

УДК 543.4:54.412.2:541.49

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ В ФОРМЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ

Т.Ф. Рудометкина*, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Найдены оптимальные условия образования и определены химико-аналитические характеристики этилендиаминтетраацетатов (комплексонатов) железа(III) и титана(IV). Разработаны методики фотометрического определения больших количеств железа и титана в реальных объектах различного состава. Метрологические характеристики не уступают полученным при использовании классических методов анализа, но методики значительно превосходят их по производительности.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетаты, железо, титан, спектрофотометрия.

Задача определения элементов основы и макрокомпонентов, сплавов, руд, минералов и других природных и промышленных объектов предполагает использование высокоточных методов анализа с погрешностью, не превышающей 0,5–1,0 отн.%. Поэтому все нормативно-технические документы (ГОСТы, ОСТы, ТУ и др.) рекомендуют классические химические (гравиметрические и титриметрические) методы анализа, позволяющие достичь необходимой точности определения содержаний $n \times 10\%$ (где $n = 1-9$), для уверенной идентификации марки стали или сплава, правильного подсчета запасов полезных ископаемых, оценки содержания полезного компонента в технологическом продукте и т.д. Однако невысокая селективность осадителя в гравиметрии или титранта в титриметрии требует довольно продолжительной пробоподготовки – отделения определяемого или мешающих компонентов, перевода определяемого элемента в требуемую степень окисления, введения маскирующих агентов, установления необходимой кислотности раствора и т.д. Все эти операции могут приводить к потерям определяемого элемента и влияют на точность анализа, резко увеличивая его продолжительность, а иногда приводят к невоспроизводимым и даже неверным результатам.

Ранее [1] мы разработали методики фотометрического определения больших количеств никеля и меди в сплавах, шламах, рудах, концентратах с по-

грешностью, не превышающей допустимую ГОСТами. В данной работе предложено использовать ЭДТА для фотометрического определения больших количеств железа(III) и титана(IV) в реальных объектах.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты

Использовали раствор, приготовленный из квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ в 1 М НСl, стандартизованный гравиметрически. Стандартный раствор титана(IV) (5 мг/мл) в 1 М H_2SO_4 готовили по точной навеске металлического титана спектральной чистоты, растворенной в H_2SO_4 (1:5) при нагревании с последующим окислением титана(III) азотной кислотой. ЭДТА (0,2 М раствор) готовили из фиксанала. Все растворы приготовлены из реагентов квалификации не ниже “ч.д.а”. Кислотность создавали 1 М растворами НСl и NH_3 , рН контролировали стеклянным электродом (потенциометр “рН-340”). Оптическую плотность измеряли на фотометре “КФК-3ц” в стеклянных кюветах с толщиной слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

Оптимальные условия образования этилендиаминтетраацетатов

Хотя комплексонат железа(III) имеет максимум поглощения при 256 нм, удобнее использовать длину волны 365 нм, при которой молярный коэффици-

*Работа выполнена во Всероссийском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС).

ент поглощения равен 1030, оптимальный для определения больших количеств железа с использованием доступного прибора – фотоэлектроколориметра. Окраска появляется сразу после смешения растворов компонентов на холоде и устойчива длительное время.

В табл. 1 приведено влияние pH на оптическую плотность растворов комплексоната железа(III). Для определения рекомендуем pH 2,7 – 6,0. Ионы Fe(II) необходимо предварительно окислить до Fe(III). Закон Бера выполняется в диапазоне 0,008–0,09 мг/мл Fe(III).

Комплексонат титана(IV) образуется в присутствии H_2O_2 в течение 1 ч, имеет максимум светопоглощения при pH 365 нм и молярный коэффициент поглощения 1070, растворы устойчивы 2–3 ч.

В табл. 2 приведено влияние pH на оптическую плотность растворов комплексоната титана(IV). Для определения рекомендован pH 3,2–7,0. Закон Бера выполняется в диапазоне 0,006–0,08 мг/мл Ti(IV).

Хотя комплексонаты железа(III) и титана(IV) образуются при pH < 2,5, использование такой кислотности нецелесообразно из-за малой растворимости ЭДТА при этом pH.

Определение железа

Использование комплексоната железа(III) для фотометрического определения железа позволяет достаточно оперативно и с высокой точностью определять общее содержание железа в железных рудах, концентратах, агломератах, некоторых ферросплавах, солях и др. объектах с высоким содержанием железа. Имеющиеся нормативные документы регламентируют показатели сходимости параллельных определений, которые обычно не превышают 1 отн.% от оп-

ределяемых содержаний железа. Например, ГОСТ 23581.18 [2] устанавливает расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ при содержании общего железа 15–30, 30–50 и 50–70% (0,25; 0,30 и 0,40% соответственно).

Методика

Навеску анализируемой руды 0,15–0,25 г смачивают водой, добавляют 40%-ю HF, несколько капель конц. HNO_3 и 5–10 мл H_2SO_4 (1:1). Нагревают до растворения руды и выделения паров серной кислоты. Влажный остаток смачивают водой и снова упаривают до паров серной кислоты для более полного удаления фторид-ионов. Соли растворяют в воде при кипячении с добавлением HCl и переносят в мерную колбу емкостью 250–500 мл. Если остались нерастворимые частицы руды, их отфильтровывают и доплавляют остаток со смесью Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$ (1:1), присоединяя раствор сплава к основному раствору. Полученный раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,5–1,2 мг железа, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл 10%-го раствора винной кислоты, 5 мл 0,2 М раствора ЭДТА и устанавливают pH 4,2–4,3. Раствор разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность через 30 мин при 365 нм относительно воды. Результаты определения железа приведены в табл. 3.

Определение титана

Использование комплексоната титана позволяет успешно анализировать как титановые сплавы, так и минеральное сырье: ильменит-магнетитовые руды, рутил, лопаритовые концентраты. ОСТ [3] устанавли-

Т а б л и ц а 1

pH	2,67	2,74	3,19	3,46	4,28	5,64	6,01	6,20	6,68
A(365)	0,627	0,630	0,630	0,621	0,618	0,617	0,613	0,593	0,553

Т а б л и ц а 2

pH	3,24	4,05	4,50	5,45	6,36	7,01	8,12
A(365)	0,572	0,586	0,581	0,571	0,580	0,564	0,560

Т а б л и ц а 3

Результаты фотометрического определения железа в виде комплексоната в объектах различного состава (%)

Образец (содержание железа,%)	Определено в виде комплексоната ($n = 5$; $P = 0,95$)	Определено другим методом ($n = 3$; $P = 0,95$)*
ГСО 1480-84П Сидерит рядовой (Р 9) $Fe_{общ} = 33,14 \pm 0,07$	$33,2_6 \pm 0,3_0$	–
ГСО 2742-83 Руда железо-магнетитовая $Fe_{общ} = 25,9_0 \pm 0,1_0$	$25,8_1 \pm 0,2_8$	–
Ст.СЭВ 5363 Ильменит-магнетитовая руда (ИМ) $Fe_{общ} = 31,4_8 \pm 0,2_1$	$31,5_3 \pm 0,4_0$	–
ГСО 2744–83 Руда железо-магнетитовая $Fe_{общ} = 52,8_4 \pm 0,1_9$	$52,8_0 \pm 0,3_5$	–
ГСО 2271 Концентрат ванадиевой руды $Fe_{общ} = 63,1_9 \pm 0,2_2$	$63,2_6 \pm 0,4_5$	–
Ферросилиций $Fe = 68–70$	$27,7_7 \pm 0,2_5$ $30,1_5 \pm 0,3_0$	$27,8_5 \pm 0,2_0$ $29,9_5 \pm 0,3_0$
ОСО НФС-18; $Fe = 10,8_3 \pm 0,2_8$	$10,8_0 \pm 0,1_1$	–

* Определено иодометрическим титриметрическим методом.

вает допустимые относительные стандартные отклонения 0,035; 0,021; 0,015; 0,012; 0,010; 0,008 при определении 5,0–9,9; 10,0–19,9; 20,0–29,9; 30,0–39,9; 40,0–49,9; 50,0–59,9% TiO_2 соответственно.

Среди мешающих элементов, образующих в слабощелочных растворах окрашенные пероксидные комплексы, следует отметить ниобий, тантал, молибден и вольфрам. Для устранения мешающего влияния этих и других легкогидролизующихся элементов в анализируемые растворы при определении железа и титана добавляют 10%-й раствор винной кислоты. Поскольку в условиях образования комплексоната титана получается также комплексонат железа, анализируемые растворы готовили при pH 4,2–4,3, чтобы в одном из них (без добавления H_2O_2) получить комплексонат железа, а в другом (с добавлением H_2O_2) – получить сумму обоих комплексонатов. Оптическую плотность обоих растворов измеряли через 1 ч.

Методика

Навеску образца растворяют в смеси кислот, как указано при анализе железных руд. Раствор переводят

в мерную колбу, емкостью 250–500 мл. Для анализа отбирают две одинаковые аликвотные части, содержащие 1–2 мг TiO_2 , и помещают их в мерные колбы емкостью 25 мл. К одной аликвотной части добавляют 5 мл 0,2 М раствора ЭДТА и устанавливают pH 4,2–4,3 раствором аммиака. К другой аликвотной части также приливают раствор ЭДТА и 2 мл раствора H_2O_2 (1:9) и устанавливают pH 4,2–4,3. Приготовленные растворы разбавляют до метки водой, перемешивают и оставляют на 1 ч. Оптическую плотность растворов измеряют при 365 нм относительно воды.

Для расчета содержания титана и железа используют расчетные формулы зависимости оптической плотности от содержания элемента. Для расчета содержания титана из оптической плотности раствора, содержащего H_2O_2 , вычитают оптическую плотность раствора, не содержащего H_2O_2 . Результаты определения TiO_2 в реальных объектах приведены в табл. 4, они свидетельствуют о том, что как по сходимости, так и по правильности эти нормативы ОСТ [3] вполне достижимы при использовании разработанного метода.

Т а б л и ц а 4

Результаты фотометрического определения TiO_2 в виде комплексоната титана в объектах различного состава (%) ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец (содержание TiO_2 , %)	Определено в виде комплексоната	Определено другим методом
ГСО 350-75 Лопаритовый концентрат (СВТ-16А) $38,5 \pm 0,4$	$38,4_1 \pm 0,4_0$	–
ГСО 2273-82 Циркониевая руда СЦ-1 $20,6_9 \pm 0,3_0$	$20,5_5 \pm 0,2_8$	–
Ст СЭВ 5363 Ильменит-магнетитовая руда (ИМ) $7,0_9 \pm 0,2_0$	$7,1_2 \pm 0,1_1$	–
Ильменит-магнетитовые руды	$16,1_6 \pm 0,2_0$	$16,2_5 \pm 0,1_9^*$
	$19,1_1 \pm 0,1_9$	$19,2_2 \pm 0,2_2^*$
	$17,9_3 \pm 0,2_2$	$17,8_5 \pm 0,2_0^*$
	$20,2_9 \pm 0,2_4$	$20,3_5 \pm 0,2_2^*$
Рупил (TiO_2 -основа)	$93,6_3 \pm 0,5_0$	$93,7_5 \pm 0,6_0^{**}$
	$90,2_5 \pm 0,4_5$	$90,1_3 \pm 0,6_5^{**}$
Ферротитан ГСО Ф 14Тi- $71,2 \pm 0,1$	$71,4 \pm 0,3$	–

*Определено фотометрическим методом с диантипирилметаном; **определено титриметрическим методом с ЭДТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудометкина Т.Ф., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. С. 204.
2. ГОСТ 23581. 18. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего.
3. ГОСТ 41-08-205-99 Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 1999.

Поступила в редакцию 20.01.10

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON AND TITANIUM MACROQUANTITIES IN THE PRACTICABLE OBJECTS IN THE FORM OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETATES

T.F. Rudometkina, V.M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

The optimum conditions of formation are found and the chemico-analytical characteristics ethylenediaminetetraacetates (complexonates) iron(III) and titan(IV), are determined. With use spectrophotometry the techniques of definition iron(III) and titan(IV) in objects of various structure are developed. The metrological characteristics do not concede received at use of classical methods of the analysis, but the techniques considerably surpass them in productivity.

Key words: ethylenediaminetetraacetates, iron, titan, spectrophotometry.

Сведения об авторах: Рудометкина Татьяна Федоровна – вед. науч. сотр. факультета почвоведения МГУ, канд. хим. наук (trudometkina@jandex.ru); Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru).