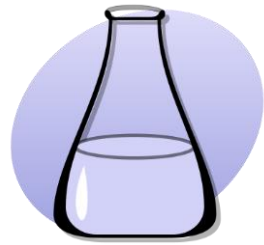
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет"

Кафедра материаловедения и физики металлов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам № 1-3 по дисциплине
«Методы контроля и анализа веществ»
для студентов направления 22.03.02 «Металлургия»,
профиля «Технология литейных процессов»
очной формы обучения



Воронеж 2016

Составитель канд. техн. наук Л.С. Печенкина

УДК 669.3571+669.721.5

Методические указания к лабораторным работам № 1-3 по дисциплине «Методы контроля и анализа веществ» для студентов направления 22.03.02 «Металлургия», профиля «Технология литейных процессов» очной формы обучения / ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет"; сост. Л.С. Печенкина. Воронеж, 2016. 28 с.

Методические указания предназначены для студентов, выполняющих лабораторные работы по изучению методов контроля химической неоднородности в сплавах, определению типа сплава, обнаружению характерных элементов. Приведены краткие теоретические сведения и контрольные вопросы; даны объем, порядок выполнения работ, указания по составлению отчетов.

Предназначены для студентов третьего курса.

Методические указания подготовлены в электронном виде и содержатся в файле МКАВ Р.pdf.

Табл. 4. Ил. 3. Библиогр.: 3 назв.

Рецензент канд. физ.-мат. наук, доц. А.А. Лукин

Ответственный за выпуск зав. кафедрой канд. физ.-мат. наук, доц. Д.Г. Жиляков

Печатается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет", 2016

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СПЛАВА (ЛИКВАЦИИ)

Цель работы: изучить задачи макроанализа, ликвацию в сплавах, причины её возникновения и способы выявления.

1. Общие сведения

Макроскопический анализ заключается в определении строения металла (макростроения) невооруженным глазом или через лупу при небольших увеличениях (до 30 раз). В этом случае можно одновременно наблюдать большую поверхность заготовки (детали), что часто позволяет судить о качестве металла и определять условия предшествующей обработки, влияющие на сплошность металла и особенности его строения после затвердевания при литье, а также характер и качество обработки, применявшейся для придания детали окончательной формы и свойств (обработка давлением, сварка, резание). Макроанализ в отличие от микроскопического анализа не позволяет определить всех особенностей строения металла. Поэтому часто макроанализ является не окончательным, а лишь предварительным видом исследования. По данным макроанализа можно выбрать те участки изучаемой детали, которые надо подвергнуть дальнейшему, более подробному микроскопическому исследованию. Результаты макроскопического анализа можно в необходимых случаях зафиксировать, получив снимок макроструктуры исследуемого места детали или заготовки. Для этой цели применяют специальные установки, позволяющие проводить фотосъемку плоских и рельефных объектов при увеличении от 0,5 до 30 раз.

Макростроение можно изучать не только непосредственно на поверхности металла (например, отливок, поковок), но и в изломе заготовки (детали), а также после предварительной подготовки исследуемой поверхности, заключающейся в ее шлифовании и травлении специальными реактивами. Шлифованный и протравленный образец называют макрошлифом; если макрошлиф изготовлен в поперечном сечении детали, то его иногда называют темплетом. Нашлифованной поверхности не должно быть загрязнений, следов масла и т. п.

Методом макроанализа определяют:

- вид излома — вязкий, хрупкий, нафталинистый (в стали), камневидный (в стали) и т. д.;

- нарушения сплошности металла - усадочная рыхлость, центральная пористость, свищи, подкорковые пузыри, межкристаллитные трещины и возникшие при обработке давлением и термической об. работке, флокены в стали, дефекты сварки (непровары, газовые пузыри и др.);

- дендритное строение, зону транскристаллизации в литом металле;

- химическую неоднородность литого металла (ликвацию) и присутствие в нем грубых включений;

- волокнистую структуру деформированного металла;

- структурную и химическую неоднородность металла, созданную термической, термомеханической или химикотермической обработкой.

При этом вид излома определяют непосредственным наблюдением, тогда как остальные особенности макростроения на макрошлифах.

Излом может быть разным по форме, виду и способности к отражению света и следовательно, различаться в зависимости от состава металла, его строения, отдельных дефектов, условий обработки и напряженного состояния, при котором произошло разрушение образца (детали). Анализ излома

позволяет установить многие особенности строения материалов, а в ряде случаев и причины хрупкого или вязкого разрушения. Ниже указываются более часто наблюдаемые характеристики излома сталей и чугунов.

По форме различают излом ровный, блестящий и с выступами или чашечкой. Первый вид излома характерен для хрупкого состояния, когда разрушение в условиях растяжения или изгиба (ударного) произошло без видимой пластической деформации, а второй — для вязкого состояния. Это описание излома может изменяться в зависимости от условий разрушения и поэтому оно приближенно и в некоторых случаях недостаточно точное. Излом, происходящий при кручении, наоборот, ровный и перпендикулярен оси образца у вязкого металла и сложной формы (по винтовой линии) у хрупкого.

Анализ строения излома более полно характеризует поведение металла при разрушении. По этому признаку различают изломы

- кристаллический (блестящий с фасетками) — наблюдается при хрупком разрушении сталей пониженной вязкости (в том числе закаленных со значительным перегревом) и сталей, испытанных ниже порога хладноломкости.

- матовый или волокнистый (зерна в этом случае не видны) — наблюдается при вязком разрушении, которому предшествовала значительная пластическая деформация.

- смешанный (кристаллический в одних участках и волокнистый в других) — характерен, например, для стали, разрушенной в переходном температурном интервале между верхним и нижним порогами хладноломкости или для стали прокалившейся не полностью - в закаленной поверхностной зоне излом матовый (фарфоровидный), а в середине кристаллический. По характеру излома определяют температуру порога хладноломкости — такую температуру испытаний на ударный изгиб, когда в изломе фиксируется 50 % волокнистого и 50 % кристаллического излома. Такая тем-

пература часто обозначается как T_{50}. Смешанный излом наблюдают также в условиях усталостного разрушения. Излом со своеобразными белыми пятнами, называемыми флокенами - наблюдается сравнительно редко в сталях определенного состава и является признаком брака из-за резкого снижения вязкости вследствие микроликвации и влияния водорода, присутствующего в стали. По отражению света излом может быть светлым, характерным для стали и белых чугунов, т. е. чугунов, в которых весь углерод связан в цементите, и темным у чугунов с графитом (серых, ковких и высокопрочных).

Ликвация в сплавах - это химическая неоднородность их. В процессе кристаллизации ранее однородного жидкого сплава, происходит перераспределение примесей, как по сечению дендритов, так и между отдельными объемами металла: развивается дендритная и зональная ликвация. Ликвация примесей обусловлена различием их растворимости в твердом и жидком металле.

Существует несколько разновидностей ликвации, основными из которых являются: дендритная (внутрикристаллическая), зональная и гравитационная (по плотности).

Ликвация дендритная в сплавах эвтектического типа существенно изменяет их структуру и свойства. Она является следствием постепенного изменения состава образующейся твердой фазы при затвердевании сплава в интервале температур $t_{ликв} - t_{сол}$. Оси дендритов, образовавшиеся при более высоких температурах, обогащены компонентом, повышающим точку солидуса, а оси и межосевые пространства, образовавшиеся при более низких температурах, обогащены компонентом, понижающим точку солидуса.

В системах эвтектического и перитектического типа дендритная ликвация приводит к более сильным (по сравнению со сплавами в непрерывном ряду твердых растворов) отклонениям структуры от равновесного состояния.

В результате отклонения от равновесия в процессе кристаллизации литой сплав имеет следующие основные недостатки:

- Пластичность сплава обычно снижается, если в результате дендритной ликвации появляется избыточная хрупкая фаза. Особенно сильно снижается пластичность при образовании по границам дендритных ячеек сплошных прослоек из грубых частиц хрупких соединений (интерметаллидов, карбидов и др.).

- Центральные участки дендритных ячеек и их границы, имеющие различный химический состав, образуют микрогальванические пары. Поэтому внутрикристаллитная ликвация твердого раствора снижает стойкость против электрохимической коррозии.

- При обработке давлением (при прокатке и прессовании) микро-участки, имеющие разный, химический состав, вытягиваются, и может возникнуть строчечная структура. Такая структура обусловливает анизотропию свойств в изделии и повышенную склонность к межкристаллитному, а также к шиферному излому. В поперечном направлении может наблюдаться сильное снижение относительного удлинения, сужения и удельной вязкости.

- Дендритная ликвация понижает температуру солидуса, что, как правило, нежелательно. Например, при быстром нагреве под закалку или обработку давлением изделие может частично оплавиться. Сплавляются участки, в которых находится неравномерно образовавшаяся эвтектика, а также межосные пространства в кристаллах твердого раствора, обогащенные компонентами, снижающими точку солидуса.

- Структура и свойства литого сплава нестабильны во времени. В изделии, работающем при повышенных температурах, могут самопроизвольно постепенно выравниваться состав твердого раствора и рассасываться избыточные фазы. Эти процессы вызывают ускорение ползучести, а также постепенное изменение свойств, которое может выйти за допустимые пределы.

Для устранения недостатков литой структуры, обусловленных дендритной ликвацией, отливки подвергают гомогенизационному отжигу.

Зональная ликвация - неоднородность химического состава в макро объемах отливки. Различают прямую зональную ликвацию и обратную. Прямая ликвация заключается в повышении концентрации компонентов или примесей в центральных участках отливки. Она образуется вследствие оттеснения ликвата фронтом растущих кристаллитов и вследствие захвата ликвата осями растущих дендритов. С увеличением скорости охлаждения отливки прямая ликвация уменьшается; при некоторой скорости охлаждения прямая ликвация полностью подавляется и достигается однородность химического состава в макрообъемах.

Обратная зональная ликвация заключается в повышении концентрации компонентов в периферийной части отливки. Особенно сильное развитие она получает при литье некоторых широкоинтервальных цветных сплавов; в сталях и чугунах обратная ликвация выражена слабо. На развитие ликвации влияют следующие факторы: скорости охлаждения отливки, ее масса, химический состав стали, форма отливки, температура и скорость разливки, внешние механические воздействия. Зональная ликвация отжигом не может быть ослаблена или устранена.

Углерод и вредные примеси - сера и фосфор - относятся к числу элементов, обладающих повышенной склонностью к ликвации (зональной и дендритной). Степень и характер ликвации зависят не только от содержания углерода и вредных примесей, но и от условий разливки и кристаллизации отливки и последующей обработки давлением (если таковая предусмотрена технологией).

Макроанализ выявляет ликвации этих элементов в стали. Но макро анализ дает лишь качественную оценку химической неоднородности и в отличие от химического анализа не определяет количественного содержания углерода и вредных элементов. Однако макроанализ обладает по сравнению с хи-

мическим анализом тем преимуществом, что показывает неоднородность в распределении примесей (ликвацию) по сечению (объему) изучаемой заготовки и, таким образом, обнаруживает участки, более загрязненные или, наоборот, более чистые по содержанию примесей.

2. Техника безопасности при выполнении работы

Все операции по приготовлению шлифов следует проводить в специальном вентилируемом помещении. На шлифовальных и полировальных станках должны быть установлены местные отсосы. Шлиф следует крепко держать в руке, чтобы он не вырвался и не нанес повреждений.

Особую осторожность следует проявлять при применении химических веществ для приготовления реактивов и электролитов. Следует избегать попадания этих веществ на кожные покровы и слизистые оболочки.

2. Работать следует в спецодежде (халате). Рукава халата должны быть застегнуты. При разливе кислот и других едких жидкостей, а также при дроблении твердых едких веществ необходимо надевать прорезиненный фартук и сапоги, резиновые перчатки и защитные очки.

При травлении шлифов нужно соблюдать все правила техники безопасности, предусмотренные для работы с ядовитыми и вредными химическими веществами.

По окончании работы следует привести в порядок спецодежду: нейтрализовать все вредные вещества, сильно загрязненную одежду выстирать. Рабочее помещение тщательно убрать.

3. Порядок выполнения работы

Для выявления ликвации серы применяют метод серных отпечатков (метод Баумана). Для этого:

Поверхность макрошлифа, хорошо шлифованную наждачной бумагой тонкого номера, протереть ватой, смоченной спиртом, для снятия следов абразивного материала, металлической пыли и других загрязнений.

Лист глянцевой бромсеребряной фотобумаги на свету смочить и выдержать в течение 5-10 минут в 5 %-ном водном растворе серной кислоты, слегка просушить между листами фильтровальной бумаги для удаления излишнего раствора. На приготовленный шлиф наложить фотобумагу и осторожно, не допуская её смещения, прогладить рукой или резиновым валиком для удаления оставшихся между бумагой и макрошлифом пузырьков воздуха, так как они оставляют на фотобумаге белые пятна, маскирующие результат анализа. Фотобумагу выдержать на макрошлифе 2-3 минуты и осторожно снять с макрошлифа.

Сера находится в стали в виде соединений с марганцем (MnS) и с железом (FeS). На тех участках поверхности металла, в которых имеются скопления сернистых соединений (сульфидов), происходит реакция между ними и серной кислотой, оставшейся на фотобумаге:

$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S$$
$$MnS + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2S$$

Образующийся сероводород непосредственно против очагов своего выделения воздействует на кристаллики бромистого серебра фотоэмульсии. В них происходит реакция

$$2AgBr + H_2S \rightarrow 2HBr + Ag_2S$$

Сернистое серебро имеет темный цвет. Поэтому образующиеся на фотобумаге темные участки выявляют форму и характер распределения включений сульфидов в исследуемой стали (или чугуне).

Снятую с макрошлифа фотобумагу промыть струей воды, зафиксировать 20-30 минут в растворе гипосульфита, снова промыть (примерно 10 минут) в воде и просушить.

Для выявления ликвации фосфора в отливках из сплавов на основе железа следует применить реактив, содержащий 85 г $CuCl_2$, 53г NH_4Cl (на 1000 мл воды)(реактив Гейна). Реактив нанести на поверхность шлифа тампоном, после травления тщательно промыть под струей воды, смывая медь ватным тампоном. Внимательно осмотреть шлиф. В участках, обогащенных фосфором, медь выделяется менее интенсивно и поэтому меньше защищает поверхность металла от травящего действия хлористых солей реактива. Участки со скоплением фосфора имеют более темный цвет, чем остальной металл.

Лучшие результаты получаются на шлифах стали с содержанием углерода до 0,6 %. В стали с большим содержанием углерода осадок меди плохо смывается со шлифа.

Поскольку сера и фосфор имеют почти одинаковый характер распределения в стали, то данный реактив выявляет одновременно и ликвацию серы.

Другой реактив, пригодный для выявления ликвации фосфора (одновременно Si, Mn), имеет состав: хлорная медь - 1,5 г; пикриновая кислота - 5 г; соляная кислота (d =1,19 г/см^3) - 20 мл; этиловый спирт - 1000 мл; дистиллированная вода - 100 мл. Способ нанесения реактива на поверхность шлифа - тампоном; после травления шлиф тщательно промыть под краном.

Для определения ликвации углерода можно применить травящие реактивы различных составов:

а) 85 г $CuCl_2$, 53 NH_4Cl на 1000 мл воды;

б) соляная кислота (d =1,19 г/см^3) - 30 мл, хлорная медь - 1,5 г, этиловый спирт - 30 мл, дистиллированная вода;

в) йодистый калий - 20 г, йод - 10 г, дистиллированная вода - 100 мл.

Травление производят при быстром погружении шлифа в раствор; время травления 1-5 минут. Медь постоянно следует смывать с поверхности шлифа.

Полученные отпечатки серы и протравленные шлифы (при выявлении ликвации фосфора и углерода) зарисовываются, и полученная картина ликвации характеризуется.

4. Содержание и оформление отчета

Дать характеристику ликвации элементов в сплавах, определить её причины; описать различные виды ликвации.

Описать основные виды ликвации примесных элементов в отливках.

Привести зарисовки выявленной ликвации на исследованных шлифах.

Объяснить характер и причины образования ликвации примесных элементов по сечению отливки.

Описать общую методику выявления ликвации серы, фосфора и углерода, применяемые реактивы.

Сделать выводы по проведенной работе.

Контрольные вопросы

1. Назовите задачи макроанализа.
2. Дайте определение, ликвации, укажите причины её образования, перечислите разновидности ликвации.
3. Назовите основные недостатки сплавов, обусловленные дендритной ликвацией.
4. Назовите способы уменьшения ликвации в сплавах.
5. Расскажите, как производится выявление ликвации серы в сечении отливок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трухов А.П. Литейные сплавы и плавка. / А.П.Трухов М.: Издательский центр «Академия», 2004. -336с.

2. Геллер Ю.А. Материаловедение. / Ю.А.Геллер, А.Р. Рахштадт М.: Металлургия, 1989. 404 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

АНАЛИЗ ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАПЕЛЬНЫМ БЕССТРУЖКОВЫМ МЕТОДОМ

Цель работы: научиться определять тип сплава; брать пробы для обнаружения характерных элементов цветных металлов в готовых отливках, полученных разными методами литья.

1. Общие сведения

Сортировка сплавов основана на капельном методе Н.А. Тананаева. Реагент, дающий характерную реакцию с тем или иным элементом сплава, наносят на чистую поверхность детали и по тому, протекает реакция или нет, делают вывод о присутствии или отсутствии определяемого элемента. При анализе средней пробы реакции проводят в пробирках.

Тип сплава (черный, легкий, цветной, тяжелый) определяется по реакции основного компонента. Принадлежность сплава к алюминиевым основана на растворении Al в щелочи, к магниевым - по реакции образования $Fe(OH)_3$ при действии сульфатом железа (III). Сплавы меди идентифицируются по синему окрашиванию в присутствии аммиака, бронзы и латуни различаются по реакции с родонитом калия в присутствии $HgCl_2$ и KF.

При этом образуется тетраданомеркуриат (II) калия:

$$HgCl_2 + 4KSCN \rightarrow K_2[Hg(SCN)_4] + 2KCl.$$

Который дает с ионами Zn^{2+} белый осадок $Zn[Hg(SCN)_4]$, темнеющий вследствии осаждения меди в виде $Cu[Hg(SCN)_4]$. В отсутствии Zn^{2+} или при малом его осаждении (до 4% в бронзах) образуется только зеленый осадок

$Cu(Hg[SCN)_4]$. Фторид калия добавляется для маскировки других элементов медных сплавов.

Для отличия медного сплава от никелевого проводят реакцию с α-бензоиноксимом. В присутствии меди образуется зеленый осадок.

Анализ изделий из черных сплавов

В черном сплаве открывают в одной пробе марганец, хром, никель, а в другой — ванадий и молибден.

Определение марганца основано на реакции его окисления до перманганат-иона персульфатом аммония в присутствии Ag+ как катализатора. Хром при этом переходит в ионы Cr_2O_3 имеющие желтую окраску. Для устранения мешающего влияния окраски перманганат-иона его (после открытия Mn) восстанавливают селенистой кислотой:

$$2KMnO_4+5H_2SeO_3+6HNO_3=5H_2SeO_4+2KNO_3+2Mn(NO_3)_2+3H_2O$$

Для обнаружения никеля создают аммиачную среду и действуют диметилглиоксимом.

Другую пробу получают обработкой металла HNO_3 (4 капли) и конц. HC1 (2 капли). После перенесения раствора в пробирку пятно обрабатывают три раза H_2SO_4 (2 капли); хорошо перемешивая раствор до тех пор, пока поверхность металла не станет блестящей.

Молибден определяют по образованию желто-оранжевого комплекса с роданид-ионом, ванадий (в виде ванадат-иона) - по реакции окисления анилина в синюю анилиновую чернь. Порядок проведения операций указан в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Операция	Условия выполнения	Наблюдаемый эффект
1	Подготовка к анализу первой пробы	Прибавляют 1 каплю HNO_3, нагревают до кипения	Исчезновение мути, переход окраски раствора в желтую
2	Окисление Cr^{3+} и Mn^{2+}	Добавляют порошок $(NH_4)_2S_2O_8$ каплю $AgNO_3$, 2 - 3 капли воды, нагревают до кипения	В присутствии марганца — малиново-красное окрашивание раствора
3	Восстановление MnO_4^-	К горячему раствору прибавляют 4 капли HNO_3 и 1—2 капли H_2SeO_3	Обесцвечивание раствора
4	Обнаружение хрома	К остывшему раствору прибавляют 6 капель HNO_3	В присутствии хрома - желтое окрашивание
5	Подготовка к обнаружению никеля	Добавляют порошок $Na_4P_2O_7$ (2 горошины), энергично встряхивают	Образование бесцветной студенистой массы
6	Обнаружение никеля	Добавляют 5 капель NH_4OH, 5 капель диметилглиоксима, осторожно встряхивают	В присутствии Ni^{2+} - появление красного венчика на поверхности студня
7	Проверочная реакция на никель	Добавляют NH_4OH до эастворения студня, 5-10 капель диметилглиоксима, взбалтывают	В присутствии никеля - красное окрашивание раствора
8	Подготовка к анализу второй пробы	Прибавляют 2 капли HNO_3, нагревают до кипения	Прояснение и окрашивание раствора в желтый цвет
9	Подготовка раствора к определению молибдена и ванадия	К охлажденному раствору прибавляют H_2SO_4 до 2/3 пробирки, затем по каплям раствор $KMnO_4$, взбалтывают. Раствор делят на две части	Появление устойчивого красного окрашивания

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
10	Обнаружение молибдена	К одной порции раствора 9 прибавляют 1 каплю роданида аммония, взбалтывают, прибавляют по каплям $SnCl_2$ до ослабления окраски (15—20 с), затем еще 2 капли $SnCl_2$ (15—20 с)	Появление красного окрашивания, ослабляющегося при добавлении $SnCl_2$. В присутствии молибдена - устойчивое желтое окрашивание (Mo<0,5%), оранжевое (0,5—1,0%), красно-оранжевое (Mo>1,0%)
11	Обнаружение ванадия	Ко второй порции раствора 9 прибавляют 1 каплю раствора KNO_2, взбалтывают. Добавляют к обесцвеченному раствору 5 капель анилина, взбалтывают, оставляют на 2—3 мин	Обесцвечивание раствора. В присутствии ванадия после прибавления анилина - зелено-голубое окрашивание раствора

Анализ изделий из медных сплавов

Пробу для анализа готовят, нанося на поверхность изделия разбавленную HNOз (1:1). Анализ проводят на бумаге, получая цветные пятна. В медных сплавах определяют Cu, Zn, Pb, Al, Mn, Fe, Sn.

Железо открывают по реакции с роданидом аммония, марганец - окислением до MnO_2. Свинец открывают в виде $PbSO_4$, превращая его в черный PbS. В отдельной пробе обнаруживают Zn (по образованию ZnS) и A1 - ализарином.

Бронзу легко отличить от латуни по содержанию меди: в бронзе меди примерно в 1,5 раза больше, чем в латуни, поэтому интенсивность окраски аммиачного комплекса меди будет сильнее в растворе, полученном из бронзы.

Олово обнаруживают в процессе приготовления пробы для анализа. Раствор, перенесенный в капельную пробирку, нагревают почти до кипения и взбалтывают. При содержании

в сплаве олова ~0,2% наблюдается выпадение крупинок метаоловянной кислоты.

Таблица 2

№ п/п	Операция	Условия выполнения	Наблюдаемый эффект
1	Обнаружение железа	На бумагу наносят 1 каплю анализируемого раствора, затем 1 каплю конц. раствора NH_4OH, насыщ. NH_4C1, держат капилляр до удаления синей окраски на периферию. В центр пятна наносят 1 каплю HC1 и 1 каплю NH_4SCN	Синяя окраска аммиачного комплекса меди. В присутствии железа буро-красное пятно
2	Обнаружение марганца	Наносят на бумагу 1 каплю конц. NH_4OH, 1 каплю H_2O_2, 2 капли анализируемого раствора, 1 каплю NH_4OH, 1 каплю H_2O_2, 1 каплю бензидина	В центре пятна в присутствии Mn — бурое пятно, синеющее при добавлении бензидина
3	Обнаружение свинца	Наносят на бумагу 1 каплю насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и 1 каплю анализируемого раствора. Повторяют нанесение капель 5 раз, промывают 1 каплей воды, добавляют 1 каплю Na_2S	В центре черное пятно (PbS), затем белая зона, затем черная зона (CuS)

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
4	Подготовка к обнаружению Al и Zn	На изделие наносят 4 капли HMO_3, раствор переносят в тигель и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1 $см^3$ 4 н. NaOH, нагревают до кипения; горячий заствор разбавляют равным объемом воды и фильтруют в капельную пробирку	В присутствии хрома - желтое окрашивание
5	Обнаружение цинка	К одной порции раствора п. 4 прибавляют 2 - 3 капли раствора Na_2S при нагревании	В присутствии цинка - белые крупинки ZnS
6	Обнаружение алюминия	К другой порции раствора п. 4 прибавляют NH_4C1 и NH_4SCN (в порошке) при нагревании, затем несколько капель ализарина	В присутствии алюминия - белые крупинки $A1(OH)_3$, окрашивающиеся в красный цвет при добавлении ализарина

2. Ход работы

2.1. Отсортировать детали по типам сплавов по методике Н.А. Тананаева в соответствии с рисунком.

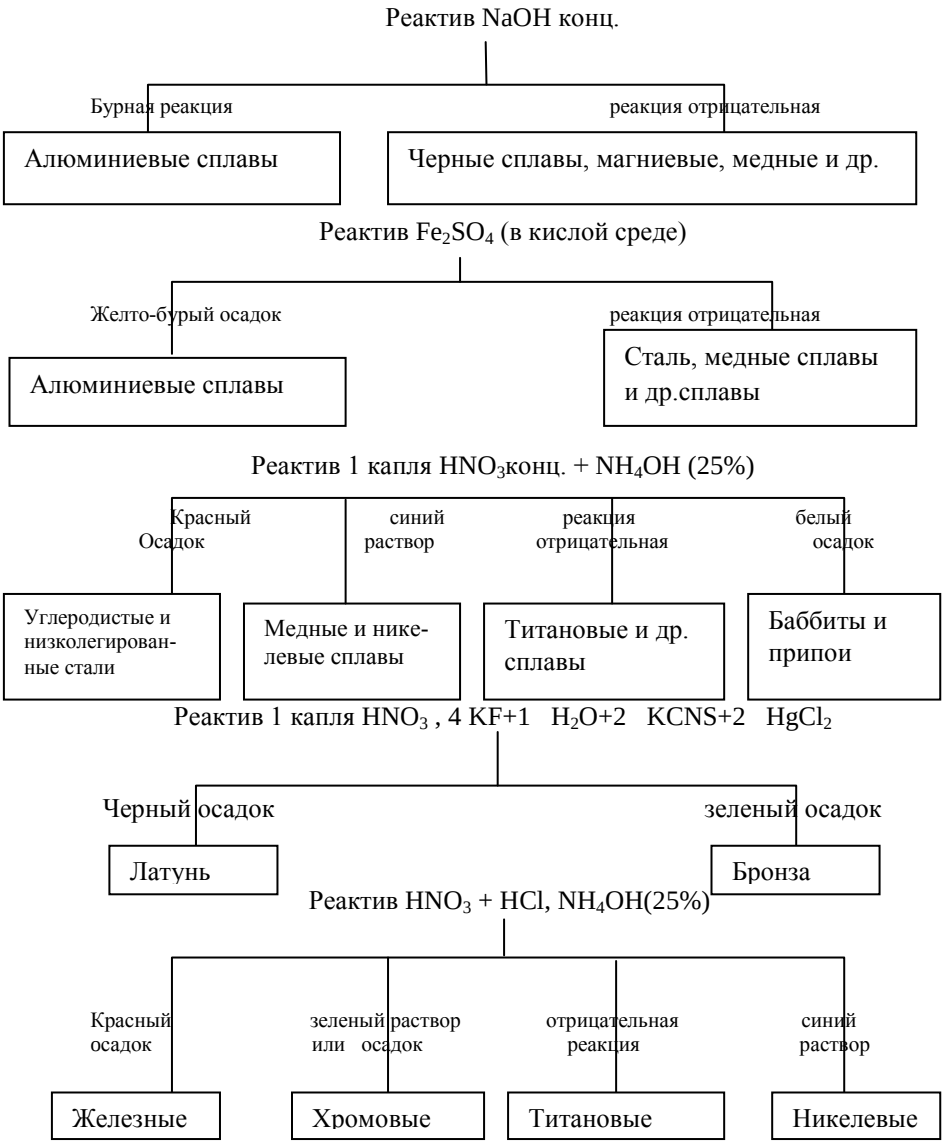


Рис. 1. Сортировка сплавов

2.2. Взятие пробы

На поверхность металлической детали очищенной от пыли и жира и протертой наждачной бумагой наносят несколько капель HNO_3-конц. Когда реакция (выделение пузырьков газа) прекратится, образовавшийся на поверхности металла раствор разбавляют 2 каплями воды. Анализ проводят на бумаге, получая цветные пятна.

Таблица 3

Операция	Условия выполнения	Наблюдаемый эффект
Обнаружение Железа	На бумагу наносят 1 каплю анализируемого раствора, затем 1 каплю NH_4OH конц, насыщенного NH_4Cl, держат пепетку до удаления синей краски на периферию. В центр пятна наносят 1 каплю HCl и 1NH_4SCN(KCSN)	Буро-красное пятно, в присутствии железа
Подготовка пробы для обнаружения Al и Zn	На изделие наносят 4 капли HNO_3 – раствор, переносят в тигель и выпаривают досуха. К сухому осадку добавляют 1 $см^3$ NaOH, нагревают до кипения, горячий раствор разбавляют равным объемом воды и фильтруют в капельную пробирку.	В присутствие хрома – желтое окрашивание
Обнаружение Al	К полученному раствору прибавляют NH_4Cl и KCSN (в порошке), при нагревании, затем несколько капель ализарина.	В присутствии Al белые крупинки $Al(OH)_3$, окрашивающиеся в красный цвет при добавлении ализарина.

3. Содержание и оформление отчета

Дать характеристику сортировке сплавов. Указать, как определяется тип сплава. Описать, как проводят пробы для анализа изделий из черных сплавов и медных сплавов.

Сделать выводы о принадлежности выданных преподавателем образцов изделий, к соответствующим типам сплавов; указать элементы обнаруженные в медных сплавах.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте на чем основана сортировка сплавов.
2. Выберете среду для обнаружения никеля.
3. Назовите порядок получения пробы из сплавов на основе железа.
4. Перечислите операции, необходимые для идентификации алюминиевой бронзы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпов Ю.А. Аналитический контроль в металлургическом производстве: учеб. пособие / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин, В.Д. Сальников М.: ИКЦ «Академ книга», 2006.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

КОЛОРИМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

Цель работы: изучить разновидности фотометрических методов анализа веществ, определить концентрацию меди в растворе с помощью фотоэлектроколориметра.

1. Общие сведения

Фотометрическими методами анализа называют группу методов, в которых определение концентрации веществ основано на измерении взаимодействия электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

Наиболее распространенным из них является молекулярно-абсорбционный анализ по спектрам поглощения молекул, к котором относятся: колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектро-фотометрия. Сравнительная характеристика этих методов приведена в таблице.

Фотометрические методы анализа

Название	Область спектра	Монохроматор	Способ регистрации
Колориметрия	Видимая	Без монохроматора	Визуальный
Фотоэлектроколориметрия	Видимая	Светофильтры	Фотоэлектрический
Спектрофотометрия	Видимая, ультрафиолетовая	Дифракционная решетка	Фотоэлектрический

Измерительные системы. Для измерения светопоглощения используют различные приборы (колориметры, фотоэлектроколори-метры, спектрофотометры). Они построены по следующей общей схеме (рис. 2)

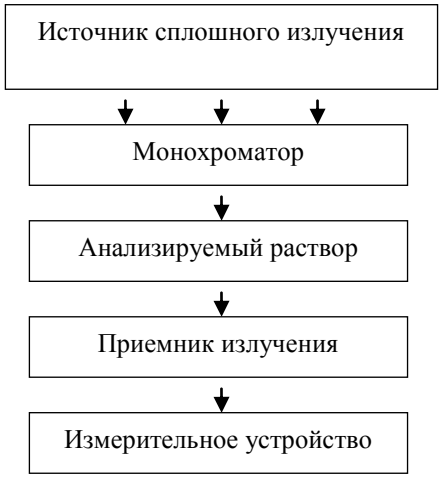


Рис. 2

Монохроматическое излучение, выделенное монохроматором, проходит через пробу, помещенную в кювету определенной толщины, в которой происходит поглощение падающего света. Регистрирующие приборы фиксируют величину пропускания или оптическую плотность D. В случае визуальной колориметрии приемником излучения является глаз наблюдателя и измерительное устройство отсутствует. В фотоэлектроколориметрии и спектро-фотометрии приемником излучения служат фотоэлементы, а измерительным устройством — гальванометры. Схемы хода лучей в фотоэлектроколориметре и спектрофотометре показаны на рис. 3.

Колориметрия представляет собой один из наиболее простых методов абсорбционного спектрального анализа. Она основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра.

Растворы многих веществ имеют характерную окраску, обусловленную избирательным поглощением света ионами или молекулами. Например, окрашены ионы: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4^- и т.д.

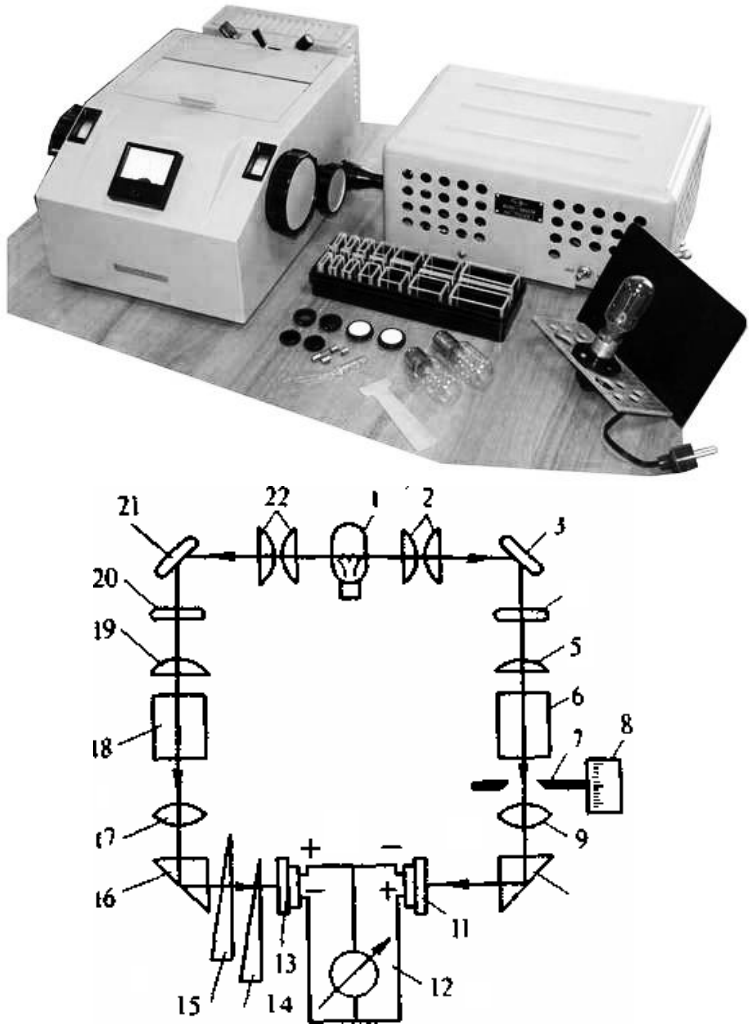


Рис. 3. Оптическая схема фотоэлектроколориметра:
1 - Лампа; 2, 5, 9, 17, 19, 22 – Линзы; 3, 21 – зеркала; 4, 20 – светофильтры; 6, 18 – кюветы; 7 – диафрагма; 8 – Отсчетный

барабан; 10, 16 – призмы; 11, 13 – фотоэлементы; 12 – гальванометр; 14, 15 – фотометрические клинья

Нередко окрашивание появляется уже при растворении вещества в воде. Однако чаще окраску вызывают, прибавляя к раствору соответствующий реактив.

Измеряя светопоглощение окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера и выражается уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c h}, \qquad (1)$$

где I - иинтенсивность потока света прошедшего через раствор;

Io - интенсивность потока света падающего на раствор;

ε - коэффициент поглощения света (постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества);

C – молярная концентрация окрашенного вещества в растворе;

h – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона Бугера-Ламберта-Бера состоит в следующем. Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долу падающего на них света (светопоглощение таких растворов одинаково).

Если прологарифмировать уравнение (1) и изменить знаки на обратные то оно примет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c h, \qquad (2)$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ - является важнейшей характеристикой окрашенного раствора; ее называют оптической плотностью раствора и обозначают буквой: D:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c h, \quad (3)$$

Следовательно, оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Для определения концентрации С окрашенного раствора обычно измеряют его оптическую плотность D с помощью фотоэлектроколориметра. При этом световой поток проходя через кювету с анализируемым окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент. Последний превращает световую энергию в электрическую, и возникающий электрический ток измеряют чувствительным гальванометром. Сила тока, возникающего при действии световой энергии на световой элемент, прямо пропорционально интенсивности освещения.

Помимо оптической плотности испытуемого раствора Dисп измеряют (при одинаковой толщине слоя) оптическую плотность стандартного раствора Dст , концентрация которого точно известна.

Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле:

$$C_{\text{исп}} = \frac{D_{исп}}{D_{ст}} C_{ст}, \quad (4)$$

Окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи света. Учитывая сложность состава проходящего света при колориметрировании стараются выделить из сложного излучения узкую спектральную область. Достигается это

при помощи монохроматических светофильтров, представляющих собой прозрачные пластинки, окрашенные в различные цвета. Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его. При помощи светофильтров удается выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества.

Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора.

Ориентировочно светофильтры подбирают по следующей схеме.

Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синия	Желто-зеленая
Зелено-синяя	Оранжевая
Сине-зеленая	Красная
Зеленая	Пурпурная
Желто-зеленая	Фиолетовая
Желтая	Синяя
Оранжевая	Зелено-синяя
Красная	Сине-зеленая
Пурпурная	Зеленая

В результате применения светофильтров увеличивается точность измерений оптической плотности или интенсивности окраски растворов.

Определение меди в растворе. Колориметрическое определение меди может быть выполнено аммиачным методом, основанным на образовании ионом Cu^{2+} с аммиаком комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, окрашенного в интенсивно синий цвет. Окраска комплекса достаточно устойчива.

2. Порядок выполнения работы

Приготовление растворителя. 10 мл разбавленного (1:3) аммиака NH_4OH перенесите в мерную колбу емкостью 50 мл, добавьте одну каплю концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84 г/мл) и доведите дистиллированной водой до метки.

Приготовление стандартного раствора меди. 3,927 г сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (квалификация х.ч.) перенесите в мерную колбу емкостью 1000 мл, растворите, прилейте 5 мл концентрированной серной кислоты и доведите водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг иона Cu^{2+}.

Измерение оптической плотности на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М. В правый и левый пучки света помещают кюветы с растворителем. Индекс правого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы, оптической плотности. Затем вращением фотометрических клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нуль сначала "грубо" затем - "точно".

После этого в правый пучок света помещают кювету с окрашенным раствором, убрав кювету с растворителем; стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого деления. Вращением измерительных барабанов ее снова устанавливают на нуль шкалы. Отсчитывают величину оптической плотности раствора на правом барабане.

Построение градуировочной кривой. В шесть мерных колб емкостью по 50 мл отмерьте мерными пипетками соответственно 25, 20, 15, 10, 5, и 3 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавьте по 10 мл. разбавленного (1:3) аммиака и доведите объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

Измерение оптической плотности D начните с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы налейте в кювету с рабочей длиной 1 см, закройте кювету крышкой и измерьте оптическую плотность, как описано выше при красном светофильтре. Измерив оптическую плотность D всех растворов, постройте градуировочную кривую, откладывая по горизонтальной оси концентра-

ции ионов Cu^{2+} (т.е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06 мг меди в 1 мл), а по вертикальной – соответствующие им оптические плотности растворов.

Ход определения меди в исследуемом растворе. В мерную колбу емкостью 50 мл возьмите для анализа 10 мл исследуемого раствора прибавьте 1 каплю концентрированной серной кислоты, нейтрализуйте разбавленным (1:3) аммиаком приливая его по каплям до появления мути. Прилейте еще 10 мл аммиака и доведите объем жидкости в колбе водой до метки.

Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету с рабочей длиной 1 см и измерьте его оптическую плотность на правом барабане при красном светофильтре, т.е. при тех же условиях, при каких была получена градуировочная кривая.

Зная величину оптической плотности, найдите по градуировочной кривой концентрацию иона Cu^{2+} в мг в 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50 мл), вычислите общее количество меди.

Контрольные вопросы

1. Назовите методы анализа, относящиеся к фотометрическим.
2. Охарактеризуйте физический смысл закона Бугера-Ламберта-Бера.
3. Объясните значение светофильтров.
4. Перечислите порядок определения меди в растворе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Посыпайко В.И. Аналитическая химия и технический анализ. / В.И. Посыпайко, Н.А. Васина М.: Высшая школа, 1979.-384с.

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа №1. Определение химической неоднородности сплава (ликвации) ……1

Лабораторная работа №2. Анализ готовых изделий из сплавов цветных металлов капельным бесстружковым методом……..11

Лабораторная работа №3. Колориметрия. Определение содержания меди в растворе с помощью фотоэлектроколориметра…….20

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным работам № 1-3 по дисциплине
"Методы контроля и анализа веществ"
для студентов направления «Металлургия», профиля
«Технология литейных процессов»
очной формы обучения

Составитель Печенкина Лариса Степановна

В авторской редакции

Компьютерный набор Л.С. Печенкиной

Подписано к изданию 22.09.2016.
Уч.-изд. л. 1,7.

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет"
394026 Воронеж, Московский просп.,14