографического отделения	242
3. Анализ латуни	244
Определение содержания меди иодометрическим методом	244
4. Определение содержания сурьмы в меди и ее сплавах экстракционно-фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым	246
5. Определение содержания железа в сплавах на основе меди (не содержащих олова) фотоколориметрическим методом с 1,10-фенантролином	248
6. Определение содержания марганца в сплавах на основе меди фотоколориметрическим периодатным методом	250
Г л а в а X I I. АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ (ЛЕГКИЕ СПЛАВЫ)	252
1. Определение содержания меди	252
Определение содержания меди фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаминатом натрия	252
2. Определение содержания никеля	254
Определение содержания никеля экстракционно-фотометрическим методом с α -фурилдиоксимом	254
3. Определение содержания магния	256
	279

Определение содержания магния комплексонометрическим методом	257
4. Определение содержания циркония	259
Определение содержания циркония фотоколориметрическим методом с ксиленоловым оранжевым	259
5. Определение содержания хрома	261
Определение содержания хрома фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом	261
6. Определение содержания железа	263
Определение содержания железа фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой после его хроматографического отделения	263
Глава XIII. АНАЛИЗ ТИПОГРАФСКОГО СПЛАВА	264
1. Определение содержания сурьмы	266
2. Определение содержания олова	267
3. Определение содержания свинца	268
Глава XIV. АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ	269
1. Определение содержания висмута в металлических меди или никеле фотоколориметрическим методом с ксиленоловым оранжевым с предварительным хроматографическим отделением	269
2. Определение содержания кобальта в металлическом никеле потенциометрическим методом	271
3. Определение содержания свинца и кадмия в металлическом цинке полярографическим методом	273
4. Определение содержания примесей меди, висмута, сурьмы и мышьяка в металлическом свинце спектральным методом	274
Библиографический список	276