

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.146.139>

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДКАХ БОЛОТНОЙ РУДЫ

Научная статья

Волкова Н.В.^{1,*}, Тюрин С.², Белоусова М.³

¹ORCID : 0009-0009-8949-4791;

^{1,2,3} Пензенский государственный университет, Пенза, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (balikovan[at]mail.ru)

Аннотация

В статье рассмотрены различные методы количественного определения железа в образцах болотной руды, добытой в ходе археологических раскопок на территории Пензенской области. Данная работа была выполнена по заказу Центра историко-культурного наследия Института регионального развития Пензенской области. В ходе исследования построены градуировочные графики для спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов анализа железа, определено содержание железа в двух образцах болотной руды данными методами. Показано, что спектрофотометрическое определение железа в солянокислых растворах в присутствии фторида натрия дает более высокие значения концентрации, чем в азотнокислых растворах. Приводится сравнение результатов спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов анализа железа.

Ключевые слова: железная руда, спектрофотометрия, атомно-абсорбционный анализ, титриметрия.

COMPARATIVE ANALYSIS OF SPECTROPHOTOMETRIC AND ATOMIC ABSORPTION METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOTAL IRON IN ARCHAEOLOGICAL FINDS OF BOG ORE

Research article

Volkova N.V.^{1,*}, Tyurin S.², Belousova M.³

¹ORCID : 0009-0009-8949-4791;

^{1,2,3} Penza State University, Penza, Russian Federation

* Corresponding author (balikovan[at]mail.ru)

Abstract

The article examines various methods of quantitative determination of iron in samples of bog ore extracted during archaeological excavations in Penza Oblast. This work was commissioned by the Centre for Historical and Cultural Heritage of the Institute of Regional Development of Penza Oblast. In the course of the study the calibration charts for spectrophotometric and atomic absorption methods of iron analysis were constructed, the iron content in two samples of bog ore was determined by these methods. It is demonstrated that spectrophotometric determination of iron in hydrochloric acid solutions in the presence of sodium fluoride gives higher concentration values than in nitric acid solutions. Comparison of the results of spectrophotometric and atomic absorption methods of iron analysis is given.

Keywords: iron ore, spectrophotometry, atomic absorption analysis, titrimetry.

Введение

Железо – один из самых распространенных металлов в земной коре. Данный металл сыграл важнейшую роль в материальной истории человечества, его добыча и на сегодняшний день является важным сектором мировой экономики. Анализ железных руд является ключевым этапом металлургического производства, позволяющим оценить содержание железа и примесей в сырье. Болотные руды с низким содержанием железа в настоящее время считаются сырьем, непригодным для металлургической промышленности. Несмотря на отсутствие их практического применения, объектом нашего исследования являлись образцы болотной руды, добытой на территории Никольского селища в Кузнецком районе Пензенской области. Вероятно, в средние века болотные руды могли быть использованы в качестве сырья для получения железных сплавов, при условии содержания железа в них не ниже 25%. Данный анализ представляет интерес для проведения археологических исследований, поскольку позволяет допустить или исключить возможность добычи руды и выплавки железа на территории Пензенской области в X–XIII веках н.э. [3], [4].

Проблема определения элементов в археологических находках заключается в подборе условий для их полного перевода в растворимую форму и адекватных методик, позволяющих провести элементный анализ в условиях низкого содержания определяемого элемента в пробе, высокого содержания мешающих или труднорастворимых примесей, например, силикатов. В работе осуществлен поиск доступных и точных методов анализа железной руды, найденной на месте археологических раскопок. Рассмотрены различные методы количественного определения железа в железных рудах. Целью работы являлся сравнительный анализ титриметрического, спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов определения общего железа в болотной руде.

Методы и принципы исследования

Растворы для фотометрического определения общего железа готовили в соответствии с ГОСТ 22772.4–77 [5]. Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре ПЭ–5300В. Растворы для определения железа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии готовили в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.214-06 [10].

Регистрацию спектров растворов проводили на пламенном атомно-абсорбционном спектрофотометре SHIMADZU AA-6200. Анализ подвергали 2 образца болотной руды, найденные на месте археологических раскопок в Кузнецком районе Пензенской области. Обработку полученных данных проводили с помощью Microsoft Excel 2017.

Основные результаты

Согласно ГОСТ 23581.18–81, определение железа в железных рудах проводится титриметрическим методом [6]. Данный метод определения железа в основан на восстановлении ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} раствором хлорида олова (II) и последующем титровании раствором дихромата калия в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия. Ввиду простоты методики и используемого оборудования этот метод широко используется для определения железа в производственных лабораториях, а также в полевых условиях, на месторождениях руд железа, но, поскольку в анализе используется токсичный хлорид ртути (II), в своей работе мы отказались от его использования.

В аналитической практике широко используется методика спектрофотометрического определения содержания железа в растворах с применением сульфосалициловой кислоты (ССК) [8], [9]. Методика применима для определения содержания железа в марганцевых рудах, концентратах и агломератах с относительно невысоким содержанием железа [6]. Одним из недостатков метода является возможность влияния в пробе других металлов, например, меди и алюминия, образующих с (ССК) окрашенные комплексы. В нашей работе исследована возможность определения общего железа в болотной руде с использованием ССК. Для этого был построен градуировочный график, подобраны условия растворения образцов руды, разбавление исходных растворов до концентраций, находящихся в диапазоне градуировочной зависимости, а так же проведен количественный анализ образцов.

Для приготовления градуировочных растворов при спектрофотометрическом определении железа в мерных колбах на 25 мл нами были приготовлены пробы с массовой концентрацией железа от 0,16 до 1,12 мг/л, содержащие 2 мл раствора гидрохлорида гидроксилamina, 6 мл раствора ССК, разбавленного раствором аммиака в соотношении 1:1 и 1 мл раствора ССК [5]. Спустя 5 минут производили фотометрирование при длине волны 430 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Эксперимент проводили в пяти повторностях и находили средние значения измеряемой величины.

По полученным значениям оптических плотностей градуировочных растворов железа был построен градуировочный график в координатах зависимости оптической плотности от концентрации железа (рис. 1).

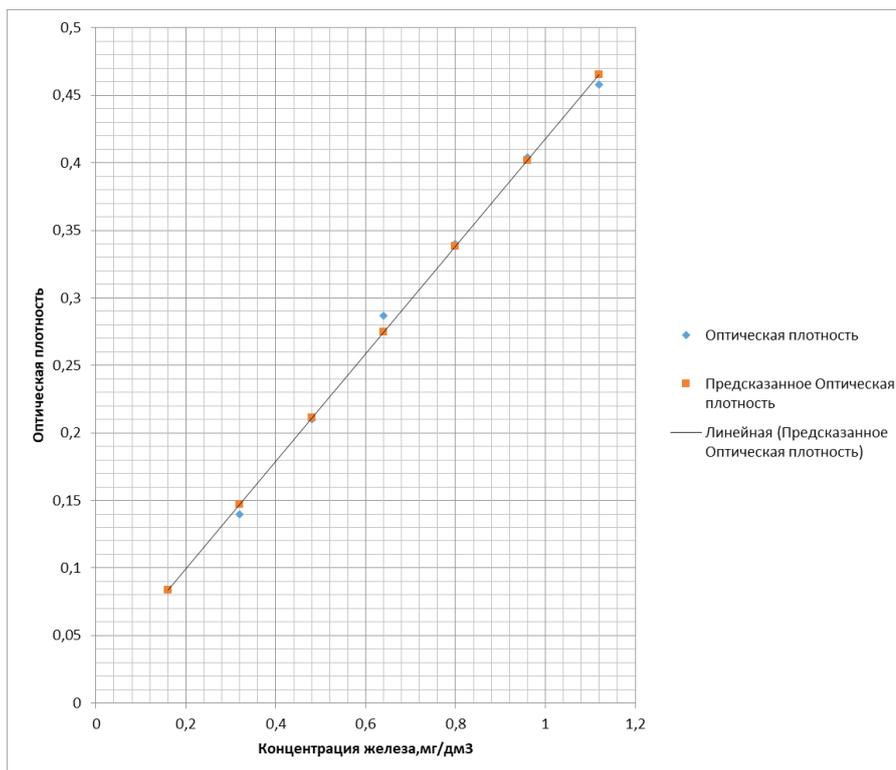


Рисунок 1 - График зависимости оптической плотности растворов сульфосалицилатных комплексов железа от концентрации железа в градуировочных растворах
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.146.139.1>

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:

$$A = 0,40C - 0,020 \quad (1)$$

где C – концентрация железа в растворе, A – оптическая плотность раствора.

Для определения содержания общего железа в пробах были приготовлены солянокислые растворы руд 1 и 2. Для этого, согласно методике [5], взвешивали 0,02 г руды, переносили в коническую колбу на 50 мл и растворяли в 5 мл

концентрированной соляной кислоты в присутствии 0,5 г фторида натрия, затем перенесли раствор в мерную колбу на 200 мл и довели водой до метки. После этого в мерные колбы на 25 мл отмеряли по 1 мл анализируемого раствора, 2 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина, 6 мл раствора ССК, разбавленного раствором аммиака в соотношении 1:1 и 1 мл раствора ССК, довели водой до метки и перемешивали. Спустя 5 минут производили фотометрирование при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Мы сравнили возможность определения содержания общего железа в солянокислых и азотнокислых растворах. Азотнокислый раствор руды готовили, взвешивая на аналитических весах 0,0200 г руды. Навеску переносили в коническую колбу на 50 мл и растворяли в 5 мл азотной кислоты (1:3). Колбу нагревали на водяной бане до полного растворения осадка, после охлаждали и переносили раствор в мерную колбу на 200 мл, довели водой до метки. Определение содержания общего железа в азотнокислых растворах проводили по той же методике, что и для солянокислых растворов.

Для каждого исследуемого образца руды рассчитали среднее арифметическое содержание железа в пробе по формуле 2:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2)$$

где \bar{X} – рассчитанное среднее арифметическое выборки, %;

X_i – результат единичного измерения, %;

n – число результатов измерений.

Для оценки точности измерений нами были рассчитаны дисперсия (3) и стандартное квадратичное отклонение (4). Дисперсия и стандартное отклонение – одни из основных показателей в статистике, с их помощью возможно рассчитать такие показатели, как повторяемость, воспроизводимость и т.д.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \quad (3)$$

где S^2 – дисперсия, рассчитанная по результатам эксперимента, %²;

x_i – i -ый результат определения, \bar{x} – среднее арифметическое выборки, %;

N – число результатов анализа.

$$S_{f,\pi} = \sqrt{S^2}, \quad (4)$$

где $S_{f,\pi}$ – стандартное квадратичное отклонение, рассчитанное по результатам эксперимента, %;

S^2 – дисперсия.

Повторяемость результатов анализа позволяет определить степень близости полученных в результате эксперимента величин в определённых условиях: эксперимент должен быть проведен за короткий промежуток времени, одним и тем же оператором, на одном и том же оборудовании.

Для оценки критерия повторяемости анализа для солянокислых и азотнокислых растворов руд рассчитывали среднее квадратическое отклонение (5) в относительных единицах:

$$S_r = \frac{S_{f,\pi}}{\bar{x}} * 100 \quad (5)$$

где S_r – относительное стандартное отклонение, %;

$S_{f,\pi}$ – стандартное квадратичное отклонение, %;

\bar{x} – среднее арифметическое выборки, %;

100 – множитель для перевода абсолютной единицы в относительную.

Содержание железа, дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение определения железа представлены в таблице 1:

Таблица 1 - Результаты определения железа спектрофотометрическим методом

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.146.139.2>

№ пробы	№ колбы	Концентрация, мг/л	Содержание железа в руде, %	S^2 , % ²	$S_{f,\pi}$, %	S_r , %
Солянокислые растворы						
1	1	0,84	20,93	0,025	0,16	0,76
	2	0,82	20,55			
	3	0,83	20,74			
	4	0,84	20,93			
	5	0,83	20,74			
2	1	0,41	10,30	0,0032	0,056	0,56
	2	0,40	10,05			
	3	0,40	10,05			
	4	0,39	9,80			

	5	0,40	10,05			
Азотнокислые растворы						
1	1	0,72	17,91	0,018	0,13	0,74
	2	0,72	18,10			
	3	0,73	18,29			
	4	0,72	18,10			
	5	0,72	18,10			
2	1	0,30	7,41	0,028	0,17	2,34
	2	0,29	7,28			
	3	0,28	7,03			
	4	0,29	7,28			
	5	0,28	7,03			

Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание общего железа в образце болотной руды №1 примерно в 2 раза больше, чем в образце руды №2. Как видно из полученных данных, в пробах, полученных растворением руды в концентрированной соляной кислоте в присутствии фторида натрия, было обнаружено железа больше, чем в пробах, растворенных в азотной кислоте. Это связано с тем, что плавиковая кислота растворяла железо, находящиеся в силикатных соединениях.

Метод определения железа с ССК является экспрессным и достаточно точным, демонстрирующим низкую погрешность, поскольку образующийся сульфосалицилатный комплекс железа устойчив, а влияние мешающих ионов металлов успешно убирается реакцией с солянокислым гидроксиламином. Также можно заключить, что данный метод является экономически выгодным, так как он не требует использования дорогостоящих реактивов и оборудования.

На следующем этапе работы нами исследована возможность атомно-абсорбционного метода определения железа в разбавленных водных растворах руд. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии основан на измерении интенсивности атомных спектров поглощения анализируемых веществ в парах пробы, получаемых в пламени атомизатора спектрофотометра. Методика применима для определения содержания железа в воде, рудах, концентратах и агломератах. Недостатком метода является влияние ионов натрия, фтора и хлора, которые мешают определению содержания железа. Чтобы исключить влияние мешающих ионов, пробы растворяли в азотной кислоте с молярной концентрацией 0,1 моль/л. Солянокислые растворы руды проанализировать данным методом не представляется возможным.

Для построения градуировочного графика использовали растворы с массовой концентрацией железа в диапазоне концентраций от 0,1 мг/л до 1 мг/л в растворе азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л. По полученным значениям абсорбции градуировочных растворов железа был построен градуировочный график в координатах зависимости абсорбции от концентрации железа (рис. 2).

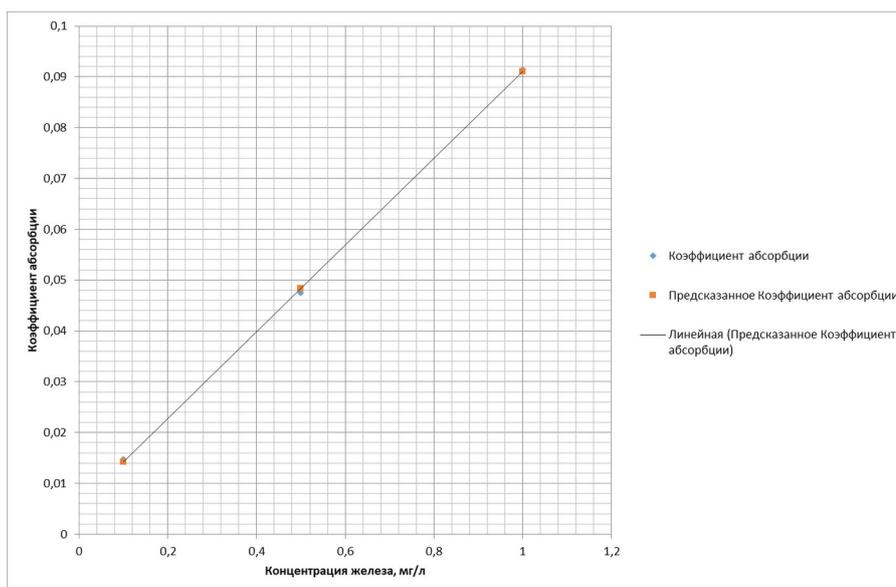


Рисунок 2 - График зависимости абсорбции растворов от концентрации железа
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.146.139.3>

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:

$$ABS = 0,085C + 0,0057 \quad (6)$$

где C – концентрация железа в растворе,
 ABS – абсорбция раствора.

Растворение руды в азотной кислоте проводили по той же методике, что и при спектрофотометрическом анализе. Для определения содержания железа в анализируемых пробах анализируемый раствор руды №1 разбавили в 50 раз, а раствор руды №2 – в 25 раз. Интенсивность абсорбции приготовленных растворов измеряли на пламенном атомно-абсорбционном спектрофотометре SHIMADZU AA-6200.

Полученные значения концентрации железа в растворах и содержания металла в рудах исследуемых образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты определения железа в растворах руд атомно-абсорбционным методом

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.146.139.4>

№ пробы	Концентрация железа в растворе, мг/л	Средняя концентрация, мг/л	Содержание железа в руде, %	Среднее содержание железа, %
1	22,98	23,09	22,98	23,10
	23,21		23,21	
2	12,10	12,79	12,10	12,79
	13,48		13,48	

Согласно ПНД Ф 14.1:2:4.214-06 [9], расширенная относительная неопределенность метода для диапазона измерений от 0,025 мг/дм³ до 10 мг/дм³, U_c при коэффициенте охвата $K = 2\%$ ($P = 0,95$) равна 20%. Расширенная неопределенность определения содержания железа рассчитывается по следующей формуле:

$$U = U_c \cdot \omega(Fe) \quad (7)$$

где U – расширенная неопределенность определения содержания железа в руде;

U_c – расширенная относительная неопределенность метода для диапазона измерений;

$\omega(Fe)$ – содержание железа в руде.

С учетом расчета расширенной неопределенности используемого метода содержание железа в 1 пробе составило 23,10±4,62%, во 2 пробе 12,79±2,56%.

Атомно-абсорбционный метод определения железа является экспрессным, удобным для проведения серийных анализов в производственных и научно-исследовательских лабораториях.

Заключение

Согласно ГОСТ 23581.18-81. «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего)» анализ железосодержащего сырья проводится дихроматометрическим титрованием. Данный метод мы сочли неудобным для использования в лабораторных условиях по двум причинам: во-первых, он применим для руд, богатых железом, а, во-вторых, требует использования токсичных солей ртути. В связи с этим нами был осуществлен поиск методик, позволяющих определить содержание железа инструментальными методами. В дальнейшей работе мы руководствовались ГОСТ 22772.4-77., в котором описана методика спектрофотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой, и ПНД Ф 14.1:2:4.214-06., в котором представлена методика измерений массовой концентрации железа в водных растворах методом плазменной атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Была построена регрессионная модель для определения железа спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Содержание железа в солянокислых растворах руд 1 и 2, найденное этим методом, составило 20,78±0,76% и 10,05±0,56% соответственно, в азотнокислых растворах руд – 18,10±0,74% и 7,21±2,34% соответственно. Определение содержания железа при растворении пробы руды в соляной кислоте с фторидом натрия дает более высокие результаты, чем при растворении в азотной кислоте, поскольку присутствие фтороводородной кислоты позволяет растворять железо, содержащееся в силикатах.

На следующем этапе работы была построена регрессионная модель для определения железа методом плазменной атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание железа, найденное атомно-абсорбционным методом, в пробе 1 составило 23,10±4,62%, в пробе 2 – 12,79±2,56%.

Таким образом, массовая доля железа в пробах болотной руды, полученная атомно-абсорбционным методом, оказалась немного выше, чем в случае спектрофотометрического определения, однако, как видно, оба метода показывают содержание железа в двух образцах руды ниже 25%. Низкое содержание железа в образце 2 ставит под сомнение возможность ее использования в качестве сырья для выплавки железа. Исследуемые инструментальные методы являются хорошей альтернативой титриметрическому бихроматному методу ввиду токсичности последнего.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Р. Кельнер. — Москва: Мир. — 2004. — 726 с.
2. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. — Москва: Техносфера. — 2009. — 528 с.
3. Винничек В.А. Изучение чугунных котлов и шлаков с Саловского I селища / В.А. Винничек // Поволжская археология. — 2024. — 2. — с. 61-77.
4. Винничек В.А. Средневековые древности Никольского селища / В.А. Винничек. — Пенза: Институт регионального развития Пензенской области. — 2023. — 88 с.
5. ГОСТ 22772.4-77. Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения содержания железа (общего). — Введ. 1996-04-12. — Москва: ИПК издательство стандартов. — 1977.— 9 с.
6. ГОСТ 23581.18-81. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего). — Введ. 1981-01-01. — Москва: Государственный комитет СССР по стандартам. — 1981.— 11 с.
7. Григорович К.В. Аналитическая химия в черной металлургии / К.В. Григорович // Российский химический журнал. — 2002. — 4. — с. 88-92.
8. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов. — Москва: Высшая школа. — Т.1. — 2002. — 461 с.
9. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов. — Москва: Высшая школа. — Т.2. — 2002. — 494 с.
10. Российская Федерация. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом плазменной атомно-абсорбционной спектrophотометрии : [утвержден 23 марта 2011 г.]. — М. — 2011. — 22 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kellner R. Analiticheskaja himija. Problemy i podhody [Analytical Chemistry. Problems and Approaches] / R. Kellner. — Moscow: Mir. — 2004. — 726 p. [in Russian]
2. Böcker Y. Spektroskopija [Spectroscopy] / J. Böcker. — Moscow: Technosphere. — 2009. — 528 p. [in Russian]
3. Vinnichek V.A. Izuchenie chugunnych kotlov i shlakov s Salovskogo I selischa [The study of cast iron boilers and slag from the Salovsky I settlement] / V.A. Vinnichek // Povolzhskaja arheologija [Volga Region Archaeology]. — 2024. — 2. — p. 61-77. [in Russian]
4. Vinnichek V.A. Srednevekovye drevnosti Nikol'skogo selishha [Medieval antiquities of Nikol'skoye settlement] / V.A. Vinnichek. — Penza: Institute of Regional Development of the Penza Region. — 2023. — 88 p. [in Russian]
5. GOST 22772.4-77. Rudy margancevyje, koncentraty i aglomeraty. Metody opredelenija sodержanija zheleza (obshhego) [GOST 22772.4-77. Manganese ores, concentrates and agglomerates. Methods for determination of iron content (total)]. — Introduced. 1996-04-12. — Moscow: IPK Publishing House of Standards. — 1977.— 9 p. [in Russian]
6. GOST 23581.18-81. Rudy zheleznyje, koncentraty, aglomeraty i okatyshi. Metod opredelenija zheleza (obshhego) [GOST 23581.18-81. Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Method for determination of iron (total)]. — Introduced. 1981-01-01. — Moscow: USSR State Committee for Standards. — 1981.— 11 p. [in Russian]
7. Grigorovich K.V. Analiticheskaja himija v chernoj metallurgii [Analytical chemistry in ferrous metallurgy] / K.V. Grigorovich // Rossijskij himicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]. — 2002. — 4. — p. 88-92. [in Russian]
8. Zolotov Yu. A. Osnovy analiticheskoi himii [Fundamentals of analytical chemistry] / Yu. A. Zolotov. — Moscow: Graduate School. — Vol.1. — 2002. — 461 p. [in Russian]
9. Zolotov Yu. A. Osnovy analiticheskoi himii [Fundamentals of analytical chemistry] / Yu. A. Zolotov. — Moscow: Graduate School. — Vol. 2. — 2002. — 494 p. [in Russian]
10. Rossijskaja Federacija. PND F 14.1:2:4.214-06. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj koncentracii zheleza, kadmija, kobal'ta, marganca, nikel'ja, medi, cinka, hroma i svinca v probah prirodnyh i stocnyh vod metodom plazmennoj atomno-absorbcionnoj spektrofotometrii [Russian Federation. PND F 14.1:2:4.214-06. Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of iron, cadmium, cobalt, manganese, nickel, copper, zinc, chromium and lead in samples of natural and waste water by plasma atomic absorption spectrophotometry] : [approved on March 23, 2011]. — M. — 2011. — 22 p. [in Russian]