

**ДОЛГАНОВ А. В., МАТЮШКИНА Ю. И.,
САЖИНА О. П., ШАБАРИН А. А., ЮРОВА В. Ю.**

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНОМ МАГНЕТИТЕ**

Аннотация. Предложена методика потенциометрического проточно-инжекционного определения общего железа в природном магнетите. В качестве потока использован раствор, содержащий избыток окислителя, соответствующий концу скачка на кривой потенциометрического титрования соли Мора дихроматом калия, и приготовленный в режиме on-line при помощи многоканального перистальтического насоса. Методика характеризуется высокой производительностью (до 60 проб/ч), минимальным набором и расходом реагентов (общий объем всех растворов не превышает 10,0 см³ в пересчете на одно определение), простотой и дешевизной аппаратного оформления. Относительное стандартное отклонение (S_r) при определении $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Fe^{2+} не превышает 0,04.

Ключевые слова: потенциометрия, проточно-инжекционный анализ, железо, магнетит.

**DOLGANOV A. V., MATYUSHKINA YU. I.,
SAZHINA O. P., SHABARIN A. A., YUROVA V. YU.
POTENTIOMETRIC FLOW-INJECTION TESTING
OF TOTAL IRON IN NATURAL MAGNETITE**

Abstract. A technique for potentiometric flow-injection testing of total iron in natural magnetite is proposed. As a stream, a solution with an excess of oxidizer corresponding to the end of the jump on the curve of potentiometric titration of Mohr's salt with potassium dichromate was used and prepared on-line using a multichannel peristaltic pump. The technique is characterized by high productivity (up to 60 samples / h), minimal set and consumption of reagents (total volume of all solutions does not exceed 10,0 cm³ for one test), simplicity and cheapness of instrumentation. The relative standard deviation (S_r) for testing $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol / l Fe^{2+} does not exceed 0,04.

Keywords: potentiometry, flow-injection analysis, iron, magnetite.

В настоящее время для определения общего железа в природном магнетите используется ГОСТ 32517.1-2013 [1]. Он распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши, содержащие от 10% до 75% основного компонента. Метод основан на восстановлении железа (III) хлоридом олова (II) до двухвалентного и его визуальном титровании раствором дихромата калия в присутствии индикатора –

дифениламиносульфоната натрия. Часто для определения различных форм железа в магнетите применяют рентгенофлуоресцентный анализ [2–4]. Данный метод требует использования дорогостоящего оборудования, которое необходимо калибровать под решение каждой конкретной задачи.

Указанный выше стандарт введен взамен ГОСТ 23581.18-81, в котором наряду с визуальным титрованием допускалось потенциметрическое [5]. Поскольку потенциметрия является инструментальным методом, то ее сочетание с проточно-инжекционным анализом дает возможность полной автоматизации аналитической стадии процесса определения железа.

Использование проточно-инжекционного анализа характеризуется большой гибкостью в создании новых схем автоматического анализа. Перспективным является применение электрохимического детектирования, преимущества которого объясняются как общей спецификой электрохимических измерений в гидродинамических условиях, так и особенностями методологии проточно-инжекционного анализа [6].

Экспериментальная часть. Для проточно-инжекционного анализа использовали установку (см. рис. 1), состоящую из многоканального перистальтического насоса ВТ 100-11 (LongerPump, Китай), инжектора, фторопластовых трубок диаметром 1 мм, проточной потенциметрической ячейки, индикаторного (платинового) и вспомогательного (хлоридсеребряного) электродов, микропроцессорного лабораторного потенциометра HI 2211 (HANNA, Германия). Длина реакционной спирали составляла 120 мм. Оптимальные значения скорости потока и объема вводимой пробы, определенные методом двухфакторного математического планирования эксперимента, составили 6,6 мл/мин и 150 мкл соответственно.

Поскольку природные объекты имеют сложный и непостоянный качественный и количественный состав, необходимым является установление содержания различных компонентов в образце. Исследование элементного состава проводили с использованием волнового последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X 4200 (Швейцария). В рамках программы UniQuant результаты рассчитывали без учета кислорода.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что массовая доля железа в данном природном магнетите составляет 69%. Исследуемый магнетит не содержит примесей меди, мышьяка, а массовая доля ванадия не превышает 0,2%. Полученные данные позволяют проводить пробоподготовку в соответствии с п. 8.2 ГОСТ 32517.1-2013. Важным является отсутствие примесей, обладающих ярко выраженными восстановительными свойствами.

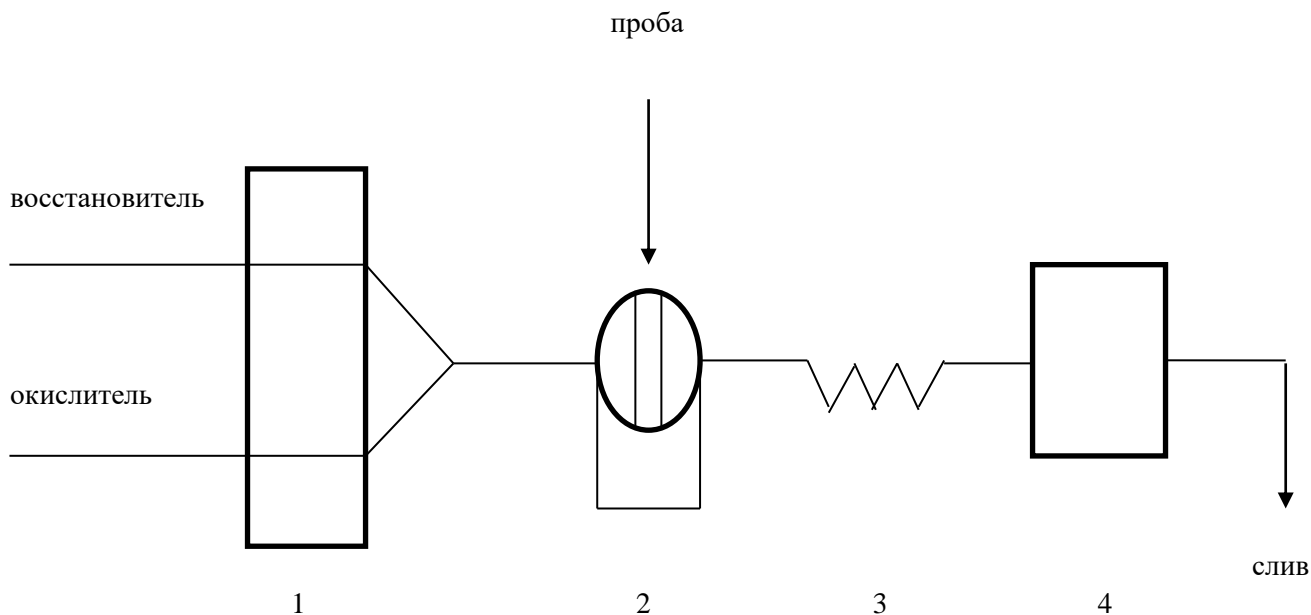


Рис. 1. Схема проточно-инжекционной установки: 1– перистальтический насос, 2 – инжектор, 3 – смешительная спираль, 4 – детектор.

Результаты и их обсуждение. В проточно-инжекционных системах с редокс-электродами в качестве потока целесообразно использовать растворы, приготовленные сливанием растворов окислителя и восстановителя в режиме потенциометрического титрования в соотношениях близких к эквивалентным [7].

При разработке проточно-инжекционной системы для определения железа (II) использована кривая потенциометрического титрования соли Мора ($C(\text{FeSO}_4)=0,1$ моль/дм³) дихроматом калия ($C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,1$ моль/дм³) (см. рис. 2). Установлено, что величина скачка потенциала составляет 220 ± 7 мВ. Значения редокс-потенциала начала и конца скачка соответственно равны 480 ± 10 мВ и 700 ± 15 мВ. Таким образом, значение редокс-потенциала в потоке в случае определения железа (II) должно составлять не менее 700 мВ. Это достигается путем смешивания растворов окислителя и восстановителя в режиме on-line при помощи многоканального перистальтического насоса. Поскольку скорость движения жидкости по всем каналам одинакова, необходимый состав потока создается путем изменения концентраций исходных растворов.

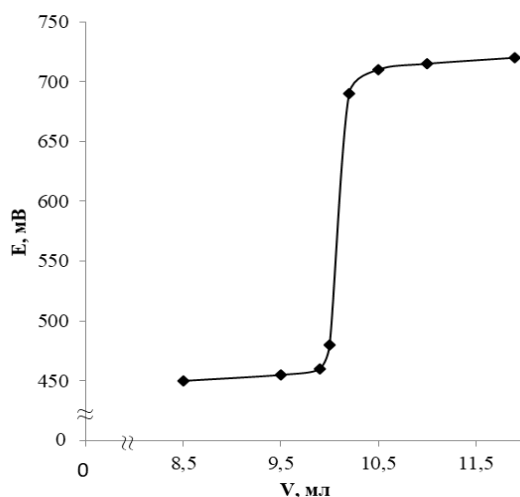


Рис. 2. Кривая потенциметрического титрования раствора соли Мора ($C(\text{FeSO}_4)=0,1$ моль/дм³) раствором дихромата калия ($C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,1$ моль/дм³).

В случае соотношения концентраций исходных растворов $C(\text{FeSO}_4):C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ от 0,103:0,10 до 0,072:0,10 значение потенциала выше 700 мВ не достигается, что обусловлено неравновесностью условий проведения анализа (см. табл. 1).

Таблица 1

Соотношение концентраций исходных растворов восстановителя и окислителя и значение потенциала в потоке для определения Fe (II) (n=5, P=0,95)

$C(\text{FeSO}_4):C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$	$E \pm \alpha$, мВ	S_r
0,103:0,10	460±7	0,02
0,093:0,10	470±10	0,02
0,088:0,10	490±7	0,01
0,083:0,10	510±10	0,02
0,076:0,10	530±11	0,02
0,072:0,10	550±7	0,01
0,067:0,10	740±12	0,02
0,061:0,10	755±10	0,01
0,057:0,10	765±10	0,01
0,052:0,10	770±7	0,01

При заданных параметрах проточно-инжекционной системы, переход к необходимому значению редокс-потенциала осуществляется, начиная с соотношения 0,067:0,10. Дополнительные исследования показали, что концентрация сульфата железа (II)

может быть уменьшена до $5,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. При этом диапазон определяемых концентраций практически не изменяется и составляет $1,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ FeSO₄ (см. рис. 3).

Проточно-инжекционная система применена для автоматизации методики потенциометрического определения общего железа в природном магнетите.

Методика потенциометрического определения. Для проведения анализа использовали концентрированные растворы соляной (по ГОСТ 3118) и серной (по ГОСТ 4204) кислот и разбавленные 1:1, хлорида олова (II) с концентрацией (100 г/дм³), дихромата калия $C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0,10$ моль/дм³.

Навеску магнетита массой 0,40 г помещали в стакан вместимостью 300 см³, смачивали водой, приливали 30,0 см³ концентрированной соляной кислоты, 5,00 см³ солянокислого раствора хлорида олова (II), накрывали часовым стеклом и нагревали до полного растворения. При нагревании не допускается кипение, которое может привести к потерям в результате испарения хлорида железа (III).

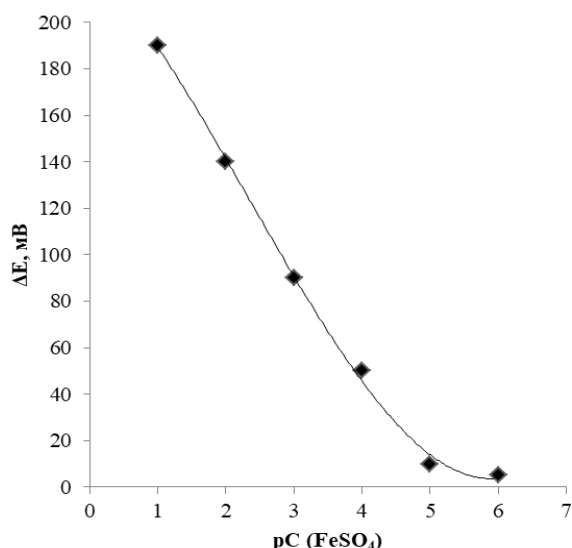


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала электрода от рС (Fe(II)) при оптимальных условиях работы проточно-инжекционной системы.

Часовое стекло и стенки стакана омывали разбавленной 1:1 соляной кислотой. При интенсивном перемешивании к горячему раствору осторожно добавляли хлорид олова (II) до появления соломенно-желтой окраски и 1–2 капли до его полного обесцвечивания и охлаждали. Прибавляли 30,0 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, помещали в мерную колбу вместимостью 250,0 см³ и доводили до метки дистиллированной водой.

Для анализа отбирали раствор объемом 20,0 см³ и потенциметрически титровали дихроматом калия. Массовую долю железа (общего) в процентах вычисляли по формуле

$$w(\text{Fe}) = \frac{C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot K \cdot 56 \cdot V_{\text{общ}}}{V_{\text{пробы}} \cdot m} \cdot 100\%,$$

$C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная концентрация эквивалента раствора дихромата калия, моль/дм³;

$V(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование, см³;

K – коэффициент пересчета массовой доли железа (общего) на массовую долю его в сухом материале;

56 – молярная масса эквивалента железа, г/моль;

$V_{\text{общ}}$ – общий объем раствора после смешивания всех компонентов, см³;

$V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, см³;

m – масса навески, г.

Коэффициент пересчета массовой доли железа (общего) на массовую долю его в сухом материале равен 1,0. Его вычисляли по формуле

$$K = 100 : (100 - w_{\text{Г}}),$$

где $w_{\text{Г}}$ – массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 32279-2013 [8], и составившая 0,10%.

Методика проточно-инжекционного определения. Исследуемый раствор вводили в проточно-инжекционную систему и определяли концентрацию железа (II) методом ограничивающих растворов. Вычисления проводили по формуле

$$\lg C = [(\Delta E - \Delta E_{\text{В}}) / (\Delta E_{\text{Н}} - \Delta E_{\text{В}})] \cdot (pC_{\text{В}} - pC_{\text{Н}}) - pC_{\text{В}},$$

где C – концентрация компонента в исследуемом растворе, моль/дм³; ΔE , $\Delta E_{\text{В}}$, $\Delta E_{\text{Н}}$ – изменение потенциала электрода, соответственно, при инжестировании исследуемого раствора, растворов с большей ($1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³) и меньшей ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) концентрациями.

Содержание общего железа в магнетите рассчитывали по формуле

$$w(\text{Fe}) = \frac{C \cdot 56 \cdot V_{\text{общ}}}{m} \cdot 100\%.$$

Среднее значение массовой доли в случае потенциметрического титрования ($P=0,95$; $n=3$) составляет $68 \pm 5\%$ ($S_{\text{Г}}=0,03$). При проточно-инжекционном определении – $68 \pm 6\%$ ($S_{\text{Г}}=0,04$). Данные согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

Потенциметрическое проточно-инжекционное определение характеризуется высокой производительностью (до 60 проб/ч), экспрессностью, минимальным набором и расходом реагентов (общий объем всех растворов не превышает 10 см³ в пересчете на одно

определение). Предлагаемый способ выгодно отличается от рентгенофлуоресцентного метода простотой, доступностью, сравнительной дешевизной аппаратного оформления, что является важным в контексте повышения экономической эффективности. Применение проточно-инжекционной системы рекомендуется для проведения ежедневных или массовых анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 32517.1-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего). – М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.
2. Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированные рентгеноспектральные и рентгенодифракционные методы определения железа (II) в пересчете на оксид и железа магнетита в железорудном сырье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. № 3. – С. 19–27.
3. Чубаров В. М. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65. № 6. – С. 634–641.
4. Симаков В. А., Исаев В. Е. Рентгенофлуоресцентное определение железа магнетита в железных рудах после предварительной магнитной сепарации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. № 12. – С. 16–19.
5. ГОСТ 23581.18-81. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего). – М.: Издательство стандартов, 1981. – 10 с.
6. Проточный химический анализ. Сер. Проблемы аналитической химии / отв. ред. Ю. А. Золотов – М.: Наука, 2014. – Т. 17. – 430 с.
7. Гурьев И. А. Зюзина Л. Ф., Лазарева О. П. Использование редокс-электродов в проточно-инжекционном анализе // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. № 8. – С. 834–838.
8. ГОСТ 32279-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения гигроскопической влаги. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.