

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт ядерной энергии и промышленности

Кафедра ХИ и Д

Н.А. Бежин, А.А. Выдыш

**М Е Т О Д Ы
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Севастополь
СевГУ
2018

УДК 66.01 + 543.6
ББК 35.10 + 24.46
Б 388

Рецензенты:

С.Б. Гулин – директор ФГБУН «ИМБИ им. А.В. Ковалевского РАН»,
д.б.н., профессор

В.И. Гришковец – профессор кафедры физической и аналитической химии
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», д.х.н., профессор

Бежин Н.А.

Б388 Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / Н.А. Бежин, А.А. Выдыш. – Севастополь: СевГУ, 2018. – 90 с.

Пособие является сборником методик лабораторных работ по дисциплине «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики» для студентов, обучающихся по специальностям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики», и направлено на закрепление лекционного материала и приобретение практических навыков.

УДК 66.01 + 543.6
ББК 35.10 + 24.46

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры «Химическая инженерия и дозиметрия» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», протокол № 13 от 14 мая 2018 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Организация работы и техника безопасности в лаборатории	6
Указания к оформлению и защите лабораторных работ	7
<i>Лабораторная работа № 1. Определение циркония в гидроокиси циркония комплексонометрическим методом</i>	8
<i>Лабораторная работа № 2. Определение рН и щелочности технологических сред потенциометрическим кислотно-основным методом титрования</i>	12
<i>Лабораторная работа № 3. Определение хрома и ванадия в растворе потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием</i>	17
<i>Лабораторная работа № 4. Спектрофотометрическое определение титана в виде пероксидного комплекса</i>	20
<i>Лабораторная работа № 5. Электротермическое атомно-абсорбционное определение натрия и калия в технологических средах</i>	24
<i>Лабораторная работа № 6. Определение лития методом эмиссионной фотометрии пламени</i>	33
<i>Лабораторная работа № 7. Определение концентрационной и термодинамической констант равновесия процесса химического выщелачивания</i>	39
<i>Лабораторная работа № 8. Ионообменное выделение стронция с пламенным атомно-абсорбционным определением</i>	45
<i>Лабораторная работа № 9. Определение общей концентрации электролита</i>	51
<i>Лабораторная работа № 10. Хроматографическое разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} с помощью ионообменных смол</i>	54
<i>Лабораторная работа № 11. Изучение прямой катионообменной экстракции меди при различном расходе щелочи</i>	58
<i>Лабораторная работа № 12. Определение количественных характеристик экстракции кобальта</i>	66
<i>Лабораторная работа № 13. Извлечение стронция из технологических сред экстрагентом на основе краун-эфира</i>	72
<i>Лабораторная работа № 14. Радиометрическое определение эффективности азотнокислого выщелачивания урана</i>	79
<i>Лабораторная работа № 15. Радиометрическое определение эффективности соосаждения Th диоксидом марганца</i>	86
Литература	90

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях производства материалов современной энергетики широко используются физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа, обладающие низким пределом обнаружения, экспрессностью, избирательностью и другими качествами. Нередко приборы используют непосредственно в качестве датчиков соответствующих сигналов. В связи с развитием новых отраслей науки и техники непрерывно возрастает потребность в редких металлах и их разнообразных химических соединениях. В то же самое время низкое содержание редких элементов в исходном сырье и концентратах, близость химических свойств некоторых групп редких элементов, повышенные требования к чистоте готовых продуктов являются причиной сложности их получения, многоступенчатости технологических схем и сравнительно высокой стоимости.

Для осуществления процессов выделения, разделения, предварительной и глубокой очистки редких металлов используются современные технологические приемы, такие, как ионный обмен, экстракция, ректификация, дистилляция и т.п. Для реализации указанных методов в производственных условиях применяется сложное и часто нестандартное оборудование, дорогостоящие материалы и реактивы. Перечисленные характерные особенности технологии материалов современной энергетики предъявляют высокие требования к системе контроля и управления производственными процессами.

Главной функцией инженеров-химиков на производстве является контроль и управление технологическими процессами, поэтому знания, приобретенные при изучении данной дисциплины, имеют большое значение в практической деятельности будущих специалистов.

Инженер-химик принимает решения по регулированию процесса, опираясь на результаты аналитического контроля. Как специалист он должен знать организацию системы контроля и управления на предприятии производства материалов современной энергетики и методы контроля параметров по всей технологической схеме производства.

Лабораторный практикум по дисциплине «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики» предназначен для студентов, обучающихся на специальностях 18.03.01 «Химическая технология» и 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики». Практикум облегчает студентам изучение курса, дает возможность последовательно изучать основные разделы дисциплины.

Лабораторные работы, приведенные в практикуме, непосредственно связаны с основными положениями, излагаемыми в учебниках и лекциях, и способствуют лучшему усвоению материала.

В практикуме приведены все сведения, необходимые для выполнения и оформления работы. Каждая лабораторная работа озаглавлена, сформулирована ее цель, описана лабораторная установка, дан ход выполнения химических экспериментов, примеры расчетов, приведен перечень теоретических вопросов, необходимых для подготовки к работе.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, студент должен ознакомиться с организацией работ и техникой безопасности в лаборатории, а также с указаниями к оформлению и защите лабораторных работ, приведенных в настоящем практикуме.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ

В лаборатории необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с электроприборами, ядовитыми, едкими, легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами. Техника безопасности при выполнении работы в лаборатории должна соблюдаться всеми работающими в лаборатории.

Общие правила работы в лаборатории

1. Приступать к работе можно только с разрешения преподавателя или лаборанта.

2. Каждый студент должен работать на месте, специально отведенном для лабораторной работы.

3. В ходе лабораторной работы студент должен четко следовать инструкциям преподавателя, соблюдать правила техники безопасности.

4. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, порядок, чистоту, не загромождать рабочее место. Работу нужно строить рационально, вести ее точно, быстро, но без спешки.

5. Остатки кислот, щелочей, органических жидкостей нельзя выливать в раковину, их необходимо сливать в специальные емкости (нейтрализаторы). Также нельзя бросать в раковину любые твердые вещества и бумагу.

6. При ожогах крепкими кислотами требуется немедленно обмыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3%-м раствором двууглекислой соды или нашатырного спирта.

7. При ожогах крепкими щелочами кожу надо промыть проточной водой, а затем нейтрализовать 1%-м раствором борной кислоты.

8. Необходимо не путать пробки от емкостей с реактивами во избежание загрязнения последних.

9. Наполнение пипеток ядовитыми или едкими жидкостями нельзя производить ртом во избежание отравлений, следует применять резиновую грушу или шприц с поршнем.

10. Обращаться с приборами, химической посудой и реактивами необходимо аккуратно, строго следуя инструкции. Нельзя оставлять без присмотра действующий прибор, а также включать его без разрешения преподавателя или лаборанта.

11. При возгорании прибора нужно немедленно отключить его от сети и выключить рубильник.

12. При возникновении пожара нужно немедленно убрать из лаборатории все горючие вещества, засыпать огонь песком или накрыть асбестом. Нельзя тушить водой бензол, бензин, эфир.

13. Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами, не держать их вблизи нагревательных приборов.

14. Перед уходом из лаборатории нужно проверить отключение приборов, привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

УКАЗАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ И ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. В отчете студенты должны указать тему, цель, средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы, описание лабораторной установки и ход выполнения работы. В ходе выполнения работы должны быть приведены все формулы и расчеты, необходимые для выполнения работы.

2. В конце работы должен быть сделан вывод о цели проведения работы.

3. При сдаче лабораторной работы студенты должны знать пройденный лекционный материал.

4. Студенты, пропустившие и не отработавшие лабораторное занятие, к зачету (экзамену) не допускаются.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

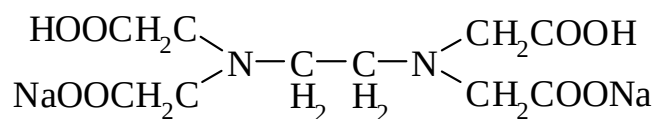
Тема: Определение циркония в гидроокиси циркония комплексно-метрическим методом.

Цель: освоить практическое выполнение комплексонометрического метода титрования для определения циркония в гидроокиси циркония с использованием ксиленолового оранжевого (по методике, применяемой в производстве).

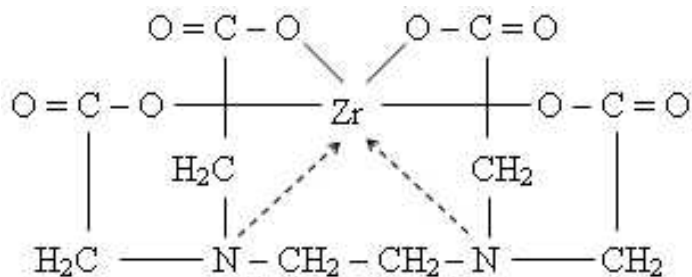
Пояснения (теория, основные характеристики)

Комплексонометрическое титрование основано на образовании комплексных соединений металлоионов с неорганическими и органическими лигандами. В комплексонометрии используют реагенты, называемые комплексоном.

Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот, среди которых наибольшее значение имеют ЭДТУ – этилендиаминотетрауксусная кислота (комплексон II) и ЭДТА – двузамещенная натриевая соль этой кислоты под названием комплексон III или трилон Б. Структурная формула ЭДТА имеет вид:

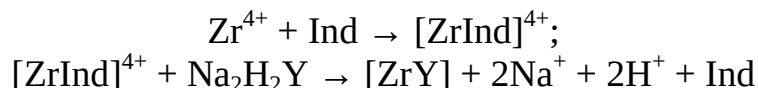


Это соединение содержит наряду с карбоксильными группами – COOH и аминный азот ($N\equiv$), поэтому является одновременно кислотой, способной давать соли с различными катионами, и комплексообразующим веществом. В комплексах ЭДТА часть связей носит ионный характер, часть донорно-акцепторный. С катионами циркония в солянокислой среде ЭДТА образует устойчивое комплексное соединение в соотношении 1:1:



Для титриметрического определения циркония к испытуемому раствору прибавляют в качестве индикатора какое-либо органическое соединение (арсеназо, эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый, метилти-

моловый синий или другие металлохромные индикаторы), образующие с цирконием интенсивно окрашенное комплексное соединение, но менее прочное, чем комплекс циркония с трилоном Б. Поэтому после того, как весь цирконий свяжется с трилоном, произойдет изменение окраски вследствие разрушения окрашенного комплекса циркония с индикатором и появления в растворе свободного индикатора:



В присутствии ксиленолового оранжевого определение проводят в среде 2 н. соляной кислоты ($\text{pH} < 1$). В конечной точке титрования наблюдается переход малиново-красной окраски в желтую.

Метод применим при анализе самых разнообразных материалов: руд, концентратов, полупродуктов обогащения, сплавов, содержащих более 0,2 % циркония.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- аналитические весы;
- кислота азотная, конц.;
- гидроксид циркония;
- ксиленоловый оранжевый, 0,5 % водно-спиртовой раствор;
- трилон Б, 0,1 н. раствор;
- бюретка на 25 мл;
- стакан на 250 – 300 мл;
- мерные колбы на 100 мл;
- конические колбы, вместимостью 250 мл;
- пипетка мерная на 25 мл;
- цилиндры вместимостью 20 – 50 мл.

Порядок выполнения работы

I. Титрование

1. Навеску гидроксида циркония, массой от 0,5 до 1 г помещают в стакан вместимостью 250 – 300 мл, добавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты, растворяют при перемешивании на плитке, охлаждают.

2. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают.

3. Из колбы отбирают мерной пипеткой аликвотную часть раствора (10 мл), помещают в коническую колбу для титрования вместимостью

250 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды. В раствор добавляют 2 – 3 капли ксиленолового оранжевого и титруют трилоном Б до перехода малиново-красной окраски индикатора в желтую. Титрование повторяют не менее трех раз.

II. Вычисление результатов анализа

1. Расчет $T_{тр.Б/Zr}$:

$$\begin{aligned} M_{тр.Б} &= 256 \text{ г/моль}; M_{eq \text{ тр.Б}} = 128 \text{ г/моль-экв}; \\ 0,1 \text{ н раствор тр. Б} &- 0,1 M_{eq \text{ тр.Б}} = 0,1 \cdot 128 = 12,8 \text{ г} \\ 12,8 \text{ г} &\text{ содержатся в } 1000 \text{ мл раствора} \\ 0,0128 \text{ г} &\text{ содержатся в } 1 \text{ мл раствора} \\ \text{тр.Б} + \text{Zr} &\rightarrow [\text{тр.Б Zr}] \\ 256 \text{ г} \quad 91,22 \text{ г} \end{aligned}$$

Тогда, составляют пропорцию для вычисления титра:

$$\begin{aligned} 256 \text{ г тр.Б} &\text{ взаимодействуют с } 91,22 \text{ г Zr} \\ 0,0128 \text{ г тр.Б} &\text{ взаимодействуют с } x \text{ г Zr} \\ T_{тр.Б/Zr} = x &= \frac{0,0128 \cdot 91,22}{256} = 0,005 \text{ г/мл.} \end{aligned} \quad (1.1)$$

2. Содержание циркония X % рассчитывают по формуле

$$X \% = \frac{V_{тр.Б} \cdot T_{тр.Б/Zr} \cdot V_{\kappa}}{V_{пр} \cdot m_{навески}} \cdot 100\%, \quad (1.2)$$

где $V_{тр.Б}$ – количество трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

$T_{тр.Б/Zr}$ – титр трилона Б по цирконию, г/мл;

$V_{пр}$ – аликвотная часть раствора, мл;

$m_{навески}$ – масса навески гидроокиси циркония, г.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды титрования.
2. Какой параметр измеряется в титриметрическом методе? Какая масса вещества доступна для определения в титриметрическом методе?
3. Назовите особенности титриметрического метода.
4. Назовите достоинства и недостатки титриметрического метода.
5. Назовите области применения титриметрического метода в производстве материалов современной энергетики.
6. В чем заключается сущность комплексонометрического титрования?
7. Что представляют собой комплексоны?

8. Какие индикаторы применяют в комплексонометрическом титровании? В чем заключается принцип действия металлохромных индикаторов?
9. Какую структуру имеет ЭДТА, комплекс ЭДТА с цирконием?
10. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

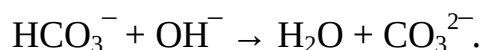
Тема: Определение pH и щёлочности технологических сред потенциометрическим кислотно-основным методом титрования.

Цель: научиться определять pH и щёлочность технологических сред путем потенциометрического кислотно-основного метода титрования.

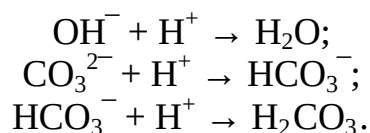
Пояснения (теория, основные характеристики)

Под общей щёлочностью раствора понимают, сумму содержащихся в нем анионов: HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- .

Основным компонентом щёлочности при $\text{pH} < 8,3$ являются анионы HCO_3^- , при $\text{pH} > 8,3$ компонентами общей щёлочности могут быть, в зависимости от pH, анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- . Наличие всех трёх компонентов одновременно невозможно, поскольку протекает реакция кислотно-основного взаимодействия:



Метод определения общей щёлочности раствора и его компонентов основан на потенциометрическом титровании анализируемого раствора 0,1 М стандартным раствором HNO_3 с индикаторным, стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с регистрацией всех возможных скачков pH на кривой титрования. При этом могут происходить следующие реакции:



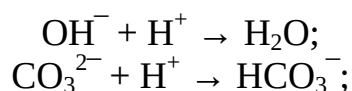
В зависимости от компонентов щёлочности возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования один скачок:
 - а) начальное значение $\text{pH} > 8,3$ – компонентами щёлочности являются ионы OH^- ;
 - б) начальное значение $\text{pH} < 8,3$ – компонентами щёлочности являются ионы HCO_3^- .
2. На кривой титрования два скачка:
 - а) $V_1 = V_2$ – компонентами щёлочности являются ионы CO_3^{2-} , титруемые ступенчато. Для расчёта карбонатной щёлочности используют объём:

$$V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2. \quad (2.1)$$

- б) $V_1 > V_2$ – компонентами щёлочности являются OH^- и CO_3^{2-} .

Первый скачок (V_1) соответствует реакциям:



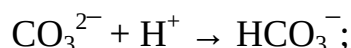
второй скачок (V_2):



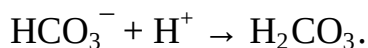
Для расчёта карбонатной щёлочности используют объём $2V_2$, щёлочности, обусловленной содержанием ионов OH^- – объём $(V_1 - V_2)$.

в) $V_1 < V_2$ – компонентами щёлочности являются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Первый скачок (V_1) соответствует реакции:



второй скачок (V_2):



Для расчёта щёлочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объём $2V_1$ гидрокарбонатной – $(V_2 - V_1)$. Общую щёлочность воды рассчитывают с учётом $(V_2 + V_1)$.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- иономер лабораторный И-160МИ;
- термометр;
- мерная колба на 100 мл;
- дистиллированная вода;
- стандартный раствор HNO_3 , 0,1 М;
- стандартный раствор NaOH , 0,1 М;
- исследуемый технологический раствор.

Описание лабораторной установки

Для определения рН используется иономер лабораторный И-160МИ, представленный на рис. 2.1. Он предназначен для измерений показателя активности ионов водорода (рН) и других одновалентных и двухвалентных анионов и катионов (рХ), а также массовой, молярной концентрации и массовой доли ионов (сХ), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы и температуры водных растворов.



Рис. 2.1. Лабораторный иономер И-160МИ

Порядок выполнения работы

I. Определение pH

1. Пробу исследуемого технологического раствора (50 мл) помещают в ячейку для потенциометрического титрования и тщательно перемешивают с помощью магнитной мешалки.

2. Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, затем анализируемым раствором и погружают в анализируемую пробу. Одновременно с электродами в пробу погружают термометр для определения температуры во время измерения.

3. Измерения проводят по шкале pH и повторяют до получения трёх сходящихся результатов (различающихся не более чем на 0,1 pH).

4. По результатам определения рассчитывают концентрацию водородных и гидроксильных ионов (в моль/л):

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad (2.2)$$

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}, \quad (2.3)$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{C_{\text{H}^+}}. \quad (2.4)$$

где K_w – константа автопротолиза воды, равная 10^{-14} .

II. Определение щелочности

1. Пробу исследуемого технологического раствора (50 мл) для определения щёлочности помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

2. В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают мешалку и титруют 0,1 М стандартным раствором HNO_3 или NaOH (в зависимости от pH). Проводят два титрования:

- I титрование – ориентировочное: добавляют титрант порциями по 1 мл;
- II титрование – точное: добавляют титрант вблизи точек «скачка титрования» по 0,1 мл.

После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH (в табл. 2.1).

По достижении первого скачка pH титрование продолжают до получения второго скачка и затем до незначительного изменения pH.

Таблица 2.1

Результаты измерения pH

I титрование					II титрование				
V, мл	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$	V, мл	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$

3. По данным титрования строят кривые титрования в координатах $\text{pH} = f(V)$ и $\Delta \text{pH}/\Delta V = f(V)$.

По кривым находят точки эквивалентности и определяют объёмы титранта, израсходованного на титрование по первому скачку pH (V_1) и по второму скачку pH (V_2).

4. Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе (качественном и количественном) компонентов щёлочности анализируемой воды.

Щёлочность технологической среды рассчитывают по формуле:

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HNO}_3} \cdot C_{\text{HNO}_3}}{10} \text{ моль/л.} \quad (2.5)$$

5. По полученным результатам делают выводы.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны электрохимические методы анализа?

2. По каким признакам классифицируют электрохимические процессы? Назовите и охарактеризуйте две группы электрохимических методов.
3. На чем основан потенциометрический метод?
4. Какие приборы применяются в потенциометрии?
5. Назовите виды потенциометрии.
6. Какая характеристика и как измеряется в прямой потенциометрии, потенциометрическом титровании?
7. Какие методы определения используются в прямой потенциометрии?
8. Какова точность, чувствительность прямой потенциометрии, потенциометрического титрования?
9. Назовите и опишите графические способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
10. Назовите виды электродов по назначению, по принципу действия. Опишите их свойства.
11. Что такое интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, предел определения потенциалопределяющего иона, коэффициент селективности, время отклика ИСЭ.
12. Назовите области применения потенциометрии.
13. Опишите принцип работы иономера И-160МИ.
14. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.
15. Что понимают под общей щелочностью раствора?
16. Какие компоненты щелочности являются основными при $pH > 8,3$ и $pH < 8,3$.
17. В чем сущность метода определения общей щелочности?
18. Как определить компоненты щелочности, если на кривой титрования один скачок, два скачка?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Тема: Определение хрома и ванадия в растворе потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием.

Цель: научить студентов определять элементы потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием при совместном присутствии.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Потенциометрическое титрование хрома и ванадия применяют при анализе сплавов, минералов, руд и прочих технически важных материалов. После разложения пробы определяемые компоненты, как правило, переходят в раствор в степенях окисления: Cr (III), V (V) и частично V (IV). Определение основано на титровании стандартным раствором соли Мора после перевода определяемых элементов в высшую степень окисления.

Несмотря на достаточное различие стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс-систем, дифференцированное титрование ионов Cr (VI) и V (V) неосуществимо из-за необратимости редокс-пар, к которым принадлежат определяемые компоненты. Поэтому в одной аликвоте раствора определяют суммарное содержание элементов, затем в том же растворе или в новой порции – V (V), полученный в условиях, обеспечивающих существование марганца и хрома в низших степенях окисления.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- иономер лабораторный И-160МИ;
- соль Мора, стандартный 0,02 М раствор;
- азотная кислота, 2 М раствор;
- фосфорная кислота, конц.;
- нитрат серебра, 1 % раствор;
- персульфат аммония, 10 % свежеприготовленный раствор;
- перманганат калия, 0,1 М раствор;
- нитрит натрия, 0,5 % раствор;
- соединительный мостик с насыщенным раствором нитрата калия;
- испытуемый раствор, содержащий хром и ванадий.

Порядок выполнения работы

I. Подготовка исследуемого раствора

1. Получают испытуемый раствор, содержащий хром и ванадий.
2. Аликвоту испытуемого раствора переливают в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют 20 мл раствора HNO_3 , 5 мл раствора H_3PO_4 , 2 мл раствора AgNO_3 и 10 мл раствора персульфата аммония. Стакан накрывают часовым стеклом и смесь нагревают до полного разрушения избытка персульфата аммония (до прекращения выделения пузырьков газа на поверхности раствора). Нагревание продолжают еще в течение 5 мин, снимают часовое стекло и осторожно обмывают его дистиллированной водой, собирая ее в стакан. Раствор охлаждают до комнатной температуры (под струей воды или в холодной водяной бане).

II. Ориентировочное потенциометрическое титрование

1. Проводят ориентировочное потенциометрическое титрование стандартным раствором соли Мора для нахождения области конечной точки титрования, соответствующей суммарному содержанию двух определяемых компонентов.
2. По окончании титрования в том же стакане окисляют V (IV) и избыток Fe(II), прибавляя по каплям раствор перманганата калия до ярко-красного окрашивания при энергичном перемешивании раствора.
3. Через 3 – 5 мин избыток перманганата калия восстанавливают раствором NaNO_2 , прибавляя последний по каплям при перемешивании до полного обесцвечивания раствора (избегать добавления избытка нитрита натрия).
4. Выполняют ориентировочное потенциометрическое титрование ванадия стандартным раствором соли Мора.

III. Точное потенциометрическое титрование

1. Далее выполняют точное потенциометрическое титрование смеси компонентов, используя новую порцию испытуемого раствора и выполняя все необходимые операции (см. выше пункты 2 и 3). В области конечной точки титрования титрант прибавляют по две капли. Объем стандартного раствора соли Мора (V_1), затраченного на титрование, соответствует суммарному содержанию хрома и ванадия.
2. После окисления ванадия перманганатом калия (см. выше пункты 4 – 6) выполняют точное титрование ванадия, приливая титрант также порциями по две капли в области конечной точки титрования. Объем раствора

титранта соответствует количеству ванадия (V_2). Разность объемов $V_1 - V_2$ соответствует содержанию хрома.

Вычисляют содержание компонентов в мг.

3. По полученным результатам делают выводы.

Примечания. Во избежание диффузии хлорид-ионов из электрода сравнения в титруемый раствор используют соединительный мостик, заполненный либо раствором нитрата, либо сульфата калия.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны электрохимические методы анализа?
2. По каким признакам классифицируют электрохимические процессы? Назовите и охарактеризуйте две группы электрохимических методов.
3. На чем основан потенциометрический метод?
4. Какие приборы применяются в потенциометрии?
5. Назовите виды потенциометрии.
6. Какая характеристика и как измеряется в прямой потенциометрии, потенциометрическом титровании?
7. Какие методы определения используются в прямой потенциометрии?
8. Какова точность, чувствительность прямой потенциометрии, потенциометрического титрования?
9. Назовите и опишите графические способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
10. Назовите виды электродов по назначению, по принципу действия. Опишите их свойства.
11. Что такое интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, предел определения потенциалопределяющего иона, коэффициент селективности, время отклика ИСЭ.
12. Назовите области применения потенциометрии.
13. Опишите принцип работы иономера И-160МИ.
14. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Тема: Спектрофотометрическое определение титана в виде пероксидного комплекса.

Цель: научиться спектрофотометрически определять титан в виде пероксидного комплекса; ознакомиться с работой на спектрофотометре.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Титан (IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде желтый комплекс состава $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$. Устойчивость комплекса невелика ($\beta_1 = 10^4$), поэтому для полноты его образования требуется значительный избыток пероксида водорода. Наиболее подходящей средой для реакции титана с пероксидом водорода являются сернокислые растворы (0,5 – 1 М H_2SO_4).

Пероксидная методика обладает малой чувствительностью ($\epsilon_{\text{max}} = 7 \cdot 10^2$ при $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм), но широко используется в практике молекулярного абсорбционного анализа. Ее с успехом применяют для определения титана в сталях, чугунах, тантале, жаропрочных сплавах, ильменитовых концентратах, железных рудах и т.д.

Мешают определению титана фосфаты, фториды, оксалаты и цитраты, связывающие его в комплексы, а также ионы металлов, обладающие собственной окраской или образующие пероксидные комплексы (V, Mo, U, Nb, Cr).

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- спектрофотометр СФ-2000;
- аналитические весы;
- мерные колбы на 50 мл;
- мерные пипетки на 1, 2, 5, 10 и 20 мл;
- титан треххлористый;
- стандартный раствор титана (IV), 50 мг/мл;
- пероксид водорода, 3 % раствор;
- азотная кислота, 10 % раствор;
- дистиллированная вода.

Описание лабораторной установки

Спектрофотометр СФ-2000 (рис. 4.1) предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твер-

дых прозрачных образцов. Это однолучевой спектрофотометр, позволяющий проводить измерения коэффициента пропускания и оптической плотности в спектральном диапазоне 190 – 1100 нм.



Рис. 4.1. Спектрофотометр СФ-2000

Оптическая система прибора состоит из двух каналов «У» и «В». Свет от источника ультрафиолетового излучения, попадая на объектив, направляется им на образец и проецируется на входную щель канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решетку, после чего свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника.

Аналогично свет от источника видимого излучения, попадая на объектив, направляется на образец, проецируется на входную щель канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок направляется на дифракционную решетку, после чего свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника.

Спектрофотометр выполнен в виде единого блока, в состав которого входят:

- осветитель с двумя источниками излучения;
- автоматизированное кюветное отделение;
- полихроматор с двумя многоэлементными приёмниками и двумя дифракционными решетками;
- электронные блоки и модули, обеспечивающие функционирование прибора.

Элементы оптической системы закрыты светонепроницаемым кожухом, который закреплён винтами на основании.

Порядок выполнения работы

I. Приготовление и анализ градуировочных растворов:

1. Готовят рабочий раствор титана с концентрацией 5 мг/мл, для чего 5 мл стандартного раствора титана с концентрацией 50 мг/мл переносят в колбу на 50 мл и доводят до метки водой.

2. В пять мерных колб вместимостью 50 мл вводят 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 мл соответственно рабочего раствора титана с концентрацией 5 мг/мл, 20 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора азотной кислоты, 3 мл раствора пероксида водорода. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до метки. Получают градуировочные растворы с концентрацией титана 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 мг/мл.

3. Растворы фотометрируют относительно воды на спектрофотометре СФ-2000 следующим образом:

- включают прибор, установив тумблер «Сеть» в положение «1» (загорается светодиод, расположенный на передней панели прибора, включается вентилятор, расположенный на боковой стенке кожуха прибора, и происходит установка перемещения кювет в начальное положение);

- включают компьютер и запускают программу «Концентрация»;

- проверяют связь с прибором, нажатием кнопки «Подключить», включится лампа ультрафиолетового канала для диапазона 190–395 нм, лампа видимого канала для диапазона 395–1100 нм (лампы должны прогреться не менее 30 минут);

- градуировочные растворы фотометрируют относительно воды на нужной длине волны (410 нм);

- строят градуировочный график.

II. Приготовление и анализ анализируемых растворов:

1. Студенты делятся на 5 групп, каждая группа отбирает навеску титана треххлористого:

- 1-я группа – 0,015 г;

- 2-я группа – 0,02 г;

- 3-я группа – 0,025 г;

- 4-я группа – 0,03 г;

- 5-я группа – 0,035 г.

2. Отобранную навеску помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора азотной кислоты, 3 мл раствора пероксида водорода. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до метки.

3. Затем полученный анализируемый раствор фотометрируют относительно воды аналогично пункту 1.3. Содержание титана находят по градуировочному графику.

4. По полученным результатам делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое спектроскопические методы, спектр, спектрограф, спектрометр, спектрофотометр?

2. Какие участки выделяют в спектре в зависимости от длины волны?

3. Назовите виды спектроскопии по типу оптических явлений, по диапазону энергии электромагнитного излучения, по изучаемым объектам (частицам) веществ.

4. На чем основаны атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгеновская, электронная, молекулярная абсорбционная, магнитная резонансная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, нефелометрия и турбидиметрия, люминесцентный анализ (флуориметрия).

5. Назовите и опишите основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии (источники атомизации и возбуждения, диспергирующие элементы, устройства регистрация спектров).

6. Опишите качественный и количественный анализ в эмиссионной спектроскопии.

7. Назовите и опишите основные узлы приборов для атомно-абсорбционной спектроскопии (источники излучения, атомизаторы, монохроматизаторы, приемники света)

8. Опишите количественный анализ в атомно-абсорбционной спектроскопии.

9. Назовите законы Бугерта-Ламберта-Бера, аддитивности.

10. Назовите и опишите основные узлы приборов для молекулярной абсорбционной спектроскопии (источники излучения, устройства монохроматизации, приемники излучения).

11. Опишите качественный и количественный анализ в молекулярной абсорбционной спектроскопии.

12. Опишите устройство и принцип работы спектрофотометра СФ-2000.

13. Опишите устройство и принцип работы атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.

14. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

15. Опишите пероксидную методику определения титана.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

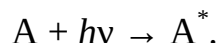
Тема: Электротермическое атомно-абсорбционное определение натрия и калия в технологических средах.

Цель: научиться определять концентрации элементов в технологических средах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием электротермического атомизатора.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении невозбужденными атомами излучения от внешнего источника.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ предложен Уолшем в 1955 г. При поглощении кванта света $h\nu$ свободный атом переходит в возбужденное состояние:



Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т.е. резонансный переход. Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами, и интенсивность излучения будет уменьшаться. В этом состоит принцип метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Аналитический сигнал связан с числом невозбужденных атомов. Метод ААС является универсальным методом элементного анализа, но здесь измеряется аналитический сигнал только на одной длине волны, поэтому для определения каждого элемента необходим свой источник излучения, т.е. метод является «одно-элементным».

Приборы для ААС включают следующие блоки: источник излучения, атомизатор, монохроматор, приемник излучения.

Источником излучения обычно является лампа с полым катодом (рис. 5.1), содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготовлен в виде металлического стаканчика, на котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком.

Атомизаторы. Анализируемое вещество подается в виде раствора в пламя горелки, где при температуре 2000 – 3000 °С происходит испарение растворителя и атомизация пробы. Горелки (рис. 5.2) имеют специальную

конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5 – 10 см).

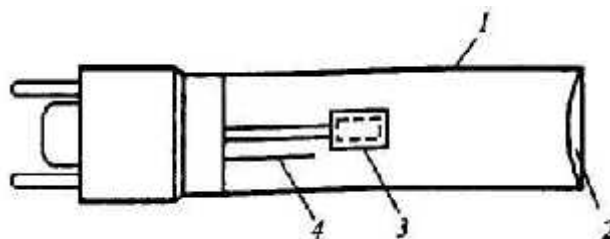


Рис. 5.1. Лампа с полым катодом:
1 – корпус; 2 – оптическое окошко; 3 – катод; 4 – анод

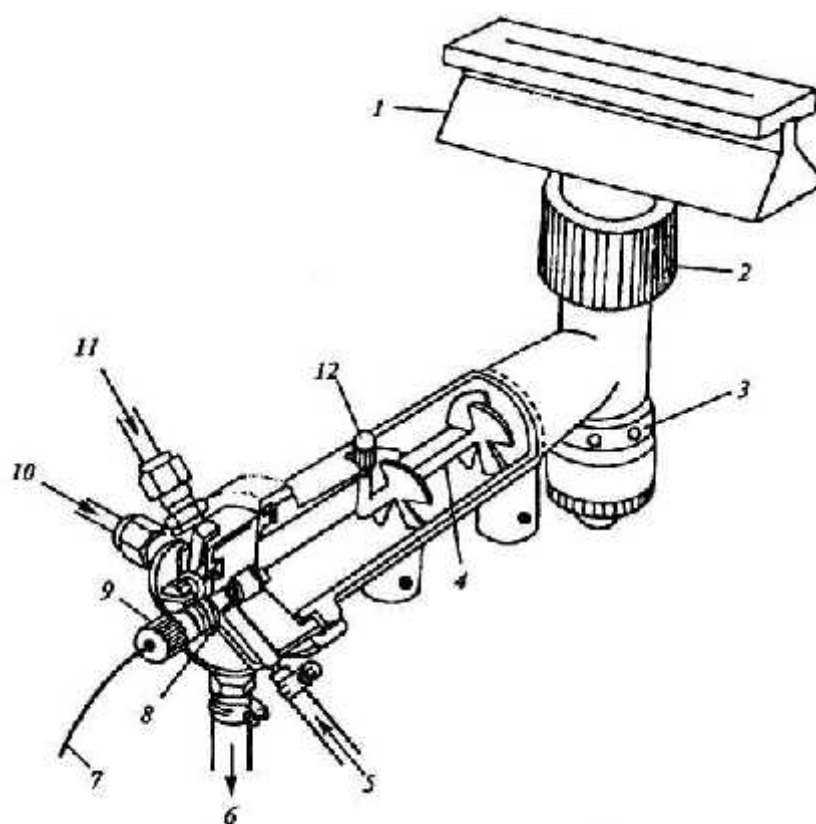


Рис. 5.2. Горелка камерного типа со щелевой насадкой:
1 – насадка горелки; 2 – запорное кольцо насадки горелки; 3 – отверстие
Для уравнивания давления; 4 – крыльчатка; 5 – окислитель – распыляющий газ;
6 – сток; 7 – капилляр для ввода пробы; 8 – распылитель; 9 – регулировка
распылителя; 10 – топливо; 11 – дополнительный окислитель;
12 – стопорный винт крыльчатки.

Широкое распространение получили не пламенные *электротермические атомизаторы*. Наиболее известна графитовая кювета Львова (рис. 5.3), которая представляет собой небольшую трубку, нагреваемую

электрическим током большой силы. Проба в виде раствора или порошка вносится в отверстие трубки и мгновенно испаряется. Электротермический атомизатор позволяет применять пробы меньшего объема, повысить точность определения и снизить предел обнаружения более, чем на 2 – 3 порядка.

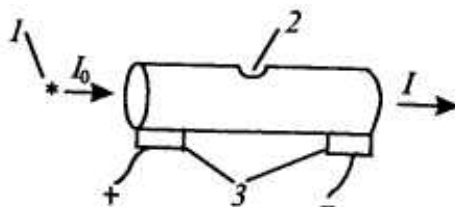


Рис. 5.3. Схема электротермического атомизатора для атомно-абсорбционной спектроскопии (кювета Львова): 1 – источник излучения; 2 – отверстие для ввода пробы; 3 – электрические контакты

В качестве *монокроматизаторов* применяют призмы или дифракционные решетки. В качестве *приемников света* используют фотоэлементы или фотоумножители. Фотоэлектрическая регистрация сигнала используется во всех вариантах ААС, независимо от способа атомизации.

В ААС практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

Спектральные линии натрия и калия достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров или монокроматоров. При определении натрия используют наиболее чувствительную линию 589,0 нм, при определении калия – 766,5 нм.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ с электротермическим атомизатором Графит-5М.02, укомплектованный устройством для коррекции неселективного поглощения (фона);
- спектральные лампы с полым катодом на элементы натрия и калия;
- аналитические лабораторные весы;
- аргон газообразный технический в баллоне с редуктором;
- дистиллированная вода;
- межгосударственные стандартные образцы состава раствора ионов натрия и калия;
- мерные колбы на 50, 100 мл;
- пипетки на 0,1; 1; 2, 5 мл;

- азотная кислота, 0,2 % раствор;
- исследуемый раствор.

Описание лабораторной установки

Атомно-адсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ с электротермическим и пламенным вариантами атомизации (рис. 5.4) предназначен для определения массовой концентрации элементов:

- электротермическим атомно-адсорбционным методом;
- пламенным атомно-адсорбционным методом;
- методом эмиссионной фотометрии пламени.



Рис. 5.4. Атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ

Определение массовой концентрации элементов электротермическим атомно-адсорбционным методом основанно на электротермическом образовании атомного пара определяемого элемента в графитовой печи и поглощении им резонансного излучения. Пламенным атомно-адсорбционным методом – на образовании атомного пара элемента в высокотемпературном пламени «ацетилен – воздух» (2300 °С) или «ацетилен – закись азота» (2950 °С) и поглощении им резонансного излучения. Методом эмиссионной фотометрии пламени – на образовании атомного пара элемента в высокотемпературном пламени «ацетилен – воздух» (2300 °С) или «ацетилен – закись азота» (2950 °С) и испускании им резонансного излучения.

Расчет массовой концентрации определяемого элемента производится с использованием программного обеспечения Сатурн-4 ЭПАВ по графику зависимости атомного поглощения или испускания от массовой концентрации, который строится по методу градуировочного графика. При определении концентраций по методу градуировочного графика в программе предусмотрена возможность использования зависимости оптической плотности от концентрации двух видов:

$$A = k \cdot c \quad (5.1)$$

или

$$A = b + k \cdot c, \quad (5.2)$$

где A – значение параметра сигнала (амплитуда пика, площадь или среднее однократное значение сигнала);

b и k – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов,
 c – концентрация градуировочных растворов.

Градуировочная зависимость $A = b + k \cdot c$ позволяет контролировать качество учитывания нулевого раствора. Чем меньше свободный коэффициент зависимости, тем точнее учитывается содержание стронция в нулевом растворе.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление градуировочных растворов натрия

1. Приготовление рабочего раствора натрия массовой концентрацией 50 мг/л.

Пипеткой отбирают 5 мл раствора стандартного образца состава раствора иона натрия и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 л полученного раствора содержится 50 мг натрия.

2. Приготовление рабочего раствора натрия массовой концентрацией 0,5 мг/л.

Из рабочего раствора натрия с массовой концентрацией 50 мг/л пипеткой отбирают 1 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки азотной кислотой с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученного раствора содержится 0,5 мг натрия.

3. Приготовление градуировочных растворов натрия с массовой концентрацией 0,01; 0,02; 0,04 мг/л.

В мерные колбы вместимостью 100 мл приливают 2, 4, 8 мл рабочего раствора натрия с массовой концентрацией 0,5 мг/л, доводят до метки

азотной кислотой с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученных растворов содержится 0,01; 0,02; 0,04 мг натрия.

II. Приготовление градуировочных растворов калия

1. Приготовление рабочего раствора калия массовой концентрацией 50 мг/л.

Пипеткой отбирают 5 мл раствора стандартного образца состава раствора иона калия и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 л полученного раствора содержится 50 мг калия.

2. Приготовление рабочего раствора калия массовой концентрацией 0,5 мг/л.

Из рабочего раствора калия с массовой концентрацией 50 мг/л пипеткой отбирают 1 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки азотной кислотой с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученного раствора содержится 0,5 мг калия.

3. Приготовление градуировочных растворов калия с массовой концентрацией 0,01; 0,02; 0,04 мг/л.

В мерные колбы вместимостью 100 мл приливают 2, 4, 8 мл рабочего раствора калия с массовой концентрацией 0,5 мг/л, доводят до метки азотной кислотой с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученных растворов содержится 0,01; 0,02; 0,04 мг калия.

III. Измерение концентрации исследуемого раствора на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ

1. Студенты получают исследуемый раствор у лаборанта.

2. Настраивают комплекс Сатурн-4 ЭПАВ для работы, для чего задают и отрабатывают параметры работы блока оптического для определяемого элемента (Na, K) согласно табл. 5.1.

3. Настраивают условия температурного режима работы электротермического атомизатора для определяемого элемента (Na, K) согласно табл. 5.2.

4. Для определения массовой концентрации определяемого элемента (Na, K) в пробе комплекс программируют для работы по методу градуировочного графика. В экранной форме «Измерение» устанавливают следующие режимы работы:

- определяемый элемент – Na (K);
- метод измерения – абсорбционный;
- тип атомизатора – ЭТА;
- режим дозирования – автомат;

- измеряемая величина – концентрация;
- измеряемый параметр сигнала – амплитуда пика;
- компенсация ноля, с – 0;
- задержка начала измерения, с – 0;
- время измерения, с – 5;
- постоянная сглаживания – 15;
- постоянная фильтра – 8;
- единицы измерения – мкг/дм³;
- метод градуировки – градуировочных растворов.

Таблица 5.1

Режимы работы блока оптического Сатурн-4 ЭПАВ

Параметр	Определяемый элемент	
	Na	K
Источник линейчатого спектра ЛПК	ЛТ	ЛТ
Источник сплошного спектра ЛНС	КГМ	КГМ
Ток, мА*	15	15
Коэффициенты усиления рабочего канала, А*	15	15
Коэффициенты усиления сравнительного канала, А ₂ *	15	15
Рабочая длина волны, нм	589,0	766,5
Номер рабочей дифракционной решетки, 1/2	1	1
Ширина щели монохроматора, мм*	1	0,5

*Параметры, отмеченные звездочкой, указаны ориентировочно и выбираются индивидуально для каждого прибора.

Таблица 5.2

Параметры температурного режима электротермического атомизатора

Температура, °С	Стадия	Вид нагрева	Время нагрева, с	Газ, дм ³ /ч
80*	Сушка	Быстрый	15	20
100*	Сушка	Пропорциональный	25	20
1000	Озоление	Пропорциональный	10	20
1000	Озоление	Быстрый	3	0
2600*	Атомизация	Быстрый	5	0
40	Охлаждение	Быстрый	5	30

*Параметры, отмеченные звездочкой, указаны ориентировочно и выбираются индивидуально для каждой графитовой печи и различных типов приборов.

5. Пробу вводят с помощью автомата подачи проб в графитовую печь атомизатора. Нагревание пробы проводится в потоке инертного газа (аргона) по программе, включающей высушивание, озоление, атомизацию и отжиг печи. Измерение атомного поглощения элемента (Na, K) в каждой пробе проводят не менее трех раз.

6. Измерения выполняют в следующей последовательности:

- проводят отжиг графитовой печи (в случае ее загрязнения содержанием определяемого элемента (Na, K), выходящим за верхнюю границу диапазона измерений, отжиг проводят до тех пор, пока сигнал по оптической плотности не будет превышать 0,01 Б);

- измеряют оптическую плотность нулевого раствора (азотной кислотой с массовой долей 0,2 %) по определяемому элементу (Na, K);

- для получения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного поглощения каждого градуировочного раствора определяемого элемента (Na, K) в порядке возрастания концентраций;

- измеряют массовую концентрацию определяемого элемента (Na, K) в исследуемом растворе.

7. По полученным результатам заполняют табл. 5.3 и делают выводы.

Таблица 5.3

Результаты измерений

№ группы	Определяемый металл	Градуировочные растворы			Анализируемый раствор
		C_1 , мкг/мл	C_2 , мкг/мл	C_3 , мкг/мл	C_x , мкг/мл
1	Na				
	K				
2	Na				
	K				
3	Na				
	K				
4	Na				
	K				
5	Na				
	K				

Контрольные вопросы

1. Что такое спектроскопические методы, спектр, спектрограф, спектрометр, спектрофотометр?

2. Какие участки выделяют в спектре в зависимости от длины волны?

3. Назовите виды спектроскопии по типу оптических явлений, по диапазону энергии электромагнитного излучения, по изучаемым объектам (частицам) веществ

4. На чем основаны атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгеновская, электронная, молекулярная абсорбционная, магнитная резонансная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, нефелометрия и турбидиметрия, люминесцентный анализ (флуориметрия).

5. Назовите и опишите основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии (источники атомизации и возбуждения, диспергирующие элементы, устройства регистрация спектров).

6. Опишите качественный и количественный анализ в эмиссионной спектроскопии.

7. Назовите и опишите основные узлы приборов для атомно-абсорбционной спектроскопии (источники излучения, атомизаторы, монохроматизаторы, приемники света)

8. Опишите количественный анализ в атомно-абсорбционной спектроскопии.

9. Назовите законы Бугерта-Ламберта-Бера, аддитивности.

10. Назовите и опишите основные узлы приборов для молекулярной абсорбционной спектроскопии (источники излучения, устройства монохроматизации, приемники излучения).

11. Опишите качественный и количественный анализ в молекулярной абсорбционной спектроскопии.

12. Опишите устройство и принцип работы спектрофотометра СФ-2000.

13. Опишите устройство и принцип работы атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.

14. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

Тема: Определение лития методом эмиссионной фотометрии пламени.

Цель: научиться отделять от примесей и определять необходимый элемент методом эмиссионной фотометрии пламени.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.

Во всех вариантах метода пробу вносят в источник возбуждения, в котором создается высокая температура. При этом последовательно происходят процессы испарения пробы, атомизации первоначальных продуктов испарения, возбуждения образовавшихся атомов, испускания света возбужденными атомами и регистрация излучения. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют с эталонными спектрами разных элементов. Для количественного анализа измеряют интенсивность спектральных линий.

Все приборы для спектрального анализа имеют следующие основные узлы: источник возбуждения (атомизации), диспергирующее устройство, блок регистрации излучения. Кроме основных узлов в спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения направления хода лучей и т.д. Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения и по способу регистрации спектра.

Атомизация и возбуждение происходят в атомизаторе одновременно. В качестве источников возбуждения применяют пламя, электрическую дугу, искру и самый современный источник возбуждения – индуктивно-связанную плазму (ИСП, ISP).

Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности и разрешающую способность. В качестве диспергирующего элемента используют *призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства*.

Для *регистрации спектров* используют следующие способы: визуальный, фотографический и фотоэлектрический. Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат *фотоэлементы, фотодиоды, фотоумножители* – устройства, основанные на применении фотоэффекта и преобразующие световой поток в электрический сигнал.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ с пламенным атомизатором Пламя-3;
- ацетилен газообразный технический в баллоне с редуктором;
- компрессор, обеспечивающий давление на выходе не менее 0,3 МПа;
- аналитические лабораторные весы;
- мерные колбы на 50 и 100 мл;
- конические колбы;
- пипетки на 1, 2 и 5 мл;
- дистиллированная вода;
- межгосударственный стандартный образец состава раствора иона лития;
- карбонат лития;
- катионитом дауэкс-50WX8;
- этанол, 20 % раствор;
- азотная кислота, 1 и 3 М растворы.

Порядок выполнения работы

I. Приготовление градуировочных растворов

1. Приготовление рабочего раствора лития массовой концентрацией 50 мг/л.

Пипеткой отбирают 5 мл раствора стандартного образца состава раствора иона лития и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление градуировочных растворов лития с массовой концентрацией 1, 3, 5 мг/л.

В мерные колбы вместимостью 50 мл приливают 1, 3, 5 мл рабочего раствора кобальта с массовой концентрацией 50 мг/л, доводят до метки азотной кислотой, с массовой долей 0,2 %.

II. Приготовление анализируемого раствора

1. Студенты делятся на 5 группы и взвешивают каждая группа свою навеску Li_2CO_3 :

- 1-я группа – 0,5 г;
- 2-я группа – 1 г;
- 3-я группа – 1,5 г;
- 4-я группа – 2 г;

– 5-я группа – 2,5 г.

2. Взвешенную навеску Li_2CO_3 растворяют в мерной колбе на 100 мл, постепенно прибавляя разбавленную азотную кислоту до растворения, после чего доводят количество раствора до метки дистиллированной водой.

3. Из полученного раствора отбирают пипеткой 1 мл в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, для определения концентрации лития в исходном растворе на ААС Сатурн 4-ЭПАВ в пламене «ацетилен-воздух» методом эмиссионной фотометрии пламени согласно пункту V.

III. Ионообменное извлечение лития из раствора

1. Для отделения лития от примесей используют хроматографическую колонку, заполненную катионитом дауэкс-50WX8 в Н-форме. Промывают колонку 20 % водным раствором этанола.

2. Через колонку пропускают оставшийся исходный раствор. Пропущенный раствор собирают в коническую колбу.

3. Из пропущенного раствора отбирают пипеткой 1 мл в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, для определения концентрации лития в пропущенном растворе на ААС Сатурн 4-ЭПАВ в пламене «ацетилен-воздух» методом эмиссионной фотометрии пламени согласно пункту V.

IV. Элюирование лития из катионита

1. Элюируют литий 1 М азотной кислотой в 20 % этаноле. Собирают элюат в коническую колбу.

2. Из элюата отбирают пипеткой 1 мл в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, для определения концентрации лития в очищенном растворе на ААС Сатурн 4-ЭПАВ в пламене «ацетилен-воздух» методом эмиссионной фотометрии пламени согласно пункту V.

V. Измерение концентрации исследуемых растворов на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ методом эмиссионной фотометрии пламени

1. Настраивают комплекс Сатурн-4 ЭПАВ для работы, для чего задают и отрабатывают параметры работы блока оптического для определяемого элемента (Li) согласно табл. 6.1.

2. Для определения массовой концентрации определяемого элемента (Li) в пробе комплекс программируют для работы по методу градуировоч-

ного графика. В экранной форме «Измерение» устанавливают следующие режимы работы:

- определяемый элемент – Li;
- метод измерения – эмиссионный;
- тип атомизатора – пламя;
- режим дозирования – ручной;
- измеряемая величина – концентрация;
- измеряемый параметр сигнала – амплитуда пика;
- компенсация ноля, с – 0;
- задержка начала измерения, с – 2;
- время измерения, с – 1;
- постоянная сглаживания – 25;
- постоянная фильтра – 12;
- единицы измерения – мг/дм³;
- метод градуировки – градуировочных растворов.

Таблица 6.1

Режимы работы блока оптического Сатурн-4 ЭПАВ

Параметр	Li
Ток, мА*	15
Коэффициенты усиления рабочего канала, A [*]	15
Коэффициенты усиления сравнительного канала, A ₂ [*]	15
Рабочая длина волны, нм	670,7
Номер рабочей дифракционной решетки, 1/2	1
Ширина щели монохроматора, мм*	0,5

*Параметры, отмеченные звездочкой, указаны ориентировочно и выбираются индивидуально для каждого прибора.

3. Пробу вводят через распылитель в горелку «ацетилен – воздух». Измерение атомного испускания элемента (Li) в каждой пробе проводят не менее трех раз.

4. Измерения выполняют в следующей последовательности:

- измеряют оптическую плотность нулевого раствора (азотной кислотой с массовой долей 0,2 %) по определяемому элементу (Li);
- для получения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного испускания каждого градуировочного раствора определяемого элемента (Li) в порядке возрастания концентраций;
- измеряют массовую концентрацию определяемого элемента (Li) в исследуемых растворах.

VI. Обработка результатов эксперимента

1. Определяют степень извлечения в катионит лития:

$$R_{\text{извл}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{пропуц}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (6.1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация лития в исходном растворе, мг/л;

$C_{\text{пропуц}}$ – концентрация лития в пропущенном растворе, мг/л.

2. Определяют степень элюирования лития:

$$R_{\text{элюир}} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{пропуц}}) - C_{\text{элюир}}}{C_{\text{исх}} - C_{\text{пропуц}}} \cdot 100 \%, \quad (6.2)$$

где $C_{\text{элюир}}$ – концентрация лития в элюате, мг/л.

3. Полученные результаты измерений и вычислений всех групп заносят в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Результаты измерений и вычислений

№ группы	$m_{\text{исх}}$, г	$C_{\text{исх}}$, мг/л	$C_{\text{пропуц}}$, мг/л	$C_{\text{элюир}}$, мг/л	$R_{\text{извл}}$, %	$R_{\text{элюир}}$, %
1	0,5					
2	1					
3	1,5					
4	2					
5	2,5					

4. Строят графические зависимости $R_{\text{извл}} = f(C_{\text{исх}})$, $R_{\text{элюир}} = f(C_{\text{исх}} - C_{\text{пропуц}})$.

5. По полученным результатам делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое спектроскопические методы, спектр, спектрограф, спектрометр, спектрофотометр?

2. Какие участки выделяют в спектре в зависимости от длины волны?

3. Назовите виды спектроскопии по типу оптических явлений, по диапазону энергии электромагнитного излучения, по изучаемым объектам (частицам) веществ

4. На чем основаны атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгеновская, электронная, молекулярная абсорб-

ционная, магнитная резонансная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, нефелометрия и турбидиметрия, люминесцентный анализ (флуориметрия).

5. Назовите и опишите основные узлы приборов в эмиссионной спектроскопии (источники атомизации и возбуждения, диспергирующие элементы, устройства регистрация спектров).

6. Опишите качественный и количественный анализ в эмиссионной спектроскопии.

7. Назовите и опишите основные узлы приборов для атомно-абсорбционной спектроскопии (источники излучения, атомизаторы, монохроматизаторы, приемники света)

8. Опишите количественный анализ в атомно-абсорбционной спектроскопии.

9. Назовите законы Бугерта-Ламберта-Бера, аддитивности.

10. Назовите и опишите основные узлы приборов для молекулярной абсорбционной спектроскопии (источники излучения, устройства монохроматизации, приемники излучения).

11. Опишите качественный и количественный анализ в молекулярной абсорбционной спектроскопии.

12. Опишите устройство и принцип работы спектрофотометра СФ-2000.

13. Опишите устройство и принцип работы атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.

14. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

Тема: Определение концентрационной и термодинамической констант равновесия процесса химического выщелачивания.

Цель: путем исследования конкретного гидрометаллургического процесса определить концентрационную и термодинамическую константы равновесия процесса химического выщелачивания.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из руды, концентрата или полупродукта в водный раствор. Избирательность достигается соответствующим подбором реагентов и созданием условий (температура, концентрация реагентов и т.п.), при которых скорости выщелачивания компонентов сильно отличаются.

В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают два вида выщелачивания – простое выщелачивание и выщелачивание с химической реакцией.

Простое растворение, не сопровождающееся химической реакцией, отличается тем, что металл извлекается в раствор в составе соединения, которое присутствовало в исходном материале.

При *выщелачивании с химической реакцией* металл, присутствующий в исходном сырье в виде малорастворимого в воде соединения, переводится под действием реагента в растворимую форму. Выщелачивание с химической реакцией – наиболее распространенный вид выщелачивания, часто требующий предварительной подготовки металлургического сырья (спекание, обжиг, плавление и т.п.).

По характеру контакта исходного твердого материала и выщелачивающего раствора процессы выщелачивания можно разделить на две группы – агитационное и перколяционное выщелачивание.

Агитационное выщелачивание, или выщелачивание с перемешиванием, наиболее распространенная и универсальная группа методов, проводящихся в специальных аппаратах. Используют механическое, пневматическое и пневмомеханическое перемешивание при атмосферном или повышенном давлении. Аппараты с механическим перемешиванием используют для выщелачивания жидких пульп, аппараты с пневматическим перемешиванием – для плотных пульп.

Перколяционное выщелачивание, или выщелачивание просачиванием растворителя через слой материала, применяется для извлечения металлов из руд с относительно крупными размерами частиц. Оно имеет несколько

разновидностей: выщелачивание в аппаратах, выщелачивание с замесом кучное выщелачивание и подземное выщелачивание.

Периодическое выщелачивание применяют обычно в мелком производстве. Полунепрерывный режим выщелачивания характеризуется периодической загрузкой и выгрузкой твердого материала, и непрерывной подачей, и выводом выщелачивающего раствора. Такой режим присущ методам перколяционного выщелачивания. Непрерывный режим реализуют в каскадах последовательно соединенных аппаратов при необходимости высокой удельной производительности.

Различают одностадийное и многостадийное выщелачивание. Многостадийное выщелачивание проводят в аппаратах, состоящих из нескольких секций, или в каскаде. По принципу организации потоков фаз выщелачивание разделяют на прямоточное и противоточное.

В качестве основного оборудования для выщелачивания, в зависимости от конкретных условий и требований, применяют:

- пачуки выщелачивания;
- автоклавы;
- контактные чаны.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- магнитная мешалка ПЭ-6110;
- весы аналитические лабораторные;
- стеклянный стакан на 300-500 мл;
- конические колбы на 250 мл;
- пипетки на 5 мл;
- бюретки для титрования (2 штуки);
- часовые стекла;
- оксид меди (порошок);
- 0,1 М раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 20 %-ный раствор KI;
- 0,05 М раствор соды Na_2CO_3 ;
- 2 М раствор азотной кислоты;
- 0,2 М раствор муравьиной кислоты HCOOH ;
- раствор крахмала;
- метилоранж (индикатор).

Описание лабораторной установки

Магнитная мешалка ПЭ-6110 (рис. 7.1) с подогревом предназначена для перемешивания жидкостей с помощью вращающегося в магнитном

поле якоря с возможностью подогрева. Корпус мешалки выполнен из полипропилена. Якорь – из феррита в оболочке из полипропилена (d 7×24 мм).



Рис. 7.1. Магнитная мешалка ПЭ-6110

Порядок выполнения работы

I. Выщелачивание оксида меди

1. Студенты делятся на 5 групп. Каждая группа наливает в стеклянный стакан на 300 – 500 мл 250 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты НСООН.

2. Пипеткой отбирают 5 мл раствора и определяют исходную концентрацию кислоты в растворе, для чего:

- пробу анализируемого раствора (5 мл) помещают в коническую колбу на 250 мл;

- разбавляют дистиллированной водой до 50 мл;

- добавляют несколько капель индикатора (метилоранж);

- титруют 0,05 М раствором соды Na_2CO_3 . Конец титрования определяют по переходу окраски раствора из слаборозовой в желтую);

- количество раствора соды, пошедшее на титрование, записывают в рабочую тетрадь.

3. Каждая группа взвешивает определенное преподавателем количество оксида меди CuO :

- 1-я группа – 2 г;

- 2-я группа – 2,5 г;

- 3-я группа – 3 г;

- 4-я группа – 3,5 г;

- 5-я группа – 4 г.

4. Взвешенный CuO высыпают в приготовленный раствор, отмечают время и ставят на магнитную мешалку.

5. По истечении 3 мин останавливают перемешивание, дают отстояться раствору в течение 0,5 мин, пипеткой отбирают из осветленной зоны две пробы раствора по 5 мл для определения концентрации металла и кислоты.

6. Снова включают мешалку и ведут опыт в соответствии с табл. 7.1.

Таблица 7.1

Время взятия проб раствора

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7
Время от начала опыта, мин	0	5	10	15	20	25	30

7. Для определения в пробах раствора концентрации металла выполняют следующее:

– пробу анализируемого раствора (5 мл) помещают в коническую колбу на 250 мл;

– приливают 15 мл 20 %-ного раствора KI, а также 2 мл 2 М раствора HNO₃;

– колбу накрывают часовым стеклом, оставляют смесь в темном месте на 5 минут (для завершения реакции);

– содержимое колбы титруют 0,1 М раствором Na₂S₂O₃; в конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь светло-желтую окраску, добавляют 5 мл раствора крахмала. Синяя окраска раствора должна при дальнейшем титровании исчезнуть от одной капли Na₂S₂O₃.

8. Концентрацию кислоты в пробах определяют аналогично пункту 2.

9. Опыт заканчивают при получении повторяющихся результатов анализа, т.е. при достижении равновесия реакции.

II. Обработка результатов опытов

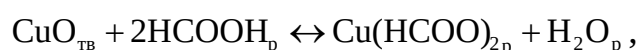
1. Рассчитывают концентрацию кислоты:

$$C_{\text{HCOOH}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCOOH}}} \text{ моль/л.} \quad (7.1)$$

2. Рассчитывают концентрацию меди в растворе:

$$C_{\text{Cu}(\text{HCOO})_2} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Cu}(\text{HCOO})_2}} \text{ моль/л.} \quad (7.2)$$

3. Так как уравнение реакции изучаемого процесса:



то концентрационная константа равновесия:

$$K_c = \left(\frac{C_{Cu(HCOO)_2}}{C_{HCOOH}^2} \right)_{равн}. \quad (7.3)$$

Для ее определения строят график зависимости $\frac{C_{Cu(HCOO)_2}}{C_{HCOOH}^2} = f(\tau)$ и по нему определяют концентрационную константу равновесия.

4. Рассчитывают термодинамическую константу равновесия процесса:

$$K_p = K_c \cdot \frac{\gamma_{Cu(HCOO)_2}}{\gamma_{HCOOH}^2} \quad (7.4)$$

При расчете принимают следующие значения коэффициентов активности $\gamma_{Cu(HCOO)_2} = 0,6$; $\gamma_{HCOOH} = 0,26$.

5. Рассчитывают энергию Гиббса процесса выщелачивания:

$$\Delta G_{298}^o = -RT \ln K_p, \text{ Дж/моль}. \quad (7.5)$$

6. Результаты опытов и расчетов записывают в соответствии с табл. 7.2.

7. По полученным результатам делают выводы.

Таблица 7.2

Форма записи результатов опытов и расчетов

№ пр	Время, мин	$V_{Na_2CO_3}$, мл	C_{HCOOH} , моль/л	$V_{Na_2S_2O_3}$, мл	$C_{Cu(HCOO)_2}$, моль/л	$\frac{C_{Cu(HCOO)_2}}{C_{HCOOH}^2}$	K_c	K_p	ΔG_{298}^o , Дж/моль
1	0								
2	5								
3	10								
4	15								
5	20								
6	25								
7	30								

Контрольные вопросы

1. Что такое выщелачивание?
2. Назовите виды выщелачивания в зависимости от характера протекающих физико-химических процессов, по характеру контакта исходного

твёрдого материала и выщелачивающего раствора, по принципу организации потоков фаз, по стадийности, по режиму.

3. Что такое простое (физическое) выщелачивание, выщелачивание с химической реакцией, агитационное выщелачивание, перколяционное выщелачивание?

4. Назовите основное оборудование для выщелачивания.

5. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

Тема: Ионообменное выделение стронция с пламенным атомно-абсорбционным определением.

Цель: научиться определять предварительно ионообменно-сконцентрированные металлы на атомно-абсорбционном спектрофотометре при пламенной атомизации.

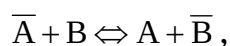
Пояснения (теория, основные характеристики)

Ионный обмен – это обратимый стехиометрический процесс, который происходит на границе раздела фаз ионит – раствор электролита.

Иониты – это высокомолекулярные полиэлектролиты различного строения и состава.

Основным свойством ионитов является то, что они поглощают из раствора катионы или анионы, выделяя при этом в раствор эквивалентное число ионов того же знака заряда.

Процесс ионного обмена описывается *законом действия масс*:



где A и B – ионы в растворе, $\bar{A}$ и $\bar{B}$ – ионы в фазе ионита.

На протекание ионного обмена влияют следующие факторы:

- 1) *природа ионита*;
- 2) *природа иона*: чем больше отношение заряда иона к радиусу гидратированного иона (z/r), тем больше сродство к иониту;
- 3) *свойства раствора*:
 - значение pH;
 - концентрация иона: из разбавленных растворов ионит сорбирует ионы с большим зарядом, а из концентрированных – с меньшим;
 - ионная сила раствора: чем меньше μ , тем лучше сорбируются ионы.

Существует большое количество самых разнообразных ионитов. Они классифицируются по происхождению и по знаку заряда обменивающихся ионов.

В зависимости от происхождения различают две группы ионитов:

1. *Природные иониты*:
 - неорганические (глины, цеолиты, апатиты);
 - органические (целлюлоза).
2. *Синтетические иониты*:
 - неорганические (пермутиты);
 - органические (высокомолекулярные материалы).

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты называются следующим образом:

1. *Катиониты* – обменивают катионы, содержат кислотные группы:
 - $-\text{SO}_3\text{H}$ (сильнокислотные катиониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);
 - $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (среднекислотные катиониты, обмен происходит при $\text{pH} > 4$);
 - $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (слабокислотные катиониты, обмен происходит при $\text{pH} > 5$).
2. *Аниониты* – обменивают анионы, содержат основные группы:
 - четвертичные алкиламмониевые группы $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ (высокоосновные аниониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);
 - амино- и иминогруппы $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ (средне- и низкоосновные аниониты, обмен происходит при $\text{pH} < 8 - 9$).
3. *Амфолиты* – обменивают и катионы, и анионы в зависимости от условий. Имеют оба вида групп – кислотные и основные.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ с пламенным атолизатором Пламя-3, укомплектованный устройством для коррекции неселективного поглощения (фона);
- спектральная лампа с полым катодом на элемент стронций тип ЛТ-2;
- аналитические лабораторные весы;
- ацетилен газообразный технический в баллоне с редуктором;
- компрессор, обеспечивающий давление на выходе не менее 0,3 МПа;
- хроматографическая колонка;
- дистиллированная вода;
- межгосударственный стандартный образец состава раствора иона стронция;
- мерные колбы на 50, 100 мл;
- конические колбы на 250 мл;
- пипетки на 2, 5 мл;
- хлорид стронция;
- катионит КУ-2-8;
- азотная кислота, конц. и 0,2 % раствор.

Порядок выполнения работы

I. Приготовление исходного раствора

1. Студенты делятся на 5 групп, каждая группа взвешивает определенное количество хлорида стронция:

- 1-я группа – 0,15 г;
- 2-я группа – 0,125 г;
- 3-я группа – 0,1 г;
- 4-я группа – 0,075 г;
- 5-я группа – 0,05 г;

После чего взвешенное количество SrCl_2 переносится в мерную колбу на 100 мл и доводится дистиллированной водой до метки, получают исходный раствор.

Рассчитывают содержание Sr^{2+} в исходном полученном растворе.

2. Отбирают 2 мл полученного исходного раствора в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки водой.

II. Сорбция стронция

1. Остатки исходного раствора пропускают через хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2-8.

2. Пропущенный раствор собирают в коническую колбу на 250 мл. После прохождения через колонку всего исходного раствора, пропускают через нее еще 10 – 15 мл дистиллированной воды и собирают их в ту же колбу.

3. После окончания процесса сорбции отбирают 2 мл пропущенного раствора в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки водой.

III. Десорбция стронция

1. Десорбцию стронция из катионита КУ-2-8 каждая группа проводит 100 мл следующих растворов:

- 1-я группа – 5 М раствором азотной кислоты;
- 2-я группа – 4 М раствором азотной кислоты;
- 3-я группа – 3 М раствором азотной кислоты;
- 4-я группа – 1 М раствором азотной кислоты;
- 5-я группа – дистиллированной водой;

Растворы азотной кислоты студенты готовят самостоятельно, исходя из того, что концентрация чистой азотной кислоты составляет приблизительно 12 М.

2. Элюат собирают в коническую колбу на 250 мл. После окончания процесса десорбции отбирают 2 мл элюата в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки водой.

IV. Приготовление градуировочных растворов

1. Приготовление рабочего раствора стронция массовой концентрацией 50 мг/л.

Пипеткой отбирают 5 мл раствора стандартного образца состава раствора иона стронция и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 л полученного раствора содержится 50 мг стронция.

2. Приготовление градуировочных растворов стронция с массовой концентрацией 2, 4, 8 мг/л.

В мерные колбы вместимостью 50 мл приливают 2, 4, 8 мл рабочего раствора стронция с массовой концентрацией 50 мг/л, доводят до метки азотной кислотой, с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученных растворов содержится 2; 4; 8 мг стронция.

V. Измерение концентрации исследуемых растворов на атомно-абсорбционном спектрофотометре

На основании градуировочных растворов измеряют концентрации исходного раствора, раствора после сорбции и после десорбции на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4ЭПАВ в пламени «ацетилен-воздух»:

1. Настраивают комплекс Сатурн-4 ЭПАВ для работы, для чего задают и отрабатывают параметры работы блока оптического для определяемого элемента (Sr) согласно табл. 8.1.

2. Для определения массовой концентрации определяемого элемента (Sr) в пробе комплекс программируют для работы по методу градуировочного графика. В экранной форме «Измерение» устанавливают следующие режимы работы:

- определяемый элемент – Sr;
- метод измерения – абсорбционный;
- тип атомизатора – пламя;
- режим дозирования – ручной;
- измеряемая величина – концентрация;
- измеряемый параметр сигнала – амплитуда пика;
- компенсация ноля, с – 0;
- задержка начала измерения, с – 2;
- время измерения, с – 1;

- постоянная сглаживания – 15;
- постоянная фильтра – 8;
- единицы измерения – мг/дм³;
- метод градуировки – градуировочных растворов.

Таблица 8.1

Режимы работы блока оптического Сатурн-4 ЭПАВ

Параметр	Sr
Источник линейчатого спектра ЛПК	ЛТ
Источник сплошного спектра ЛНС	КГМ
Ток, мА*	15
Коэффициенты усиления рабочего канала, А*	15
Коэффициенты усиления сравнительного канала, А ₂ *	15
Рабочая длина волны, нм	460,7
Номер рабочей дифракционной решетки, 1/2	1
Ширина щели монохроматора, мм*	0,2

*Параметры, отмеченные звездочкой, указаны ориентировочно и выбираются индивидуально для каждого прибора.

5. Пробу вводят через распылитель в горелку «ацетилен – воздух». Измерение атомного поглощения элемента (Sr) в каждой пробе проводят не менее трех раз.

6. Измерения выполняют в следующей последовательности:

- измеряют оптическую плотность нулевого раствора (азотной кислотой с массовой долей 0,2 %) по определяемому элементу (Sr);
- для получения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного поглощения каждого градуировочного раствора определяемого элемента (Sr) в порядке возрастания концентраций;
- измеряют массовую концентрацию определяемого элемента (Sr) в исследуемых растворах.

VI. Выполнение расчетов и обработка результатов

1. Коэффициента распределения стронция при сорбции рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{сор}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{сор}}}{C_{\text{сор}}}, \quad (8.1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация стронция в исходном растворе, мг/л;

$C_{\text{сор}}$ – концентрация стронция в растворе после сорбции, мг/л.

2. Коэффициент распределения стронция при десорбции рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{сор}} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{сор}}) - C_{\text{дес}}}{C_{\text{сор}}}, \quad (8.2)$$

где $C_{\text{дес}}$ – концентрация стронция в растворе после десорбции, мг/л.

3. Полученные результаты измерений и вычислений заносят в табл. 8.2.

4. Строят графические зависимости $D_{\text{сор}} = f(C_{\text{исх}})$, $D_{\text{дес}} = f(C_{\text{исх}} - C_{\text{сор}})$.

5. По полученным результатам делают выводы.

Таблица 8.2

Результаты измерений и вычислений

№ группы	$C_{\text{исх}}$, мг/л	$C_{\text{сор}}$, мг/л	$D_{\text{сор}}$	$C_{\text{исх}} - C_{\text{сор}}$, мг/л	$C_{\text{дес}}$, мг/л	$D_{\text{дес}}$
1						
2						
3						
4						
5						

Контрольные вопросы

1. Что такое ионный обмен, ионит?
2. Назовите и опишите виды ионитов.
3. Опишите строение синтетических органических ионитов.
4. Охарактеризуйте реакции ионного обмена.
5. Назовите и охарактеризуйте основные физико-химические характеристики ионитов.
6. Назовите области применения ионного обмена в производстве материалов современной энергетики.
7. Опишите устройство и принцип работы атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.
8. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

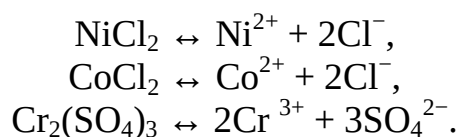
Тема: Определение общей концентрации электролита.

Цель: научиться определять предварительно ионообменно-сконцентрированные металлы методом кислотно-основного титрования.

Пояснения (теория, основные характеристики)

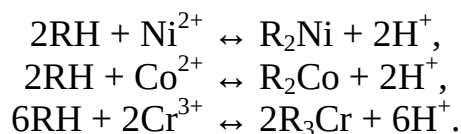
Анализируемый электролит – водный раствор NiCl_2 , CoCl_2 или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

В водных растворах данные соли диссоциируют на ионы:



Общая концентрация электролита при равновесии равна концентрации ионов металла с учетом стехиометрических коэффициентов.

Поскольку ионы металла стехиометрически замещают ионы водорода в катионите в H^+ -форме при контакте с ним, то в растворе, выходящем из колонки (элюате), содержится эквивалентное количество ионов водорода:



Концентрацию ионов H^+ можно определить титрованием раствором щелочи и, таким образом найти концентрацию ионов металла в исходном растворе.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- колба мерная на 100 мл;
- пипетка Мора на 10 мл – 2 шт;
- бюретка на 25 мл;
- хроматографическая колонка с катионитом КУ-2;
- цилиндр на 25 мл;
- коническая колба для титрования на 250 мл – 3 шт;
- стакан на 100мл;
- гидроксид калия, 0,1 н. раствор;
- метиловый оранжевый, 1 % раствор;
- фенолфталеин, 1 % спиртовой раствор;

- азотная кислота, 2 М раствор;
- анализируемый электролит.

Порядок выполнения работы

I. Переведение катионита в H^+ -форму

1. Катионит помещают в делительную воронку и промывают пять раз 2 М раствором HNO_3 (объемом раствора в 30 раз превышающим объем катионита). После промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. При такой обработке катионит переходит в H^+ форму.

2. Подготовленный катионит вносят в хроматографическую колонку для работы.

При многократном использовании колонки каждый раз перед работой катионит необходимо переводить в H^+ -форму. Для чего пропускают через колонку примерно 100 мл 2 М раствора HNO_3 порциями по 10 мл со скоростью 2 – 3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (≈ 100 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Выходящие растворы из колонки собирают в склянку для слива.

По окончании промывки дистиллированной водой следят, чтобы катионит находился под небольшим слоем воды ($\approx 1 - 2$ см).

II. Проведение ионного обмена

1. Анализируемый раствор отбирают пипеткой в количестве 10 мл, осторожно переносят в колонку.

2. Раствор медленно пропускают через слой катионита, открыв кран на колонке так, чтобы элюат вытекал со скоростью 1 капля в секунду. Элюат собирают в мерную колбу на 100 мл.

3. Затем через колонку пропускают дистиллированную воду примерно 100 мл (порциями по 10 мл) с той же скоростью и собирают элюат в эту же колбу. В последних каплях элюата проверяют реакцию среды с метиловым оранжевым. Индикатор должен иметь желтый цвет. В противном случае продолжают промывать водой. Элюат, содержащий выделившуюся кислоту, должен быть собран до метки на колбе (в объеме 100 мл).

III. Кислотно-основное титрование

1. В коническую колбу для титрования пипеткой отбирают 10 мл собранного элюата, добавляют 10 – 15 мл дистиллированной воды, 1 – 2 капли

фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором КОН до появления малиновой окраски раствора.

2. Массу определяемого электролита вычисляют по массе металла по формуле:

$$m_{Me} = \frac{C_n^{KOH} \cdot V^{KOH} \cdot M_{eqMe} \cdot V_k}{1000 \cdot V_{np}}, \text{ г} \quad (9.1)$$

где C_n – нормальная концентрация раствора КОН;

V – объем раствора КОН, пошедший на титрование, мл;

M_{eqMe} – эквивалентная масса определяемого металла, г/моль;

V_k – объем колбы для сбора элюата, мл;

V_{np} – объем пробы, взятой для титрования, мл.

3. По полученным результатам делают выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность ионообменных процессов?
2. Что представляют собой иониты?
3. Что такое активные группы в ионитах?
4. Охарактеризуйте катионит КУ-2 согласно классификации ионообменных смол.
5. Как подготовить ионообменную смолу к работе: первоначально и при многократном использовании?
6. Как проводят ионный обмен в данной работе?
7. В чем сущность метода кислотно-основного титрования?
8. Как рассчитывают содержание металла в растворе анализируемого электролита?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

Тема: Хроматографическое разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} с помощью ионообменных смол.

Цель: определение константы ионного обмена, разделение смеси катионов на ионообменной хроматографической колонке.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Хроматографический метод анализа впервые был применён русским ботаником М.С. Цветом для анализа хлорофилла. Название метода происходит от греческого слова «хроматос» – цвет, хотя метод позволяет разделять любые, в том числе неокрашенные соединения.

В настоящее время хроматография является одним из наиболее перспективных методов анализа. Она широко применяется в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ.

Хроматография – это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы – десорбируется. Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходят сорбция и десорбция вещества. При этом часть вещества находится в неподвижной фазе в сорбированном состоянии, а часть – в подвижной фазе и перемещается вместе с ней. В результате скорость движения вещества оказывается меньше, чем скорость движения подвижной фазы. Чем сильнее сорбируется вещество, тем медленнее оно перемещается.

Если хроматографируется смесь веществ, то скорость перемещения каждого из них различна из-за разного сродства к сорбенту, в результате чего вещества разделяются: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше.

При проведении хроматографического анализа необходимо выбрать *оптимальные условия* разделения анализируемых компонентов.

Как правило, при их определении руководствуются литературными данными. На их основании экспериментально выбирают:

- носитель;
- расход носителя;
- объём пробы;
- температуру колонки.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- хроматографическая колонка с катионитом КУ-2;
- фотоэлектрический колориметр КФК-2;
- иономер лабораторный И-160МИ;
- градуированные пробирки;
- стакан емкостью 50 мл;
- азотная кислота, 2 М раствор;
- раствор соли кобальта (II) и меди (II);
- раствор, содержащий 0,15 М однозамещенного цитрата калия и 0,15 М двухзамещенного цитрата калия;
- дистиллированная вода.

Описание лабораторной установки

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 (рис. 10.1) предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315 – 980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.



Рис. 10.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

Порядок выполнения работы

1. Предварительно переводят катионит в H^+ -форму. Для этого со скоростью 2 капли в 1 с через него последовательно пропускают: 40 мл 2 М раствора HNO_3 , 20 мл дистиллированной воды.

2. Через колонку пропускают 4 мл раствора соли кобальта (II) и меди (II), после чего промывают колонку небольшим количеством дистиллированной воды (10 – 15 мл). При этой операции ионы Cu^{2+} и Co^{2+} поглощаются в верхней части катионита (этот слой приобретает бурую окраску).

3. Элюируют ионы Cu^{2+} и Co^{2+} раствором цитрата калия до исчезновения оранжевой окраски элюата (полный выход кобальта). Скорость элюирования должна соответствовать 1 капле в секунду. Элюат собирают в пробирки по 4 – 5 мл.

4. С помощью КФК-2 определяют оптическую плотность каждой порции элюата, в качестве раствора сравнения служит вода. Для чего выполняют следующие действия:

- прогревают колориметр в течение 15 минут, во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок);

- устанавливают необходимый светофильтр (для растворов меди используют светофильтр с длиной волны 620 нм, а для растворов кобальта – с длиной волны 480 нм);

- устанавливают минимальную чувствительность колориметра, для чего ручку «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» необходимо установить в положение 1, ручку «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» – в крайнее левое положение;

- перед измерениями и при переключении фотоприемников проверяют установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении; при смещении стрелки от нулевого положения, ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц;

- в световой пучок помещают кювету с растворителем или раствором сравнения, по отношению к которому производятся измерения;

- закрывают крышку кюветного отделения;

- ручками «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» и «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» и «ТОЧНО» устанавливают отсчет «100» по шкале колориметра;

- затем поворотом ручки кювету с растворителем или раствором сравнения заменяют кюветой с исследуемым раствором;

- снимают показания по шкале прибора в единицах оптической плотности;

- измерения проводят 3 – 5 раз и определяют окончательное значение оптической плотности как среднее арифметическое.

5. Готовят стандартные растворы солей меди и кобальта и с помощью них строят калибровочные графики, по которым определяют концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} в каждой пробе.

6. Полученные результаты записывают в табл. 10.1 и строят выходную кривую хроматографического разделения Cu^{2+} и Co^{2+} $C(\text{Me}^{z+}) = f(V)$, делают выводы.

7. По полученным результатам делают выводы.

Таблица 10.1

**Экспериментальные данные
по хроматографическому разделению Cu^{2+} и Co^{2+}**

№ пробы	Объем пробы, мл	D при 620 нм	$C(\text{Cu}^{2+})$, г/л	D при 480 нм	$C(\text{Co}^{2+})$, г/л	Объем элюата V , мл
1	5					5
2	5					10
...	...					...

Контрольные вопросы

1. Что такое хроматография? В чем ее сущность?
2. Назовите условия проведения хроматографического анализа.
3. Назовите и охарактеризуйте основные теоретические подходы хроматографии.
4. Назовите и охарактеризуйте параметры хроматографических пиков.
5. Назовите виды хроматографических методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, механизму взаимодействия вещества с сорбентом, технике выполнения анализа, способу хроматографирования, цели хроматографирования.
6. Охарактеризуйте фронтальный, вытеснительный, проявительный (элюэнтный) методы хроматографии.
7. Охарактеризуйте газовую, тонкослойную, высокоэффективную жидкостную хроматографию.
8. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Тема: Изучение прямой катионообменной экстракции меди при различном расходе щелочи.

Цель работы: путем исследования конкретного гидрометаллургического процесса определить коэффициенты распределения металла и извлечение его в органическую фазу при различном расходе щелочи.

Пояснения (теория, основные характеристики)

1 Общие положения

Экстракция – процесс извлечения вещества, в частности соединений металлов, из водной фазы в органическую, несмешивающуюся с водой.

Основным условием прохождения процесса экстракции является то, что экстрагируемое вещество должно растворяться в органической фазе лучше, чем в воде.

Сущность процесса экстракции состоит в том, что водный раствор, содержащий экстрагируемое вещество, обрабатывается тем или иным органическим растворителем. При этом вещество распределяется между водным раствором и растворителем. Переход вещества из водной фазы в органическую совершается до тех пор, пока не достигается равновесное состояние, т.е. состояние, при котором устанавливаются постоянные концентрации распределяемого вещества в органической и водной фазах.

Преимуществами экстракционного метода извлечения металлов являются:

- легкость разделения двух жидких фаз;
- высокая селективность, позволяющая разделить близкие по свойствам элементы;
- возможность извлечения металлов из сильно разбавленных растворов;
- возможность регенерации затраченных реагентов, многократность их использования;
- простая аппаратура, работающая в непрерывном режиме;
- высокая производительность.

Недостатками экстракционного метода являются:

- потери экстрагента, особенно при наличии твердых частиц;
- плохое расслаивание фаз в ряде систем из-за образования эмульсий или по другим причинам;
- горючесть экстрагентов.

За экстракцией обычно следует обратный процесс – *реэкстракции*, т.е. переноса вещества из экстракта в водный раствор или осадок, при котором происходит регенерация экстрагента.

При рассмотрении экстракционных процессов используется следующая терминология:

Экстрагент – это органическое соединение, способное извлекать из водной фазы металлы, их соединения или компоненты. Их применяют в чистом виде или в смеси с другими органическими жидкостями.

Разбавитель (растворитель) – органическая жидкость, которая сама не экстрагирует, но улучшает, главным образом, гидродинамические свойства экстракционной системы.

Экстракт – органический раствор, насыщенный извлекаемым веществом.

Рафинат – водный раствор, из которого извлечено вещество.

Реэкстрагент – водный раствор вещества, применяемый для реэкстракции.

Реэкстракт – раствор вещества, извлеченного из экстрагента.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- экстрактор лабораторный ЭЛ-1;
- весы аналитические лабораторные;
- мерная колба на 25 мл;
- делительные воронки;
- конические колбы на 250 мл;
- бюретка для титрования;
- часовые стекла;
- сульфат меди;
- дитизон или ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК);
- петролейный эфир (или керосин, или четыреххлористый углерод);
- 0,2 н. раствор гидроксида натрия;
- 2 М раствор азотной кислоты;
- 0,1 М раствор тиосульфата натрия;
- 20 % раствор йодида калия;
- раствор крахмала;
- дистиллированная вода.

Описание лабораторной установки

Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 предназначен для экстракционного концентрирования нефтепродуктов, фенолов, хлорорганических соедине-

ний, тяжелых металлов и других загрязняющих веществ из проб воды любыми органическими растворителями в делительных воронках.

Экстрактор (рис. 11.1) состоит из штатива 1, держателя поворотного 4, воронки делительной 7, блока двигателя 8 с мешалкой 9 и блока управления 10.

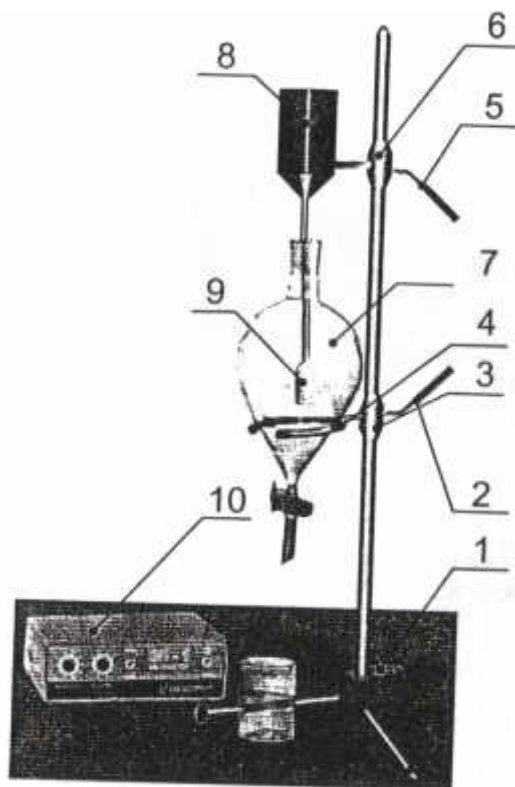


Рис. 11.1. Экстрактор лабораторный ЭЛ-1:

1 – штатив; 2, 5 – ручка-штопор; 3, 6 – втулка; 4 – держатель поворотный;
7 – воронка делительная; 8 – блок двигателя; 9 – мешалка; 10 – блок управления.

С помощью ручки-штопора 2, расположенной во втулке 3 держателя поворотного 4, возможно изменение высоты и угла поворота относительно штатива 1 делительной воронки 7.

С помощью ручки-штопора 5, расположенной во втулке 6, возможно изменение высоты и угла поворота относительно штатива 1 блока двигателя 8 с мешалкой 9.

В зависимости от количества жидкости в делительной воронке 7 глубина погружения мешалки 9 может быть различной, но не менее 10 мм от крана и стенок воронки.

На передней панели блока управления (рис. 11.2) расположены: сетевой выключатель 1, переключатель времени вращения 2, переключатель скорости вращения 3, выключатель вращения 4, индикатор включения питания 5.

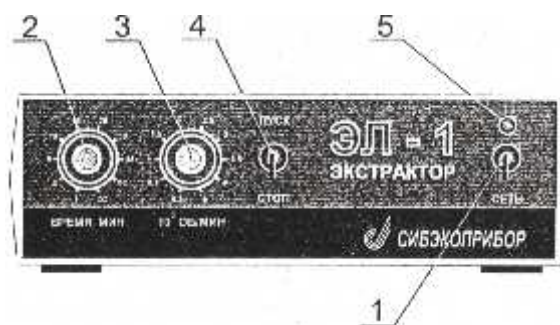


Рис. 11.2. Передняя панель блока управления:

- 1 – сетевой выключатель; 2 – переключатель времени вращения;
3 – переключатель скорости вращения; 4 – выключатель вращения;
5 – индикатор включения питания.

На задней стенке блока управления расположены: провод питания, сетевой предохранитель 0,25 А, разъем для подключения двигателя, табличка с указанием предприятия-изготовителя, условного обозначения прибора, заводского номера прибора и года выпуска.

Принцип действия экстрактора:

Блок управления представляет собой стабилизатор скорости вращения мешалки с возможностью внешнего переключения скорости и времени вращения и снабжен устройством отсчета времени вращения.

В положении «СТОП» выключателя вращения 4 блока управления двигатель находится в выключенном состоянии.

В положении «ПУСК» выключателя вращения 4 блока управления происходит включение двигателя на установленное время вращения (1 – 60 мин) с автоматическим отключением. Для повторного запуска двигателя необходимо на несколько секунд выключатель вращения 4 перевести в положение «СТОП» и затем снова в положение «ПУСК». Возможно досрочное отключение двигателя. Для этого выключатель вращения 4 перевести в положение «СТОП».

В положении «∞» переключателя времени вращения 2 блока управления двигатель начинает работать с момента переключения выключателя вращения 4 в положение «ПУСК» до момента переключения в положение «СТОП».

Турбинная мешалка экстрактора выполнена конструктивно таким образом, что создает преимущественно радиальные потоки жидкости. Эти потоки обладают достаточно большой скоростью и распространяются по всему объему сосуда. Жидкость входит в мешалку через центральное отверстие и выходит по касательной к колесу. В колесе жидкость плавно меняет направление от вертикального (по оси) до горизонтального (по радиусу), что, при многократном повторении этого процесса, приводит к эффективному перемешиванию.

Порядок выполнения работы

I. Экстракция меди

1. Студенты делятся на пять групп. Каждая группа готовит исходный раствор, для чего взвешивает 0,05 г CuSO_4 и разводит его дистиллированной водой в мерной колбе на 25 мл.

2. 5 мл дитизона или Д-2-ЭГФК растворяют в 10 мл петролейного эфира (или керосина, или четыреххлористого углерода).

3. В колбу вносят необходимое количество щелочи, определенное преподавателем:

- 1-я группа – 6 мл;
- 2-я группа – 8 мл;
- 3-я группа – 10 мл;
- 4-я группа – 12 мл;
- 5-я группа – 14 мл.

4. После чего проводят экстракцию на лабораторном экстракторе ЭЛ-1, следующим образом:

- поворачивают блок двигателя 8 в сторону и фиксируют его ручкой-стопором 5 (рис. 11.2);

- устанавливают делительную воронку 7 в отверстие поворотного держателя 4 и фиксируют его ручкой-стопором 2 на нужной высоте. *Не забудьте закрыть кран делительной воронки;*

- заливают в делительную воронку экстрагируемый раствор;

- разворачивают блок двигателя так, чтобы мешалка 9 оказалась над верхней кромкой шлифа делительной воронки и затем опускают на необходимую глубину в зависимости от объема пробы. Ручкой-стопором 5 надежно фиксируют положение блока двигателя;

- включают блок управления с помощью сетевого выключателя 1, при этом загорается индикатор включения;

- переключателем скорости вращения 3 устанавливают требуемую скорость вращения, а переключателем времени вращения 2 – требуемое время вращения мешалки;

- перевести выключатель вращения 4 в положение «ПУСК». При этом начнется вращение мешалки;

- после отключения двигателя сделать выдержку в течение 10 минут для отделения экстракта. Для более полного сбора экстракта рекомендуется несколько раз включать экстрактор на несколько секунд;

- выключить блок управления;

- после полного разделения фаз открыть пробку делительной воронки и, осторожно открывая кран, слить водную фазу в колбу, а органическую в слив.

5. Для определения в полученной водной фазе концентрации металла выполняют следующее:

– пробу анализируемого раствора (5 мл) помещают в коническую колбу на 250 мл;

– приливают 15 мл 20 % раствора KI, а также 2 мл 2 М раствора HNO_3 ;

– колбу накрывают часовым стеклом, оставляют смесь в темном месте на 5 минут (для завершения реакции);

– содержимое колбы титруют 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь светло-желтую окраску, добавляют 5 мл раствора крахмала. Синяя окраска раствора должна при дальнейшем титровании исчезнуть от одной капли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

II. Расчет степени извлечения и коэффициента распределения меди

1. Рассчитывают концентрацию меди в водной фазе после экстракции:

$$C_{\text{в}}^{\text{кон}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Cu}}} \text{ моль/л.} \quad (11.1)$$

2. Рассчитывают концентрацию меди в экстракте:

При выполнении расчета необходимо учитывать, что объем органической и неорганической фазы не всегда одинаковы. Значение объемов для расчетов необходимо брать в литрах.

– количество вещества в исходном растворе:

$$v_{\text{в}}^{\text{нач}} = C_{\text{в}}^{\text{нач}} \cdot V_{\text{в}} \text{ моль.} \quad (11.2)$$

– количество вещества в рафинате:

$$v_{\text{в}}^{\text{кон}} = C_{\text{в}}^{\text{кон}} \cdot V_{\text{в}} \text{ моль.} \quad (11.3)$$

– количество вещества в экстракте:

$$v_{\text{o}} = v_{\text{в}}^{\text{нач}} - v_{\text{в}}^{\text{кон}} \text{ моль.} \quad (11.4)$$

– концентрация вещества в органической фазе:

$$C_{\text{o}} = \frac{v_{\text{o}}}{V_{\text{o}}} \text{ моль/л.} \quad (11.5)$$

3. Рассчитывают степень извлечения:

$$R = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_{\text{в}} V_{\text{в}}} \quad (11.6)$$

4. Рассчитывают коэффициента распределения.

Коэффициент экстракции можно рассчитать двумя способами:

$$\text{а) } D = \frac{C_o}{C_{\text{в}}} \quad (11.7)$$

$$\text{б) } R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{в}}}{V_o}} \Rightarrow D = \frac{1}{1 - R} \cdot \frac{V_{\text{в}}}{V_o} \quad (11.8)$$

5. Результаты измерений и вычислений заносят в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Результаты измерений и вычислений

$C_{\text{Cu (в)}}^{\text{нач}}$, моль/л	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	$C_{\text{Cu (в)}}^{\text{кон}}$, моль/л	$C_{\text{Cu (о)}}$, моль/л	R	D

III. Статистическая обработка результатов определения D

1. Среднее значение величины вычисляют по формуле:

$$x_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (11.9)$$

2. Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{cp}} - x_i)^2}{n - 1}} \quad (11.10)$$

3. Результат измерения величины следует записывать:

$$x = x_{\text{cp}} \pm \frac{t_{0,95 f} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (11.11)$$

где $t_{0,95 f}$ – коэффициент Стьюдента для степени свободы $f = n - 1$ с доверительной вероятностью 0,95.

4. По полученным результатам делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое экстракция, резэкстракция, экстрагент, разбавитель, экстракт, рафинат, резэкстрагент, резэкстракт?
2. Назовите основное условие прохождения процесса экстракции.
3. Охарактеризуйте сущность процесса экстракции.
4. Назовите преимущества и недостатки экстракционного метода извлечения металлов.
5. Опишите устройство и принцип работы экстрактора лабораторного ЭЛ-1.
6. Опишите, как проводится экстракция в данной работе.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

Тема: Определение количественных характеристик экстракции кобальта.

Цель: определить степень извлечения кобальта изоамиловым спиртом и коэффициент распределения, установить факторы, влияющие на экстракцию металла.

Пояснения (теория, основные характеристики)

От общей массы земной коры на кобальт приходится 0,002%. Запасы не маленькие – около 7 500 тонн, но они рассеяны. Поэтому, металл добывают, как побочный продукт переработки руд никеля, меди и серебра.

На непосредственно кобальтовое производство приходится всего 6%. 37% металла добывают параллельно переплавке медных руд. 57% элемента – следствие переработки никельсодержащих пород и залежей серебра.

Производство чистого кобальта достигается благодаря проведению предварительной экстракционной очистки растворов выщелачивания кобальтового концентрата от меди.

Также применение жидкостной экстракции позволяет выделить кобальт из растворов автоклавного выщелачивания дополнительных концентратов, которые получают по технологии обогащения бедных сульфидных медно-никелевых руд. Для совместной экстракции никеля и кобальта и отделения от примеси магния применяют органическую смесь на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д-2-ЭГФК) и 7-алкенил-8-оксихинолина (Kelex-100).

При переработке концентрированных хлоридных растворов, получаемых при солянокислом выщелачивании шлаков, применяется экстракция кобальта смесями на основе третичных алкиламинов.

Для извлечения и очистки кобальта от примесей применяют экстракцию кобальта изоамиловым спиртом из кислых водных растворов, содержащих роданид-ионы.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- лабораторный экстрактор ЭЛ-1;
- аналитические весы;
- мерная колба на 500 мл;
- штатив химический с лапками;
- бюретка для титрования на 25 мл;

- пипетки на 5, 10 и 20 мл;
- коническая колба для титрования на 250 мл;
- роданид аммония;
- гексагидрат хлорида кобальта;
- соляная кислота, 0,1 н. раствор;
- трилон Б, 0,05 и 0,1 М растворы;
- аммиачный буфер;
- мурексид;
- изоамиловый спирт.

Порядок выполнения работы

I. Приготовление рабочего раствора (выполняется лаборантом)

В мерную колбу на 500 мл добавляют 152 г роданида аммония, 29,72 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 мл 0,1 н HCl , доводят водой до метки.

II. Определение точной концентрации Co^{2+} в исходном растворе

1. К аликвотной части раствора соли кобальта (5 мл) прибавляют аммиачный буфер до pH 8, 100 мл воды и мурексид до появления коричнево-желтой окраски.

2. Полученный раствор титруют 0,05 М раствором трилона-Б до перехода коричнево-желтой в винно-красную.

III. Проведение экстракции

1. Отбирают порции рабочего раствора по 20 мл.
2. Проводят экстракцию кобальта необходимым количеством изоамилового спирта, определенным преподавателем:
 - 1-я группа – одной порцией 20 мл;
 - 2-я группа – двумя порциями по 10 мл;
 - 3-я группа – четырьмя порциями по 5 мл;
 - 4-я группа – одной порцией 10 мл;
 - 5-я группа – одной порцией 5 мл.

IV. Определение точной концентрации Co^{2+} в рафинате

1. К аликвотной части рафината (10 мл) прибавляют аммиачный буфер до pH 8, 100 мл воды и мурексид до появления коричнево-желтой окраски.

2. Полученный раствор титруют 0,1 М раствором трилона-Б до перехода коричнево-желтой в винно-красную.

V. Выполнение расчетов

1. Так как металлы реагируют с ЭДТА 1:1 расчеты концентрации металла проводят по формуле:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2. \quad (12.1)$$

2. Рассчитывают молярную концентрацию кобальта в исходном растворе:

$$C_{Co}^0 = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр}}{V_{ал}}. \quad (12.2)$$

Результаты титрования исходного раствора записывают в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Результаты титрования исходного раствора

№	V _{аликвоты}	C _{трилона-Б}	V _{трилона-Б}	V _{трилона-Б ср}	C ⁰ _{ср(Co)}
1	5	0,1			
2	5	0,1			
3	5	0,1			

3. Рассчитывают молярную концентрацию кобальта в рафинате:

$$C_{Co} = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр}}{V_{ал}}. \quad (12.3)$$

Результаты титрования рафината записывают в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Результаты титрования рафината

№	V _{аликвоты}	C _{трилона-Б}	V _{трилона-Б}	V _{трилона-Б ср}	C _{ср(Co)}
1	5	0,01			
2	5	0,01			
3	5	0,01			

4. Рассчитывают концентрацию кобальта в экстракте:

Необходимо учитывать, что объем органической и неорганической фазы не всегда одинаковы. Значение объемов для расчетов необходимо брать в литрах.

– количество вещества в исходном растворе:

$$n_{\varepsilon}^0 = C_{Co}^0 \cdot V \text{ моль.} \quad (12.4)$$

– количество вещества в рафинате:

$$n_{\varepsilon} = C_{Co} \cdot V \text{ моль.} \quad (12.5)$$

– количество вещества в экстракте:

$$n_o = n_{\varepsilon}^0 - n_{\varepsilon} \text{ моль.} \quad (12.6)$$

– концентрация вещества в органической фазе:

$$C_{oCo} = \frac{n_o}{V_o} \text{ моль/л.} \quad (12.7)$$

3. Рассчитывают степень извлечения:

$$R = \frac{C_o \cdot V_o}{C_o \cdot V_o + C_{\varepsilon} \cdot V_{\varepsilon}}. \quad (12.8)$$

4. Рассчитывают коэффициент распределения одним из двух способов:

$$\text{а) } D = \frac{C_o}{C_{\varepsilon}}, \quad (12.9)$$

$$\text{б) } R = \frac{D}{D + D \cdot \frac{V_{\varepsilon}}{V_o}} \rightarrow D = \frac{R}{1 - R} \cdot \frac{V_{\varepsilon}}{V_o}. \quad (12.10)$$

При многократной экстракции коэффициент распределения необходимо вычислять из зависимости R от числа экстракций:

$$R = 1 - \frac{1}{\left(D + \frac{V_o}{V_{\varepsilon}}\right)^n} \quad (12.11)$$

5. Результаты измерений и вычислений записывают в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Результаты измерений и вычислений

№ груп- пы	$V_в$	C_{Co}^0	V_o	n	C_{Co}	$C_o Co$	R	D
1	20		20	1				
2	20		10	2				
3	20		5	4				
4	20		10	1				
5	20		5	1				

VI. Статистическая обработка результатов определения D

1. Среднее значение величины вычисляют по формуле:

$$x_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (12.12)$$

2. Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2}{n - 1}}. \quad (12.13)$$

3. Результат измерения величины следует записывать:

$$x = x_{cp} \pm \frac{t_{0,95 f} \cdot s}{\sqrt{n}}. \quad (12.14)$$

где $t_{0,95 f}$ – коэффициент Стьюдента для степени свободы $f = n - 1$ с доверительной вероятностью 0,95.

4. По полученным данным делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия: экстракция, экстрагент, экстракт, рафинат, разбавитель.
2. Классификация экстракционных процессов по механизму.
3. Классификация экстракционных процессов по типу экстрагента.
4. Основные типы экстрагирующихся веществ.

5. Основные характеристики экстракционного извлечения металла: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициент разделения, коэффициент экстракции.

6. Охарактеризуйте залежи кобальта в земной коре и его производство.

7. Назовите способы экстракционного извлечения кобальта.

8. Проведение экстракции в данной работе.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

Тема: Извлечение стронция из технологических сред экстрагентом на основе краун-эфира.

Цель: изучить процесс извлечения стронция из технологических сред экстрагентом на основе краун-эфира.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Краун-эфиры (краун-соединения) – макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх – гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками.

Как правило, гетероатомом является атом кислорода. Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, то соответствующие соединения называются соответственно азакраун- или тиа-краун-эфирами. Если краун-эфиры конденсированы с бензольными или циклогексановыми кольцами, то они относятся к бензокраун- или циклогексанкраун-эфирам. Получены краун-эфиры, содержащие в цикле атомы P, Si, As, а также амидные, сложноэфирные и некоторые другие функциональные группы.

В тривиальных названиях краун-эфиров общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят перед и после слова «краун» (рис. 13.1).

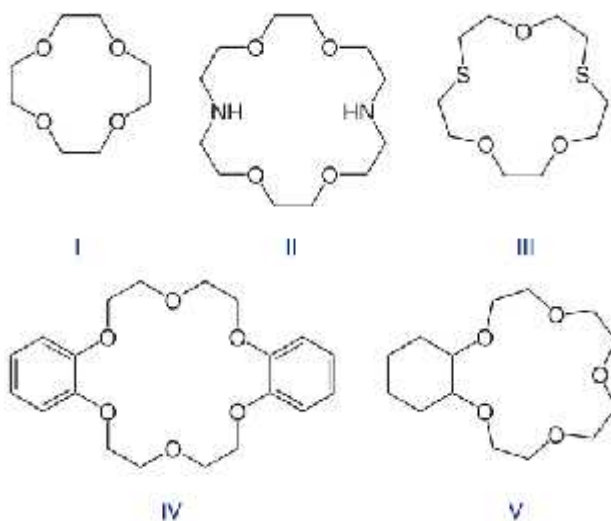


Рис. 13.1. Краун-эфиры: I – 12-краун-4; II – 1,10-диаза-18-краун-6; III – 1,7-дитиа-15-краун-5; IV – дибензо-18-краун-6; V – циклогексано-15-краун-5

Краун-эфиры являются вязкими жидкостями или кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей и плохо растворимыми в воде. Их химические свойства зависят от природы гетероатомов и функциональных групп в цикле.

Краун-эфиры образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, особенно щелочных и щелочноземельных (рис. 13.2). При этом катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается благодаря ион-дипольному взаимодействию с гетероатомами. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира (рис. 13.3).

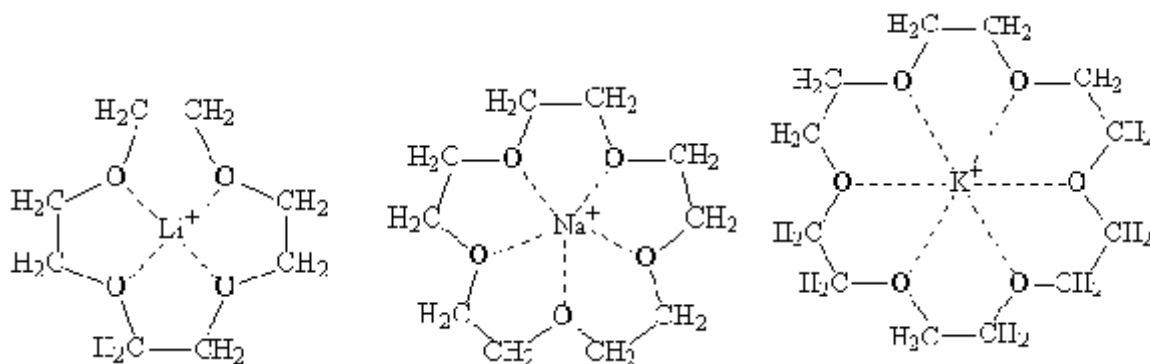


Рис. 13.2. Комплексы краун-эфиров с катионами щелочных металлов (пунктирными линиями показаны координационные связи)

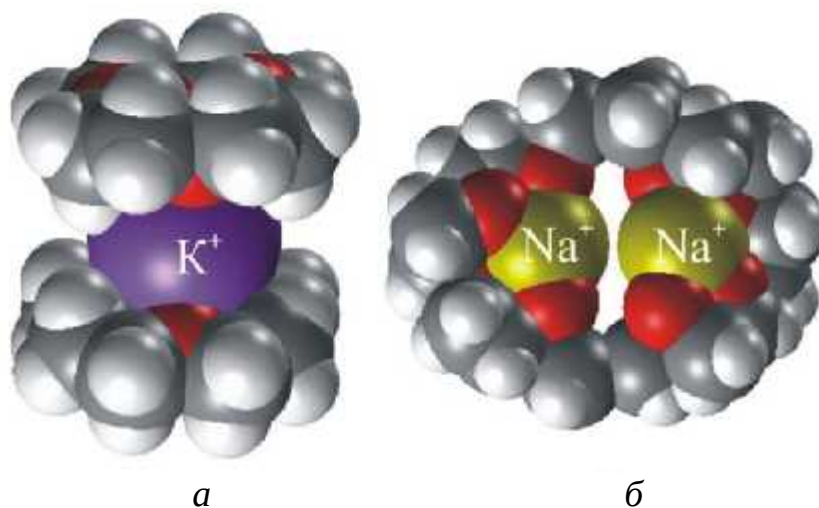


Рис. 13.3. Варианты объединения краун-эфиров с катионами различного размера:
а – две молекулы 12-краун-4 в комплексе с K^+ ; б – два катиона Na^+ в полости молекулы 24-краун-8

Комплексы, в отличие от образующих их неорганических солей, часто растворимы в органических растворителях, что позволяет создать гомо-

генную среду для многих химических реакций (например, как окислитель используется раствор перманганата калия в бензоле в присутствии краун-эфиров – «пурпурный бензол»). За счет высокой стабильности комплексного иона возможно существование таких необычных соединений щелочных металлов как алкалиды и электриды.

Краун-эфиры получают: конденсацией; внутримолекулярной циклизацией; циклоолигомеризацией; ацилированием; алкилированием.

Краун-эфиры используются:

- для концентрирования, разделения, очистки и регенерации металлов, в том числе редкоземельных;
- для разделения нуклидов, энантиомеров;
- как лекарственные препараты, антидоты, пестициды;
- для создания ион-селективных датчиков и мембран;
- как катализаторы в реакциях с участием анионов;
- в магнитно-резонансной томографии в качестве контрастного вещества (тетразакраун эфир циклен).

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4 ЭПАВ с пламенным атолизатором Пламя-3, укомплектованный устройством для коррекции неселективного поглощения (фона);
- спектральная лампа с полым катодом на элемент стронций тип ЛТ-2;
- аналитические лабораторные весы;
- ацетилен газообразный технический в баллоне с редуктором;
- компрессор, обеспечивающий давление на выходе не менее 0,3 МПа;
- экстрактор лабораторный ЭЛ-1;
- краун-эфир (дибензо-18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 или др.);
- хлороформ;
- дистиллированная вода;
- межгосударственный стандартный образец состава раствора иона стронция;
- мерные колбы на 25, 100 мл;
- мерные пробирки;
- пипетки на 2 мл;
- хлорид стронция;
- азотная кислота, конц. и 0,2 % раствор.

Порядок выполнения работы

I. Приготовление исходного раствора

1. Студенты делятся на 5 групп, каждая группа взвешивает определенное количество хлорида стронция:

- 1-я группа – 0,05 г;
- 2-я группа – 0,075 г.
- 1-я группа – 0,1 г;
- 1-я группа – 0,125 г;
- 2-я группа – 0,15 г.

После чего взвешенное количество SrCl_2 переносится в мерную колбу на 25 мл, добавляется 7 мл концентрированной азотной кислоты и доводится дистиллированной водой до метки, получают исходный раствор.

Рассчитывают содержание Sr^{2+} в исходном полученном растворе.

2. Отбирают 2 мл полученного исходного раствора в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки водой.

II. Приготовление экстрагента (общий для всех групп)

0,125 г краун-эфира растворяют в 50 мл хлороформа. Полученный раствор аккуратно делится на пять групп по 10 мл.

III. Проведение экстракции

1. Отбирают 10 мл исходного раствора и 10 мл экстрагента. Проводят экстракцию на лабораторном экстракторе ЭЛ-1 в течение 10 мин при 1000 об/мин.

2. От рафината отбирают 2 мл в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки водой.

IV. Приготовление градуировочных растворов

1. Приготовление рабочего раствора стронция массовой концентрацией 50 мг/л.

Пипеткой отбирают 5 мл раствора стандартного образца состава раствора иона стронция и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 л полученного раствора содержится 50 мг стронция.

2. Приготовление градуировочных растворов стронция с массовой концентрацией 2, 4, 8 мг/л.

В мерные колбы вместимостью 50 мл приливают 2, 4, 8 мл рабочего раствора стронция с массовой концентрацией 50 мг/л, доводят до метки азотной кислотой, с массовой долей 0,2 %. В 1 л полученных растворов содержится 2; 4; 8 мг стронция.

V. Определение стронция на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ

1. Настраивают комплекс Сатурн-4 ЭПАВ для работы, для чего задают и отрабатывают параметры работы блока оптического для определяемого элемента (Sr) согласно табл. 13.1.

Таблица 13.1

Режимы работы блока оптического Сатурн-4 ЭПАВ

Параметр	Sr
Источник линейчатого спектра ЛПК	ЛТ
Источник сплошного спектра ЛНС	КГМ
Ток, мА*	15
Коэффициенты усиления рабочего канала, A^*	15
Коэффициенты усиления сравнительного канала, A_2^*	15
Рабочая длина волны, нм	460,7
Номер рабочей дифракционной решетки, 1/2	1
Ширина щели монохроматора, мм*	0,2

*Параметры, отмеченные звездочкой, указаны ориентировочно и выбираются индивидуально для каждого прибора.

2. Для определения массовой концентрации определяемого элемента (Sr) в пробе комплекс программируют для работы по методу градуировочного графика. В экранной форме «Измерение» устанавливают следующие режимы работы:

- определяемый элемент – Sr;
- метод измерения – абсорбционный;
- тип атомизатора – пламя;
- режим дозирования – ручной;
- измеряемая величина – концентрация;
- измеряемый параметр сигнала – амплитуда пика;
- компенсация ноля, с – 0;
- задержка начала измерения, с – 2;
- время измерения, с – 1;
- постоянная сглаживания – 15;
- постоянная фильтра – 8;

- единицы измерения – мг/дм³;
- метод градуировка – градуировочных растворов.

3. Пробу вводят через распылитель в горелку «ацетилен – воздух». Измерение атомного поглощения элемента (Sr) в каждой пробе проводят не менее трех раз.

4. Измерения выполняют в следующей последовательности:

- измеряют оптическую плотность нулевого раствора (азотной кислотой с массовой долей 0,2 %) по определяемому элементу (Sr);
- для получения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного поглощения каждого градуировочного раствора определяемого элемента (Sr) в порядке возрастания концентраций;
- измеряют массовую концентрацию определяемого элемента (Sr) в исследуемых растворах.

VI. Выполнение расчетов и обработка результатов

1. Коэффициент распределения определяют по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C}{C}, \quad (13.1)$$

где C_0 – исходная концентрация стронция в водном растворе, мг/л;

C – равновесная концентрация стронция в рафинате, мг/л.

2. Степень извлечения рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C) \cdot V_o}{(C_0 - C) \cdot V_o - C \cdot V_g}. \quad (13.2)$$

3. Полученные результаты измерений и вычислений заносят в табл. 13.2.

4. Строят графические зависимости $D = f(C_0)$, $R = f(C_0)$.

5. По полученным результатам делают выводы.

Таблица 13.2

Результаты измерений и вычислений

№ группы	C_0 , мг/л	C , мг/л	D	R
1				
2				
3				
4				
5				

Контрольные вопросы

1. Основные понятия: экстракция, экстрагент, экстракт, рафинат, разбавитель.
2. Классификация экстракционных процессов по механизму.
3. Классификация экстракционных процессов по типу экстрагента.
4. Основные типы экстрагирующихся веществ.
5. Основные характеристики экстракционного извлечения металла: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициент разделения, коэффициент экстракции.
6. Проведение экстракции в данной работе.
7. Что такое краун-эфиры? Назовите их номенклатуру, свойства, способы получения и области применения.
8. Опишите комплексообразование краун-эфиров.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

Тема: Радиометрическое определение эффективности азотнокислого выщелачивания урана

Цель: научиться экспериментально определять эффективность азотнокислого выщелачивания урана на примере природных урансодержащих материалов.

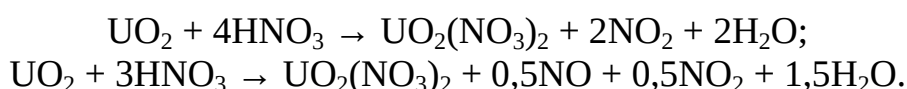
Пояснения (теория, основные характеристики)

Выщелачивание в технологии урана применяют для его извлечения из руды, а также из отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

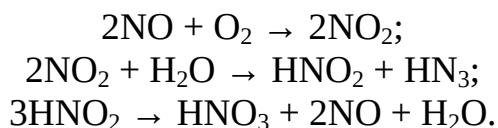
Для извлечения урана из руды выщелачивание проводят растворами соды или минеральных кислот (серной, смеси серной и азотной (меланж), иногда редко азотной) на холоде или при подогреве до 40 – 50 °С. В результате выщелачивания получают бедные растворы, содержащие 0,5 – 2 г/л урана.

Азотнокислое выщелачивание урана применяют для растворения ОЯТ. Как правило, отработанное оксидное топливо растворяют в азотной кислоте после механического удаления оболочки. Растворение UO_2 в кипящей 8 М HNO_3 происходит быстро и без образования нерастворимых осадков.

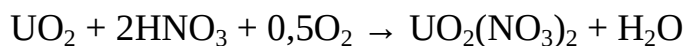
Количество азотной кислоты, необходимой для окисления урана при растворении UO_2 , зависит от концентрации компонентов в растворе (оно изменяется в пределах 1 – 2 моль на 1 моль UO_2), поэтому реакцию растворения можно представить уравнениями:



Почти во всех процессах растворения ОЯТ выделяются оксиды азота: диоксид NO_2 и оксид NO . Для их окисления в систему добавляют кислород или чаще всего обычный воздух. В результате ряда окислительных реакций образуется азотная кислота:



При полном окислении и поглощении в виде HNO_3 оксидов азота в условиях их непрерывной циркуляции в аппарате для растворения уравнение реакции упрощается:



Скорость растворения диоксида урана в азотной кислоте повышается с увеличением концентрации кислоты. Она также зависит от температуры, условий изготовления ТВЭЛов и условий облучения материала в реакторе.

Наиболее ответственными операциями при осуществлении процесса растворения топлива в производственных условиях являются контроль реакции и обращение с газами, выделяющимися при растворении.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- альфа-бета радиометр УМФ-2000;
- металлические подложки;
- водяная баня;
- песчаная баня;
- фарфоровые чашки;
- тигельные щипцы;
- аналитические весы;
- механическая мешалка;
- термостойкий стакан или колба на 250 мл;
- пипетки на 5, 10, 20 мл;
- природный урансодержащий материал;
- азотная кислота, конц.;
- дистиллированная вода;
- спиртоэфирная смесь.

Описание лабораторной установки

Низкофоновый альфа-бета-радиометр с кремниевым детектором УМФ-2000 (рис. 14.1) предназначен для измерения малых активностей суммарной альфа- и бета-активности природных и питьевых вод, пищевых продуктов, почвы и воздушной среды.

Радиометр УМФ-2000 для измерения альфа-бета-активности выполняет измерения:

- суммарной активности альфа-излучающих нуклидов в «толстых» и «тонких» счетных образцах проб объектов окружающей среды;
- суммарной активности бета-излучающих нуклидов в счетных образцах проб пищевых продуктов, почвы, воды, на воздушных фильтрах и проб, полученных методами селективной радиохимической экстракции;
- альфа-активности нуклидов в счетных образцах, полученных после селективной радиохимической экстракции.



Рис. 14.1. Радиометр УМФ-2000

Порядок выполнения работы

I. Выщелачивание урана

1. Студенты делятся на три группы, каждая группа взвешивает свою навеску исходного материала:

- 1-я группа – 0,5 г;
- 2-я группа – 0,75 г;
- 3-я группа – 1 г;

Полученную навеску поместить в термостойкий стакан или колбу на 250 мл.

2. Добавляют в стакан 15 мл концентрированной азотной кислоты и 185 мл дистиллированной воды.

3. Полученную смесь нагревают на водяной бане при перемешивании.

4. При достижении температуры раствора 70 – 80 °С, отметить время начала выщелачивания.

5. По истечении 20 мин остановить перемешивание, дать раствору отстояться в течение 0,5 мин и отобрать из осветленной зоны пробу раствора 25 мл для определения содержания урана.

6. Снова включают мешалку и вести опыт в соответствии с табл. 14.1.

Таблица 14.1

Время взятия проб раствора

№ пробы	1	2	3	4	5	6
Время от начала опыта, мин	20	40	60	80	100	120

II. Подготовка проб

1. Отобранные пробы высушивают на песчаной бане, предварительно взвесив посуду для высушивания.

2. На металлическую предварительно взвешенную подложку с помощью спиртоэфирной смеси соскребают часть осадка и взвешивают его.

III. Подготовка радиометра УМФ-2000

1. Включить радиометр в сеть и перевести переключатель сети, расположенный на задней панели, в положение «СЕТЬ ВКЛ». При этом должен загореться красный светодиод, расположенный рядом с надписью «СЕТЬ» на передней панели радиометра.

2. Прогреть радиометр в течение 30 мин.

3. Посредством переключателя режимов выбрать режим « α , β ».

4. Провести контрольное измерение фона с экспозицией не менее 1000 с, при этом пустая, предварительно протертая салфеткой, смоченной спиртом, подложка загрузается в счетное положение.

IV. Проведение измерений на радиометре УМФ-2000

Измерения проводят в режиме « α , β ». Время измерения 1000. Фиксируется время измерения и счет по альфа- и бета-каналам.

V. Обработка результатов измерений

1. Рассчитывают среднее значение счета за время t от счетного образца вместе с фоном ($N_{сч}$) по формуле:

$$N_{сч} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{k} \text{ имп,} \quad (14.1)$$

где k – число измерений;

N_i – счет от i -го измерения, имп.

2. На основе ранее проведенных измерений фона рассчитывают среднее значение фонового счета:

$$N_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^l N_{\phi i}}{l} \text{ имп,} \quad (14.2)$$

где l – число измерений фона;

$N_{\phi i}$ – счет от i -го измерения фона, имп.

3. Рассчитывают среднее значение счета от счетного образца без фона (N_α и N_β):

$$N = N_{сч} - N_\phi \text{ имп.} \quad (14.3)$$

4. Рассчитывают альфа и бета активность счетного образца в Бк для альфа канала:

$$A_a = \frac{N_a}{t \cdot Eff_a} \text{ Бк,} \quad (14.4)$$

и для бета канала:

$$A_b = \frac{N_b - N_a \cdot K_{tr}}{t \cdot Eff_b} \text{ Бк,} \quad (14.5)$$

где N_α – счет для альфа канала, имп;

N_β – счет для бета канала, имп;

Eff_α , Eff_β – чувствительности к альфа-излучению и бета-излучению (выбирают из табл. 14.2);

K_{tr} – коэффициент переноса альфа счета в бета-канал (выбирают из табл. 14.2).

Таблица 14.2

Зависимость чувствительности к альфа- и бета-излучению и коэффициента переноса альфа счета в бета-канал от массы аликвоты

Масса, мг	Eff_α	Eff_β	K_{tr}	Масса, мг	Eff_α	Eff_β	K_{tr}
50	0,056	0,205	0,2904	160	0,025	0,172	0,2921
60	0,050	0,202	0,2909	180	0,023	0,166	0,2923
70	0,045	0,199	0,2911	200	0,021	0,160	0,2924
80	0,041	0,196	0,2913	220	0,020	0,154	0,2925
90	0,038	0,193	0,2914	240	0,020	0,148	0,2926
100	0,035	0,190	0,2916	260	0,018	0,142	0,2927
120	0,031	0,184	0,2918	280	0,017	0,136	0,2928
140	0,027	0,178	0,2920	300	0,016	0,130	0,2929

5. Объемная суммарная альфа-активность в исходной пробе рассчитывается по формуле:

$$A_{анп} = \frac{A_a}{V} \cdot \frac{M}{m} \text{ Бк/л,} \quad (14.6)$$

где V – объем исходной пробы, л;

M и m – масса выпаренного остатка пробы и масса аликвоты в кювете (масса счетного образца) соответственно, г.

Аналогично объемная суммарная бета-активность:

$$A_{\text{бпр}} = \frac{A_{\text{б}}}{V} \cdot \frac{M}{m} \text{ Бк/л.} \quad (14.7)$$

6. Полученные результаты заносят в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Результаты расчетов и измерений

№ группы	Время выщелачивания, мин	N_{α} , имп	N_{β} , имп	A_{α} , Бк	A_{β} , Бк	$A_{\alpha\text{пр}}$, Бк/л	$A_{\beta\text{пр}}$, Бк/л
1	30						
	60						
	90						
	120						
2	30						
	60						
	90						
	120						
3	30						
	60						
	90						
	120						

7. Строят графические зависимости $A_{\alpha\text{пр}} = f(t)$, $A_{\beta\text{пр}} = f(t)$.

8. По полученным данным делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Опишите взаимодействие радиоактивного излучения с веществом.
2. Назовите и опишите существующие счетчики излучения.
3. Назовите и опишите радиометрические методы анализа.
4. Что такое активационный анализ? Опишите его сущность. Назовите виды и достоинства.
5. Опишите абсолютный и относительный методы количественного определения в активационном анализе.
6. Опишите нейтронный активационный анализ, гамма-спектроскопию, фотоядерный активационный анализ.

7. Опишите устройство и принцип работы альфа-бета радиометра УМФ-2000.

8. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

9. Для каких целей и чем проводят выщелачивание урана?

10. Опишите азотнокислое выщелачивание урана из ОЯТ.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 15

Тема: Радиометрическое определение эффективности соосаждения Th диоксидом марганца.

Цель: экспериментальное определение эффективности соосаждения ^{234}Th диоксидом марганца на примере природных урансодержащих материалов.

Пояснения (теория, основные характеристики)

Метод соосаждения ^{234}Th диоксидом марганца основан на образовании тонкодисперсной взвеси микрокристаллов MnO_2 непосредственно в обрабатываемой пробе за счет химической реакции между перманганатом калия и двухлористым марганцем, после чего взвесь вместе с адсорбированным на ней ^{234}Th отфильтровывается на мембранные фильтры, а полученные тонкослойные препараты подвергаются прямой радиометрии β -излучения ^{234}Th . Это позволяет определять содержание ^{234}Th в сравнительно небольших объемах пробы, что является основным преимуществом данного метода.

Средства измерительной техники, вспомогательные устройства, материалы, растворы

- альфа-бета радиометр УМФ-2000;
- металлические подложки;
- иономер лабораторный И-160МИ;
- центрифуга;
- водяная баня;
- сушильный шкаф;
- фарфоровые чашки;
- тигельные щипцы;
- аналитические весы;
- механическая мешалка;
- термостойкий стакан или колба на 250 мл;
- пипетки на 5, 10, 20 мл;
- природный урансодержащий материал;
- азотная кислота, конц.;
- раствор аммония; 25 %;
- раствор перманганата калия, насыщ.;
- раствор двухлористого марганца, конц.;
- спиртоэфирная смесь.

Порядок выполнения работы

I. Соосаждение

1. Студенты делятся на три группы, каждая группа взвешивает свою навеску исходного материала:

- 1-я группа – 1 г;
- 2-я группа – 1,5 г;
- 3-я группа – 2 г.

Полученную навеску поместить в термостойкий стакан или колбу на 250 мл.

2. Добавляют в стакан 10 мл концентрированной азотной кислоты и 140 мл дистиллированной воды и нагревают при перемешивании на водяной бане при 70 – 80 °С в течение 30 минут.

3. Немного охлаждают раствор и фильтруют через фильтровальную бумагу.

4. В фильтрат добавляют в него несколько капель 25 % раствора аммония до стабилизации рН на уровне 8 – 9, который контролируют с помощью иономера.

5. Затем вносят 1 мл насыщенного раствора перманганата калия и 0,5 мл концентрированного раствора двухлористого марганца.

6. Спустя 0,5 – 1 ч образовавшийся осадок центрифугируют, предварительно взвесив центрифужную пробирку.

II. Подготовка проб

1. Образовавшийся осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 – 110 °С. Взвешивают образовавшийся осадок.

2. На металлическую предварительно взвешенную подложку с помощью спиртоэфирной смеси соскребают часть осадка и взвешивают его.

III. Подготовка радиометра УМФ-2000

1. Включить радиометр в сеть и перевести переключатель сети, расположенный на задней панели, в положение «СЕТЬ ВКЛ». При этом должен загореться красный светодиод, расположенный рядом с надписью «СЕТЬ» на передней панели радиометра.

2. Прогреть радиометр в течение 30 мин.

3. Посредством переключателя режимов выбрать режим « α , β ».

4. Провести контрольное измерение фона с экспозицией не менее 1000 с, при этом пустая, предварительно протертая салфеткой, смоченной спиртом, подложка загружается в счетное положение.

IV. Проведение измерений на радиометре УМФ-2000

Измерения проводят в режиме « α , β ». Время измерения 1000. Фиксируется время измерения и счет по альфа- и бета-каналам.

V. Обработка результатов измерений

1. Рассчитывают среднее значение счета за время t от счетного образца вместе с фоном ($N_{сч}$) по формуле:

$$N_{сч} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{k} \text{ имп,} \quad (15.1)$$

где k – число измерений;

N_i – счет от i -го измерения, имп.

2. На основе ранее проведенных измерений фона рассчитывают среднее значение фонового счета:

$$N_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^l N_{\phi i}}{l} \text{ имп,} \quad (15.2)$$

где l – число измерений фона;

$N_{\phi i}$ – счет от i -го измерения фона, имп.

3. Рассчитывают среднее значение счета от счетного образца без фона (N_{α} и N_{β}):

$$N = N_{сч} - N_{\phi} \text{ имп.} \quad (15.3)$$

4. Рассчитывают альфа и бета активность счетного образца в Бк для альфа канала:

$$A_a = \frac{N_a}{t \cdot Eff_a} \text{ Бк,} \quad (15.4)$$

и для бета канала:

$$A_b = \frac{N_b - N_a \cdot K_{tr}}{t \cdot Eff_b} \text{ Бк,} \quad (15.5)$$

где N_{α} – счет для альфа канала, имп;

N_{β} – счет для бета канала, имп;

Eff_{α} , Eff_{β} – чувствительности к альфа-излучению и бета-излучению (выбирают из табл. 14.2);

K_{tr} – коэффициент переноса альфа счета в бета-канал (выбирают из табл. 14.2).

5. Объемная суммарная альфа-активность в исходной пробе рассчитывается по формуле:

$$A_{\alpha np} = \frac{A_{\alpha}}{V} \cdot \frac{M}{m} \text{ Бк/л}, \quad (15.6)$$

где V – объем исходной пробы, л;

M и m – масса выпаренного остатка пробы и масса аликвоты в кювете (масса счетного образца) соответственно, г.

Аналогично объемная суммарная бета-активность:

$$A_{\beta np} = \frac{A_{\beta}}{V} \cdot \frac{M}{m} \text{ Бк/л}. \quad (15.7)$$

6. Полученные результаты заносят в табл. 15.1. Делают выводы.

Таблица 15.1

Результаты расчетов и измерений

№ группы	N_{α} , имп	N_{β} , имп	A_{α} , Бк	A_{β} , Бк	$A_{\alpha np}$, Бк/л	$A_{\beta np}$, Бк/л
1						
2						
3						

Контрольные вопросы

1. Опишите взаимодействие радиоактивного излучения с веществом.
2. Назовите и опишите существующие счетчики излучения.
3. Назовите и опишите радиометрические методы анализа.
4. Что такое активационный анализ? Опишите его сущность. Назовите виды и достоинства.
5. Опишите абсолютный и относительный методы количественного определения в активационном анализе.
6. Опишите нейтронный активационный анализ, гамма-спектроскопию, фотоядерный активационный анализ.
7. В чем заключается метод соосаждения ^{234}Th диоксидом марганца?
8. Опишите устройство и принцип работы альфа-бета радиометра УМФ-2000.
9. Опишите, как проводится данная лабораторная работа.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А. Физико-химические методы исследования и анализа: уч. пос. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 168 с.
2. Соколовский А.Е., Радион Е.В. Физико-химические методы анализа. – Минск: БГТУ, 2007. – 128 с.
3. Довгий И.И., Бежин Н.А. Процессы и аппараты гидрометаллургических производств редких и радиоактивных металлов: Учебник. – Севастополь: СНУЯЭиП, 2012. – 278 с: ил.
4. Бежин Н.А., Довгий И.И., Балиоз А.В. Системы и оборудования гидрометаллургических заводов: лабораторный практикум. – Севастополь: СНУЯЭиП, 2012. – 108 с.
5. Бежин Н.А., Довгий И.И. Радиохимические технологии: Учебник. – Севастополь: СНУЯЭиП, 2011. – 312 с.: ил.
6. Пругло Г.Ф., Комиссаренков А.А., Федоров В.А. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие. – С.-Пб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2010. – 52 с.

Дополнительная литература

1. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алексовского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.: ил.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Фадеева В.И., Шеховцева Т.Н., Иванов В.М. [и др.] Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2003. – 463 с.: ил.
4. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. – Донецк: ДонНУ, 2003. – 327 с.

Справочная литература

1. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 964 с.
2. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 2. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 982 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 3. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 692 с.

Учебное издание

**Бежин Николай Алексеевич
Выдыш Анастасия Александровна**

**МЕТОДЫ
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Издано в авторской редакции

Изд. № 109/18. Объем 5,75 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»