Тема: «Анализ образца доломита методами аналитической химии»

Автор:

Студент ХФ НИ ТГУ

Группы 081901а

Губанков А.А.

Руководитель:

Доцент, канд. хим. наук

Е.В.Петрова

Цель работы:

Провести количественное определение Fe и Ca, содержащихся в модельном растворе образца доломита.

Задачи:

- Изучить примерный состав природного доломита
- Составить схему качественного анализа на основе изученной литературы
- Провести качественный анализ модельного раствора
- На основе полученных данных, составить схему количественного анализа раствора
- Определить концентрацию Fe и Ca, оценить суммарную погрешность определения
- Проверить правильность результата для железа путем сравнения равноточности двух методов

Доломит.

Доломи́т — минерал из класса карбонатов, а также осадочная карбонатная горная порода, состоящая из этого минерала на 95 % и более. Получил название вчесть французского инженера и геолога Деода де Доломьё (1750—1801), описавшего признакидоломитовых пород.

Используется в стекольной промышленности, в производстве флюсов, огнеупорных материалов, облицовочных материалов, в агропромышленности (для раскисления и удобрения почв)

Состав породы:

$CaCO_3 * MgCO_3$

CaO – 30.4%

MgO – 21.7%

CO_2 – 47.9%

В качестве примесей входит Fe и Mn, реже Sr, Zn, Ni

Отбор средней пробы

Отбор проб кускового доломита производят от штабелей до погрузки или после выгрузки его из транспортных средств не менее чем из 30 равномерно удаленных друг от друга участков штабеля. Точечную пробу массой не менее 0.5 кг на каждом участке отбирают от 10 соприкасающихся друг с другом кусков доломита откалыванием молотком кусочков массой не менее 50 г. Все отобранные точечные пробы соединяют в объединенную пробу, тщательно перемешивают и методом квартования сокращают до массы не менее 4 кг. Полученную пробу измельчают на лабораторных бегунах или валковой дробилке до крупности не более 1 мм, сокращают методом квартования до массы 1 кг и тем же методом делят на две равные части, которые помещают в полиэтиленовые пакеты или стеклянные банки и снабжают этикетками с указанием соответствующих параметров.

Пробоподготовка

Согласно методикам ГОСТ 23673.1-79, навеску молотого доломита предлагается смочить водой, а затем осторожно прилить некоторое количество кислоты (4 мл.). После частичного растворения добавляют еще 50 мл воды, перемешивают, кипятят, периодически разминая материал стеклянной палочкой. По окончанию выделения пузырьков при наличии нерастворенного остатка его фильтруют, промывают 8-10 раз горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Фильтрат охлаждают, доводят до метки и перемешивают.

Качественный анализ

№	Исслед. в-во, цель операции	Реактив, условия проведения	Эффект	Раствор	Осадок	Вывод
0	Часть породы, переведение доломита в раствор	15 мл H_2O, 4 мл HCl (35%), затем 50 мл гор. H_2O	Выделение газа, растворение пробы	Возможно Ca (2+), Mg (2+), Fe (3+), Zn (2+), Sr (2+), Ni (2+), Mn (2+), Al (3+), Cr (3+)	Газ - CO_2	Перевели пробу в раствор
1	Часть анализ р-ра, обнаружение Sr (2+)	1 мл H_2SO_4	Отстуствие белого осадка	Возможно Ca (2+), Mg (2+), Fe (3+), Zn (2+), Ni (2+), Mn (2+), Al (3+), Cr (3+)	—	Доказали отсутствие стронция (и бария) в пробе
2	Часть анализ р-ра, обнаружение Ca (2+)	Мелкокристаллическая реакция с H_2SO_4 на предметном стекле, высушивание над плитой	Появление мелких игольчатых кристаллов	Возможно Ca (2+), Mg (2+), Fe (3+), Zn (2+), Ni (2+), Mn (2+), Al (3+), Cr (3+)	$CaSO_4 * 2H_2O$	Доказали присутствие кальция
3	Часть анализ р-ра, обнаружение Fe (3+)	NH_4SCN, эфир	Красное окрашивание органической фазы	$Fe(SCN)_3$. Возможно Ca (2+), Mg (2+), Fe (3+), Zn (2+), Ni (2+), Mn (2+), Al (3+), Cr (3+)	—	Доказали присутствие железа
4	Часть анализ р-ра, обнаружение Cr (3+)	3 капли $(NH_4)_2S_2O_8$, 3 капли H_2SO_4, 2 капли $AgNO_3$ нагревание	Отсутствие оранжевого окрашивания	Ca (2+) Fe (3+), возможно Ni (2+), Mg (2+), Mn (2+), Al (3+), Zn (2+)	—	Доказали отсутствие хрома
5	Часть анализ. р-ра, обнаружение Mg (2+)	конц.NH_4OH до щел. среды и H_2O_2 для перевода Cr (3+) в CrO_4 (2-) и центрифугирование для удаления мешающих ионов. NH_4OH (pH = 9), Na_2HPO_4	Белый кристаллический осадок	Ca, Fe, возможно Ni, Mn, Al, Zn	$MgNH_4PO_4*6H_2O$	Доказали присутствие магния
6	Часть анализ р-ра, обнаружение Mn (2+)	конц HNO_3, 4 капли H_2O, тв $NaBiO_3$	Отсутствие малинового окрашивания	Ca, Fe, возможно Ni, Al, Zn Mg	—	Доказали отсутствие марганца

Качественный анализ

№	Исслед. в-во, цель операции	Реактив, условия проведения	Эффект	Раствор	Осадок	Вывод
7	Часть анализ р-ра, обнаружение алюминия	Капельная реакция на фильтр. бумаге - капля K4[Fe (CN)6] на бумагу, посередине капля раствора, держать над парами аммиака обвели ализарином по кайме	Отсутствие розового кольца	Ca, Fe, возможно Ni, Zn Mg	—	Доказали отсутствие алюминия
8	Часть анализ р-ра, обнаружение никеля	тв тартрат натрия, 2 капли диметилглиоксима, 2 капли NH4OH	Отсутствие красного окрашивания	Ca, Fe, Mg, возможно Zn (	—	Доказали отсутствие никеля
9	Часть анализ. р-ра, обнаружение Zn (2+)	2M NaOH центрифугирование	Белый осадок	Возможно [Zn(OH)4]2-	Смесь осадков найденных ионов	Отделили осадки от цинка
10	Р-р 9, обнаружение цинка	2M HCl, 2M NaOH, дитизон в хлороформе	отсутствие красного окрашивания	—	—	Доказали отсутствие цинка

Итог качественного анализа

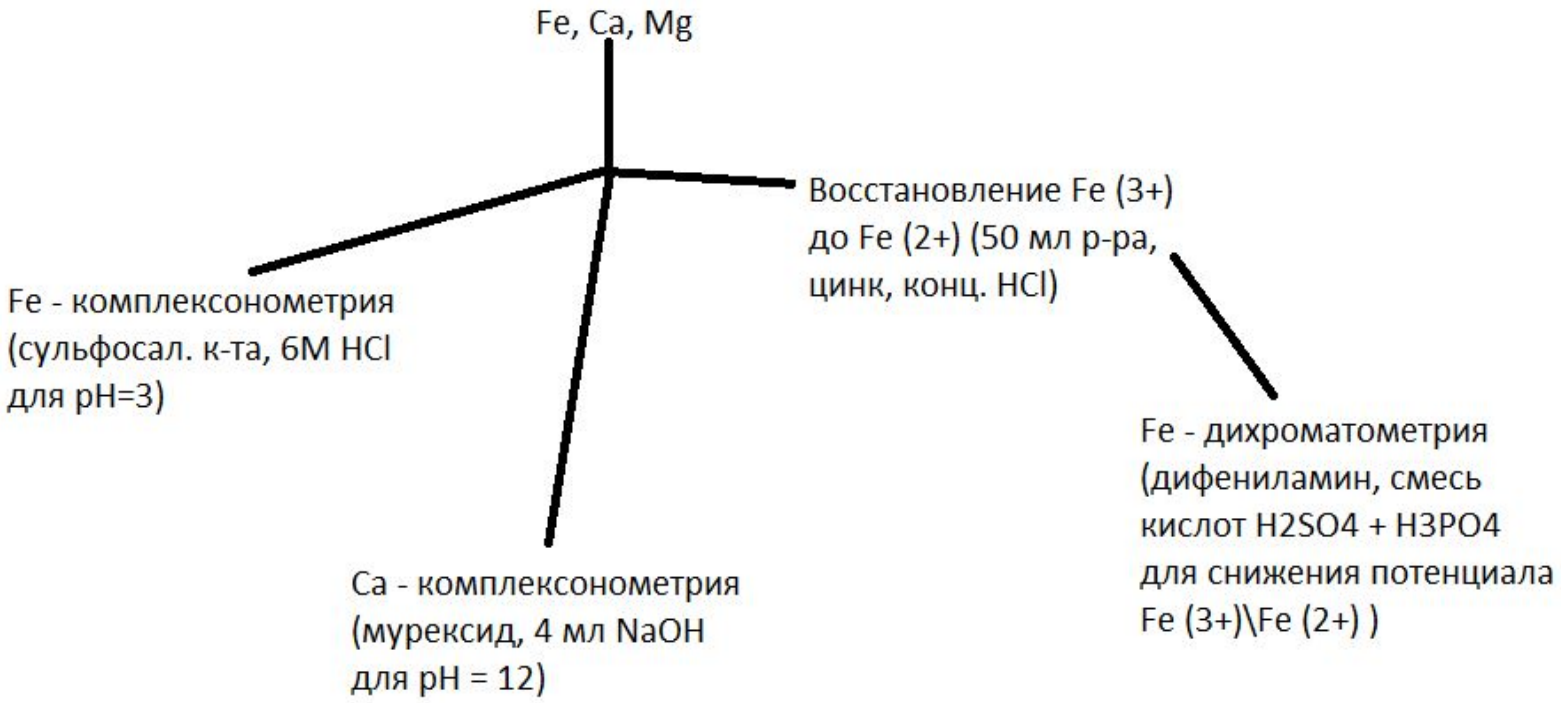
Было доказано присутствие Fe (3+), Ca, Mg

Было доказано отсутствие Cr (3+), Sr, Ba, Al, Ni, Mn, Zn

Количественный анализ

Исходя из полученных данных, была предложена следующая схема количественного анализа:

- Определение железа комплексонометрически с сульфосал. к-той
- Определение железа дихроматометрически с дифениламином
- Определение кальция комплексонометрически с мурексидом



Определение кальция

К 10 мл анализируемого раствора прилили 3 мл триэтаноламина и 4.5 мл NaOH. Затем прибавили пару шпателей мурексида, наблюдали интенсивное фиолетовое окрашивание. Титровали раствором ЭДТА до устойчивого перехода цвета раствора в синий.

Ca (2+) + Y (4-) => CaY (2-)

Определение кальция

$$\overline{V}_{ЭДТА} = \frac{17,8 + 17,79 + 17,83}{3} \approx 17,807 \text{ мл}$$

$$S = \sqrt{\frac{(17,8 - 17,807)^2 + (17,79 - 17,807)^2 + (17,83 - 17,807)^2}{2}} = 0,02$$

$$\Delta V = \frac{0,02 \cdot 4,3}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ мл} \Rightarrow V_{ЭДТА} = (17,81 \pm 0,05) \text{ мл}$$

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} V_{ЭДТА}}{V_{Ca^{2+}}} = \frac{0,025 \cdot 17,81}{10} = 0,044 \text{ М}$$

$$m_{CaO} = C_{Ca^{2+}} \cdot V_к \cdot M_{CaO} = 0,044 \cdot 0,2 \cdot 56,077 = 0,4935 \text{ г.}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{сум} = 1,1 \cdot \sqrt{(0,001)^2 + \left(\frac{\Delta V_п}{V_п}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_б}{V_б}\right)^2} = 1,1 \cdot \sqrt{(0,001)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{17,81}\right)^2} =$$

$$= 0,0039$$

$$\Delta m = 0,4935 \cdot 0,0039 = 0,0019 \text{ г.}$$

$$m_{CaO} = (0,4935 \pm 0,0019) \text{ г.}$$

При условии, что $w_{CaO} = 30,4\%$, то $m_{теор.\ навески} =$

$$= \frac{0,4935}{0,304} = 1,6234 \text{ г.}$$

Определение железа комплексонометрически

К 10 мл аликвоты добавляют NH4OH до появления мути, растворяют ее несколькими каплями 6М HCl, затем добавляют 4 мл 4М HCl, что сопровождалось изменением цвета на ярко-зеленый (Соли Fe(3+)) добавляют примерно 10-15 мл H2O, несколько капель сульфосалициловой кислоты, перемешивают и доводят до кипения. При этом раствор принял фиолетовую окраску. После этого раствору дали остыть и провели титрование комплексоном III, наблюдали переход окраски из фиолетовой в желтую

Определение железа комплексонометрически

$$\overline{V}_{эдта} = \frac{11,90 + 11,95 + 12,00}{3} = 11,95$$

$$S = \sqrt{\frac{(11,90-11,95)^2 + (11,95-11,95)^2 + (12-11,95)^2}{2}} = 0,05$$

$$\Delta V = \frac{S \cdot t}{\sqrt{3}} = \frac{0,05 \cdot 4,3}{\sqrt{3}} = 0,12 \text{ мл} \Rightarrow V_{эдта} = (11,95 \pm 0,12) \text{ мл}$$

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{эдта} V_{эдта}}{V_{Fe^{3+}}} = \frac{0,025 \cdot 11,95}{10} = 0,0299 \text{ М}$$

$$m_{Fe} = C_{Fe^{3+}} \cdot V_к \cdot M_{Fe} = 0,0299 \cdot 0,2 \cdot 55,847 = 0,3340 \text{ г.}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{результ} = 1,1 \cdot \sqrt{(0,001)^2 + \left(\frac{\Delta V_п}{V_п}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_б}{V_б}\right)^2} = 1,1 \cdot \sqrt{(0,001)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{11,95}\right)^2} = 0,0113$$

$$\Delta m = 0,3340 \cdot 0,0113 = 0,0038 \text{ г.} \approx 0,004 \text{ г}$$

$$m_{Fe} = (0,334 \pm 0,004) \text{ г.}$$

$$W_{Fe} = \frac{0,334}{1,6234} \cdot 100\% = 20,57\%$$

Определение железа дихроматометрически

Для восстановления было отобрано 50 мл анализируемого раствора, к которому прибавили около 20 гранул цинка и 30 мл конц HCL. Полученный раствор поставили на плиту, колбу накрыли воронкой, наблюдали выделение газа и постепенное обесцвечивание раствора. Проверяли окончание восстановления качественной реакцией с тиоционатом, когда раствор не дал красную окраску, колбу сняли с плиты, остудили. Раствор был профильтрован через вату и количественно перенесен в мерную колбу на 100 мл, доведен до метки водой, перемешан. Затем аликвоты полученного раствора объемом 10 мл были перенесены в колбы для титрования, к ним добавили смесь кислот (H2SO4+H3PO4) и 5 капель дифениламина. При титровании наблюдали переход окраски со светло- до темно-зеленого, а при достижении ктт в фиолетовый.
Fe(3+) + e = Fe(2+), E = 0,771 В

Fe(3+) + 2H2SO4 => Fe(SO4)2 (-), E (Fe(SO4)2 (-)\FeSO4) = 0,68 В

Fe(3+) + H2PO4(-) => FeH2PO4(2+), Еитог (Fe(3+)\Fe(2+)) = 0,60 В

2Fe(3+)+Zn => 2Fe(2+) +Zn(2+)

Fe(3+) +3SCN(-) => Fe(SCN)3

6Fe(2+) +Cr2O7(2-)+14H(+) =>6Fe(3+) + 2Cr(3+) +7H2O

Cr2O7(2-) + 6e +14H(+)=> 2Cr(3+) +7H2O, E = 1,33 В

Определение железа дихроматометрически

$$\bar{V}_{K_2Cr_2O_7} = \frac{6,11 + 6,10 + 6,04}{3} \approx 6,08 \text{ мл}$$

$$S_V = \sqrt{\frac{(6,11-6,08)^2 + (6,10-6,08)^2 + (6,04-6,08)^2}{2}} = 0,04$$

$$\Delta V = \frac{0,04 \cdot 4,3}{\sqrt{3}} = 0,09 \text{ мл} \qquad V_{K_2Cr_2O_7} = (6,08 \pm 0,09) \text{ мл}$$

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{C_{1/6\,K_2Cr_2O_7} \cdot \bar{V}_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Fe^{2+}}} = \frac{0,025 \cdot 6,08}{10} = 0,0152 \text{ М}$$

С учетом разбавления 50 мл р-ра до 100 мл:

$$C_{Fe^{2+}} = 2 \cdot 0,0152 = 0,0304 \text{ М}$$

$$m_{Fe^{2+}} = 0,0304 \cdot 0,2 \cdot 55,847 = 0,3396 \text{ г.}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{сум} = 1,1 \cdot \sqrt{(0,001)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,09}{6,08}\right)^2 + \left(\frac{0,09}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{100}\right)^2} =$$

$$= 0,0165$$

$$\Delta m = 0,0165 \cdot 0,0165 = 0,0056 \qquad m_{Fe} = (0,340 \pm 0,006) \text{ г.}$$

$$w\,Fe = \frac{0,340}{1,6234} \cdot 100\% = 20,94\%$$

Проведение проверки правильности

$$S_{m\ дихромат} = \frac{S_{V\ дихр.} \cdot m}{V} = \frac{0{,}04 \cdot 0{,}3336}{6{,}08} \approx 0{,}0022$$

$$S_{m\ сульфосал.} = \frac{S_{V\ сульф.} \cdot m}{V} = \frac{0{,}05 \cdot 0{,}3340}{11{,}55} = 0{,}0014$$

$$F_{экп} = \frac{0{,}0022^2}{0{,}0014^2} = 2{,}47, \quad F_{теор}\ (n_1 = 3\ n_2 = 3) = 19$$

$F_{экп} < F_{теор} \Rightarrow$ методы равноточны.

$$S_g^2 = \frac{2(S_{m\ дихром}^2 + S_{m\ сульф}^2)}{3+3-2} = \frac{2\,(0{,}0022^2 + 0{,}0014^2)}{4} =$$

$$= 3{,}4 \cdot 10^{-6}$$

$$t_{экп} = \frac{|m_{дихр} - m_{сульф}|}{\sqrt{S_g^2}} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3+3}} = \frac{0{,}0056}{\sqrt{3{,}4 \cdot 10^{-6}}} \cdot \sqrt{\frac{6}{9}} =$$

$$= 2{,}48$$

$t_{теор}\ (p = 0{,}95,\ n_2 = n_1 = 3) = 4{,}3 \Rightarrow$ расхождение результатов незначительно.

Выводы

Мы изучили состав модельного раствора доломита с использование методик качественного и количественного анализа. Предложенный раствор содержал Fe, Ca и Mg. Среднее содержание железа можно выразить как (0,337±0,005) грамм в 200 мл раствора (или 1.6234 гр. теор. навески), в то время как содержание оксида кальция можно оценить как (0.4935±0.0039) грамм на 200 мл раствора.

	дихром(Fe)	сульфосал. (Fe)	(CaO)
W	20.92%	20.57%	30.4%
$m_{пр}$	(0.340± 0,006) г	(0.334±0.004) г	(0,4935 ±0,0019) г

Вывод

Мы изучили методику определения содержания ионов магния комплексонометрическим титрованием.

Спасибо за внимание!