

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-11-14-23>

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛКОКСИАМИНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ И ОТХОДАХ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД

© Анна Юрьевна Иванова¹, Ирина Борисовна Максакова¹,
Виктория Александровна Зирина¹, Анатолий Иванович Крылов^{1*},
Надежда Александровна Юрлова²

¹ ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский просп., д. 19;
*e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

² АО «НПО «РИВС», Российская Федерация, 199155, г. Санкт-Петербург, ул. Железноводская, д. 11 лит. А;
e-mail: rivs@rivs.ru

*Статья поступила 27 июля 2023 г. Поступила после доработки 5 сентября 2023 г.
Принята к публикации 21 сентября 2023 г.*

Представлены методические разработки по определению катионных флотореагентов (собирателей) на основе алифатических алкоксиаминов (Flotigam EDA, Tomamine M-4213, Feiying: TG-928) в технологических средах и отходах процессов обогащения железорудного сырья (ЖРС) для обеспечения аналитического контроля технологических процессов ввиду опасности образующихся отходов. Показано, что для экспресс- и скринингового анализа может быть использована спектрофотометрическая методика определения катионных аминоксодержащих поверхностно-активных веществ. Для достижения большей достоверности результатов определения алкоксиаминов и для арбитражных случаев разработана методика газохроматографического анализа. Диапазоны определяемых содержаний составили: для фотометрической методики — в водных средах — 0,04 – 100 мг/дм³ (расширенная неопределенность от 20 до 25 %), в твердых средах — 3 – 1000 мг/кг (расширенная неопределенность от 22 до 30 %); для газохроматографической — в водных средах — 0,02 – 100 мг/дм³ (расширенная неопределенность от 20 до 25 %), в твердых средах — 1,0 – 1000 мг/кг (расширенная неопределенность от 20 до 30 %). Описаны способы идентификации основных компонентов — алкоксиаминов — в коммерческих композициях аминоксодержащих флотореагентов. Методики апробированы при моделировании процедур флотации, которые выполняли в целях оптимизации соответствующих условий и режимов для реальных производственных процессов, аттестованы и внесены в Федеральную государственную информационную систему (ФГИС) «Аршин».

Ключевые слова: железорудное сырье; флотация; аминоксодержащие флотореагенты; алифатические алкоксиамины; производственный экологический контроль/мониторинг; аттестованные методики измерения; газожидкостная хроматография; спектрофотометрия; хромато-масс-спектрометрия.

METROLOGICAL ASSURANCE FOR THE ANALYTICAL CONTROL OF FLOTATION REAGENTS BASED ON ALIPHATIC ALKOXYAMINES IN TECHNOLOGICAL MEDIA AND WASTE OF IRON ORE ENRICHMENT PROCESSES

© Anna Yu. Ivanova,¹ Irina B. Maksakova,¹ Victoria A. Zirina,¹
Anatoliy I. Krylov,^{1*} Nadezhda A. Yurlova²

¹ D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), 19, Moskovsky prosp., St. Petersburg, 190005, Russia; *e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

² The RIVS group of companies, 11, lit. A, Zheleznovodskaya ul., St. Petersburg, 199155, Russia; e-mail: rivs@rivs.ru

Received July 27, 2023. Revised September 5, 2023. Accepted September 21, 2023.

Methodological developments related to the determination of the content of cationic flotation reagents (collectors) based on aliphatic alkoxyamines (Flotigam EDA, Tomamine M-4213, Feiying: TG-928) in technological media and waste of iron ore enrichment processes are considered to ensure the analytical control of technological processes in view of a danger character of generated waste. A spectrophotometric method

for determination of cationic amino-containing surfactants can be used for express- and screening analysis. The method of gas chromatography was used to increase the reliability of alkoxyamine measurement and in arbitration cases. The ranges of determinable content for the photometric method in aqueous media were 0.04 – 100 mg/dm³ (extended uncertainty from 20 to 25%) and 3 – 1000 (extended uncertainty from 22 to 30%) in solid media; whereas for gas chromatographic procedure the content ranged within 0.02 – 100 mg/dm³ (extended uncertainty from 20 to 25%) in aqueous media and from 1.0 to 1000 mg/kg (extended uncertainty from 20 to 30%) in solid media, respectively. The methods for determination of the main components, alkoxyamines, in commercial compositions of amine-containing flotation reagents are also presented. The methods have been tested in modeling flotation procedures (to optimize relevant conditions and regimes of real production), certified and included in the Federal State Information System (FSIS) “Arshin.”

Keywords: iron ore raw materials; flotation; amino-containing flotation reagents; aliphatic alkoxyamines; industrial environmental control/monitoring; certified measurement methods; gas-liquid chromatography; spectrophotometry; mass spectrometry.

Введение

Россия занимает одно из ведущих мест в мире по запасам, производству, потреблению железорудного сырья (ЖРС) и экспорту продукции. Для металлургии требуется качественная исходная железорудная продукция, в которой содержание SiO₂ не превышает 2 – 3 %. Это возможно при использовании в процессах обогащения ЖРС флотационных методов. Флотация может применяться как основная крупномасштабная обогатительная технология для переработки окисленных (гематитсодержащих) руд [1 – 3], для обогащения тонко вкрапленных гематитовых, мармитовых и смешанных гематит-магнетитовых руд, а также для получения суперконцентратов с содержанием железа 70 %, кремнезема — менее 1 % и минимальным содержанием других «нежелательных» примесей (сера, фосфор, кальцит и др.) из концентратов магнитной сепарации магнетитовых руд [4, 5]. Во флотационном обогащении ЖРС, а также во флотационном дообогащении железных концентратов наиболее эффективны аминосодержащие флотореагенты (собиратели) (АС-Ф) [6, 7]. С ростом спроса во всем мире на железосодержащие суперконцентраты потребление аминосодержащих собирателей постоянно увеличивается. Амины при попадании в окружающую среду с продуктами флотации могут кумулироваться в почве и грунтовых водах, что приводит к накоплению аминосодержащих собирателей и продуктов их разложения в окружающей среде [8]. АС-Ф и их производные вызывают синергетический эффект с ионами и другими растворенными загрязняющими веществами и могут нанести вред водным организмам и экосистеме [9]. Согласно закону «Об охране окружающей среды» 7-ФЗ предприятия, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду, должны осуществлять производственный экологический контроль (ПЭК)/производственный экологический мониторинг (ПЭМ) по ГОСТ Р 56062–2014. В рамках ПЭК/ПЭМ проводят эколого-аналитические измерения (ЭАИ) состояния и загрязне-

ния окружающей среды [10]. ЭАИ входят в сферу государственного регулирования обеспечения единства измерений и государственного регулирования в области гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды, что определяет необходимость соблюдения установленных требований системы обеспечения единства измерений (102-ФЗ) в соответствии с ГОСТ Р 8.589–2001 и требований в области гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Для контроля загрязнения используют методики измерений (МИ) показателей загрязнения окружающей среды, которые должны быть аттестованы или стандартизованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563–2009.

Флотореагенты относятся к группе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и регулируют процесс флотации. Находясь в жидкой фазе пульпы и адсорбируясь на границах раздела фаз, эти химические соединения способствуют избирательному прилипанию пузырьков воздуха к минеральным частицам и осуществлению флотации целевых компонентов. Анализ технологических схем показывает, что чаще всего при обогащении общих отвальных хвостов применяют обратную катионную флотацию. В качестве собирателей, как правило, используют высшие алифатические амины или их смеси [11]. Среди ионогенных флотореагентов различают анионные (гидрофобизирующий ион — анион) и катионные (гидрофобизирующий ион — катион) собиратели. В зависимости от состава и структуры полярной части катионные собиратели делят на два типа — первичные алифатические амины и их соли (с полярной группой на основе амина) и соли четырехзамещенного аммония (с полярной группой на основе четвертичного аммония). Неполярная часть катионных собирателей, как правило, содержит 10 – 18 атомов углерода [12]. В настоящей работе были изучены флотационные реагенты-собиратели на основе алифатических алкоксиаминов: Flotigam EDA, Tomamine M-4312, Feiying: TG-928, которые считаются пер-

спективными композициями для дообогащения отвальных хвостов, образующихся при первичном обогащении руды [13].

Цель настоящей работы — выполнение комплексной оценки состава и свойств исследуемых флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов, обоснование выбора адекватных методов анализа в твердых и жидких/водных средах, разработка и метрологическая аттестация соответствующих методик.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны реагенты-сборатели на основе алифатических алкоксиаминов различного производства. Сведения о торговых марках, составе и производителях флотореагентов представлены в табл. 1.

Очевидно, что согласно представленной информации (см. табл. 1) основными компонентами всех композиций являются 3-изодецилоксипропиламин и его ацетат. Таким образом, на первом этапе целесообразно было подтвердить наличие указанного амина и ацетат-иона в составе изучаемых флотореагентов. Для дальнейшей разработки методик следовало ориентироваться на методы, позволяющие определять именно аминную часть, которая для всех представленных флотореагентов одинакова.

При выборе методов определения базового компонента с учетом их дальнейшего практического использования целесообразно иметь в распоряжении сравнительно простую методику для экспрессного выполнения рутинного анализа. При необходимости уточнения полученных результатов, выполнении арбитражных измерений или измерений в целях государственного контроля требуется разработка более точной и селективной методики измерений. Перспективными мето-

дами в этом смысле можно было бы считать фотометрию (по аналогии с определением ПАВ как таковых) — для рутинной методики, а для селективной методики — хроматографию, предпочтительно газовую.

Исследование состава флотореагентов и идентификация базовых компонентов

Ожидаемыми базовыми компонентами всех исследуемых флотореагентов были амин — 3-изодецилоксипропиламин или его протонированная форма — и уксусная кислота (или ацетат-ион).

На первом этапе работы, учитывая сложность анализируемых объектов, была важна идентификация вещества. В результате предварительного анализа флотореагентов (результаты которого приведены в табл. 1) с использованием газового хроматографа с универсальным пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) были получены хроматограммы, представленные на рис. 1.

В соответствии с описанием производителей (см. табл. 1) следовало ожидать, что на хроматограмме будет зарегистрирован один хроматографический пик, соответствующий 3-изодецилоксипропиламину. Данное вещество имеет уникальный идентификационный номер — CAS 30113-45-2 — и характеризуется температурой кипения 298,2 °С. Однако подобная картина была получена только для флотореагента Feiying: TG-928 (см. рис. 1, в). Хроматограммы двух других флотореагентов, весьма схожие между собой (см. рис. 1, а, б), характеризуются наличием в центральной части группы плохо разделенных пиков с временами удерживания, близкими к аналогичному параметру основного компонента на рис. 1, в.

Для идентификации компонентов флотореагентов был проведен анализ методом, сочетаю-

Таблица 1. Качественный и количественный состав флотореагентов Tomamine M-4213, Flotigam EDA и Feiying: TG-928
Table 1. Qualitative and quantitative composition of flotation reagents Tomamine M4213, Flotigan EDA, and Feiying: TG-928

Компонент	CAS №	Структурная формула	Массовая доля компонента, %		
			Tomamine M-4213*	Flotigam EDA**	Feiying: TG-928***
3-Изодецилоксипропиламин	30113-45-2		65	53 – 47	50 – 80
3-Изодецилоксипропиламин ацетат	28701-67-9		30	47 – 53	30 – 40
Изодеканалкиловый спирт (изодеканол)	68526-85-2		—	—	2 – 6
Прочее	—		—	—	0 – 2

* Производитель — Air Products and Chemicals, США.

** Clariant, Швейцария.

*** Yantai Ying Xiang Chemical Co. Ltd, КНР.

щим газовую хроматографию и масс-спектрометрию (ГХ-МС). Метод предполагает регистрацию масс-спектров хроматографируемых компонентов и последующее сравнение их с масс-спектрами из библиотеки NIST 14 [14].

Центральная группа пиков на хроматограммах флотореагентов Tomamine M-4213 и Flotigam EDA (время удерживания — 11–14 мин) для детального изучения была условно разделена на индивидуальные компоненты. Масс-спектры этих компонентов, а также основного макрокомпонента флотореагента Feiying: TG-928 оказались однотипными: все они были идентифицированы как 3-(2-этилгексил)оксипропиламин. Примеры масс-спектров компонентов флотореагентов и библиотечный спектр 3-(2-этилгексил)оксипропиламина представлены на рис. 2.

Следует отметить, что масс-спектр 3-изодецилоксипропиламина — основного макрокомпонента всех рассматриваемых флотореагентов (см. табл. 1) — в библиотеке масс-спектров NIST 14 отсутствует; по этой причине результат идентификации — 3-(2-этилгексил)оксипропиламин — был использован для анализа и подтверждения структуры молекулы в целом. Сравнение структурных формул 3-(2-этилгексил)оксипропиламина

на (см. рис. 2, в) и 3-изодецилоксипропиламина (см. табл. 1) показывает, что оба соединения представляют собой простой эфир *n*-пропиламина; об этом же свидетельствует наличие в масс-спектрах пика иона с $m/z = 74$, соответствующего оксипропиламину. Различие состоит в строении углеводородного радикала. В случае 3-(2-этилгексил)оксипропиламина радикал представляет собой углеводородную цепочку с восемью атомами углерода (изооктил), в случае 3-изодецилоксипропиламина число атомов углерода в указанном радикале достигает десяти (изодецил).

Таким образом, макрокомпоненты всех трех изучаемых флотореагентов были отнесены к алифатическим алкоксиаминам, точнее — оксипропиламинам.

Для подтверждения длины углеводородного радикала были изучены индексы удерживания макрокомпонентов, составляющих центральную группу хроматографических пиков. По данным библиотеки масс-спектров NIST 14 индекс удерживания 3-(2-этилгексил)оксипропиламина на неполярной хроматографической фазе $RI = 1357 - 1369$ ед. по углеводородной шкале. Иными словами, пик указанного соединения на хроматограмме располагается между пиками углеводородов C_{13} (тридекан) и C_{14} (тетрадекан). Исходя из базовых характеристик рассматриваемых веществ следует ожидать, что индекс удерживания 3-изодецилоксипропиламина будет больше, чем у 3-(2-этилгексил)оксипропиламина, на 200 ед. и составит 1550 ± 50 ед. Следовательно, на хроматограмме пик 3-изодецилоксипропиламина должен располагаться между пиками

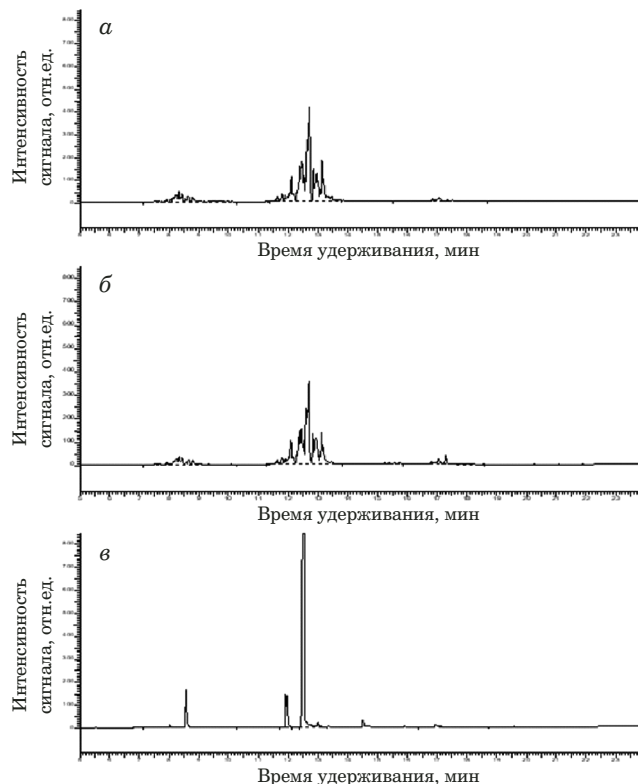


Рис. 1. Хроматограммы растворов флотореагентов в изопропиловом спирте с концентрацией 1 мг/см³: а — Tomamine M-4213; б — Flotigam EDA; в — Feiying: TG-928

Fig. 1. Chromatograms of solutions of flotation reagents in isopropyl alcohol at a concentration of 1 mg/cm³: а — Tomamine M-4213; б — Flotigam EDA; в — Feiying: TG-928

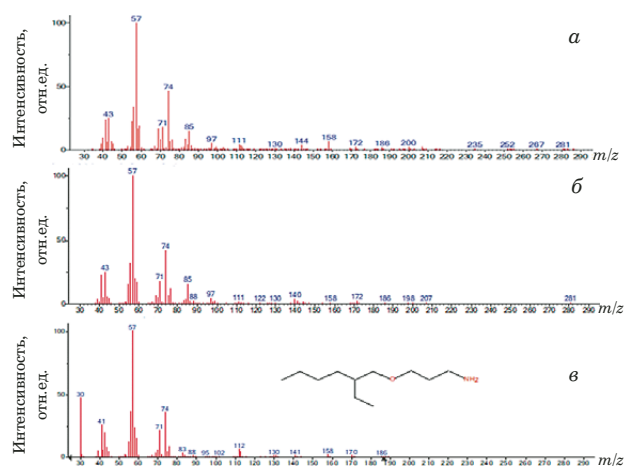


Рис. 2. Масс-спектры компонентов флотореагентов: а — Flotigam EDA; б — Feiying: TG-928; в — масс-спектр и структурная формула 3-(2-этилгексил)оксипропиламина из библиотеки NIST 14

Fig. 2. Mass-spectra of flotation reagent components: а — Flotigam EDA; б — Feiying: TG-928; в — mass-spectrum and structural formula 3-(2-ethylhexyl)hydroxypropylamine from NIST 14

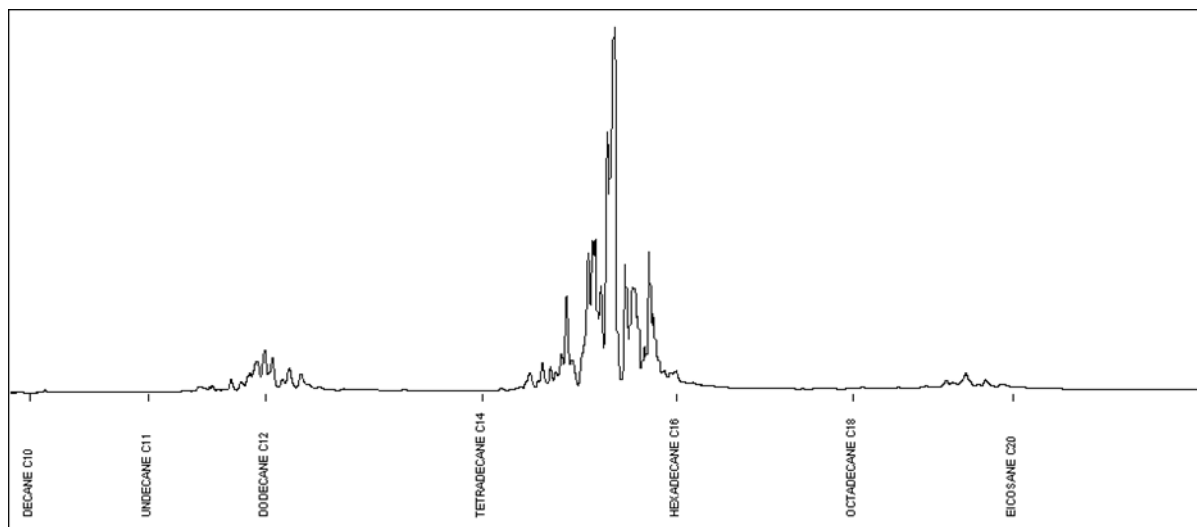


Рис. 3. Хроматограмма флотореагента Tomamine M-4213 и шкала нормальных углеводородов в условиях анализа

Fig. 3. Chromatogram of Tomamine M-4213 flotation reagent and the scale of normal hydrocarbons under analysis conditions

углеводородов C_{15} (пентадекан) и C_{16} (гексадекан). Именно такой результат был получен при сопоставлении хроматограммы флотореагента Tomamine M-4213 со шкалой углеводородов C_{10} – C_{20} нормального строения, полученной в условиях анализа (рис. 3).

Таким образом, было доказано, что в состав флотореагента Tomamine M-4213 входят изомерные децилоксипропиламины, различающиеся строением (разветвленностью) углеводородного радикала. Аналогичные результаты были получены для флотореагентов Flotigam EDA и Feiying: TG-928.

Методами ГХ-МС и капиллярного электрофореза также было подтверждено наличие в исследуемых флотореагентах (см. табл. 1) уксусной кислоты, что доказывает присутствие в них ацетата 3-изодецилоксипропиламмония — второго макрокомпонента изучаемых флотореагентов.

Таким образом, следует отметить, что исследование флотореагентов Tomamine M-4213, Flotigam EDA и Feiying: TG-928 методами ГХ-ПИД и ГХ-МС в целом подтвердило данные производителей о компонентном составе флотореагентов; их макрокомпоненты относятся к группе алкоксипропиламинов и их ацетатов, следовательно, все три флотореагента принадлежат к одному типу. Сравнение полученных результатов продемонстрировало, что флотореагенты Tomamine M-4213, Flotigam EDA являются техническими продуктами, содержащими вместо одного макрокомпонента — 3-изодецилоксипропиламина — смесь изомеров, различающихся строением углеводородного радикала C_{10} ¹. В то же время флото-

реагент Feiying: TG-928 содержит значительно меньшее количество изомеров (см. рис. 1), т.е. с аналитической точки зрения является более «чистым».

При выборе метода анализа необходимо было учитывать сложность анализируемых объектов, обусловленную наличием в них, наряду с аминоксодержащим флотореагентом, значительного количества примесей различного характера, имеющих как природное, так и промышленное происхождение, которые могут влиять на результаты анализа. С этой точки зрения хроматографический метод обладает безусловным преимуществом, поскольку при правильно подобранных условиях позволяет отделить примеси от исследуемого соединения.

Экспериментальная часть

Основное оборудование и условия анализа. Для хроматографического анализа использовали газовый хроматограф Autosystem XL (PerkinElmer, США) с пламенно-ионизационным детектором и специализированной программой обработки данных Turbochrom Professional (рег. № 15946-02 в реестре СИ) с капиллярной колонкой длиной 30 м с неподвижной слабополярной фазой HP-5 (95 % полидиметилсилоксана, 5 % фенилсилоксана). Условия анализа: начальная температура колонки — 60 °C; конечная температура колонки — 280 °C; градиент температуры — 10 °C/мин; объемная скорость газа-носителя (азота) через колонку — 1,2 см³/мин; температура испарителя — 280 °C; температура детектора — 300 °C; объемная скорость водорода через детек-

¹ Известно 75 структурных изомеров декана — углеводорода C_{10} .

тор — 35 см³/мин; объемная скорость воздуха через детектор — 350 см³/мин; режим ввода пробы — с делением потока 1/20; объем вводимой пробы — 1,0 мм³.

Для фотометрического анализа использовали спектрофотометр Lovibond® PCSpectro (Tintometer GmbH, Германия), позволяющий регистрировать оптическую плотность на длине волны 425 ± 10 нм, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 мм (№ Госреестра 29141-05), весы образцовые I разряда «Сартогосм» ВР 221S (№ Госреестра 16833-97, предел допускаемой погрешности ±0,7 мг), мерную посуду 2-го класса точности. Стандартный образец утвержденного типа состава КПАВ — ГСО 8068 – 94 состава хлорида цетилпиридиния (аттестованное значение массовой доли компонента — 98 %; относительная погрешность аттестованного значения — ±0,6 %) использовали для приготовления градуировочных растворов.

Градуировку спектрофотометра проводили с использованием градуировочных растворов с концентрацией КПАВ и флотореагента в диапазоне от 0,04 до 1,0 мг/дм³, приготовленных методом последовательного разбавления исходного раствора СО КПАВ (флотореагента).

Реактивы и материалы. В работе помимо исследуемых флотореагентов использовали: дихлорметан хч (по ТУ 2631-013-44493179-98 с изм. 1, 2, 3), спирт метиловый хч (по ГОСТ 6995), спирт изопропиловый осч (по ТУ 2632-121-44493179-08, хлорид натрия хч (по ГОСТ 4233), безводный сульфат натрия (по ГОСТ 4166), гидроксид калия (по ГОСТ 9285), воду дистиллированную (по ГОСТ 58144), хлороформ хч (по ТУ 2631-066-44493179-0), метиловый оранжевый чда (по ТУ 6-09-5171), ацетат натрия тригидрат чда (по ГОСТ 199), хлорид калия хч (по ГОСТ 423477), кислоту уксусную ледяную хч (по ГОСТ 61), этанол хч (по ГОСТ 17299), песок прокаленный по ПНД Ф 14.1:2.122-97.

Обсуждение результатов

Газохроматографическая методика. Была разработана методика определения аминоксодержащего флотореагента, основанная на извлечении (экстракции) флотореагента из анализируемой матрицы (твердая либо жидкая/водная среда), концентрировании экстракта и его анализе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД).

Для определения флотореагента строили градуировочную характеристику, представляющую собой линейную зависимость площади центральной группы хроматографических пиков флотореагента (соответствует алифатическим оксипропиламинам, как было показано ранее)

от концентрации флотореагента с использованием серии растворов флотореагента в изопропиловом спирте с фиксированными значениями концентрации.

На модельных смесях были опробованы способы извлечения флотореагентов из водной и твердой фаз.

Процедура подготовки водных проб включала следующие стадии:

отбор пробы для проведения измерений, в случае необходимости — разбавление водой до фиксированного объема;

двукратная жидкость-жидкостная экстракция флотореагента из водной пробы дихлорметаном (ДХМ) с применением высаливающего агента — хлорида натрия;

концентрирование объединенного экстракта: отгонка ДХМ и растворение сухого остатка в изопропиловом спирте;

анализ полученного раствора методом ГХ-ПИД.

При изучении твердых проб было установлено, что, в отличие от водных проб, извлечение флотореагентов непосредственно дихлорметаном, несмотря на хорошую в нем растворимость, принципиально невозможно ввиду сильной адсорбции флотореагента твердой фазой. Очевидно, что для извлечения флотореагента из твердой фазы необходим полярный растворитель. После проведения ряда экспериментов в качестве оптимального экстрагента была выбрана смесь метанола с водой в объемном соотношении 1:1. В целом подготовка твердых проб включала следующие стадии:

отбор пробы для проведения измерений;

двукратная экстракция пробы водно-метанольной смесью в ультразвуковом поле с последующим объединением полученных экстрактов и доведением объема объединенного экстракта водой до фиксированного значения.

Дальнейшая обработка полученного водно-метанольного экстракта (двукратная жидкость-жидкостная экстракция дихлорметаном, отгонка растворителя, растворение остатка в изопропиловом спирте и анализ полученного раствора методом ГХ-ПИД) полностью совпадает с процедурой подготовки жидких проб.

По установленному алгоритму был проведен анализ модельных смесей с известным содержанием флотореагента, что позволило установить степень его извлечения из анализируемой матрицы. Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3.

В соответствии с разработанной методикой были проанализированы пробы водных и твердых сред, полученные при проведении технологических исследований по флотационному обогащению железосодержащей руды (ЖСР)/дообогаче-

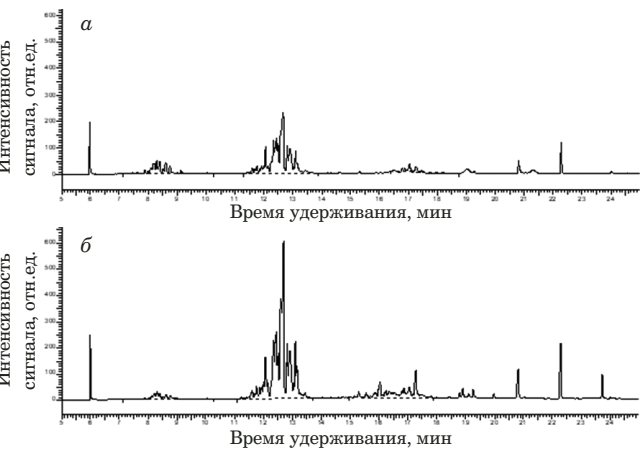


Рис. 4. Хроматограммы, полученные при анализе проб, содержащих флотореагент Flotigam EDA: *a* — водная фаза с концентрацией флотореагента 35 мг/дм³; *б* — твердая фаза с содержанием флотореагента 200 мг/кг

Fig. 4. Chromatograms obtained in analysis of samples containing Flotigam EDA flotation reagent: *a* — water phase with a concentration of flotation reagent 35 mg/dm³; *b* — solid phase with flotation reagent content 200 mg/kg

щению железных концентратов. Примеры хроматограмм, полученных при анализе водных и твердых проб, представлены на рис. 4.

Таким образом, разработана комплексная методика определения флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим методом; исходя из полученных результа-

Таблица 2. Результаты определения флотореагентов в водных модельных смесях

Table 2. Determination of flotation reagents in water model mixtures

Флотореагент	Концентрация флотореагента, мг/дм³		Степень извлечения, %
	Введено	Найдено	
Flotigam EDA	0,12	0,09	75
	0,38	0,31	82
	0,60	0,43	72
	1,54	1,25	81
	2,00	1,78	87
	3,00	2,25	75
	3,84	3,27	85
	6,00	4,74	79
Среднее значение степени извлечения			80
Tomamine M-4213	0,05	0,04	80
	0,12	0,10	83
	0,24	0,19	79
	0,61	0,48	79
	1,97	1,54	78
Среднее значение степени извлечения			80

тов МИ аттестована и зарегистрирована в Федеральной государственной информационной системе (ФГИС) «Аршин» [18].

Спектрофотометрическая методика. Одновременно с газохроматографической методикой мы разрабатывали более простую, не требующую дорогостоящего оборудования методику экспрессного определения флотореагентов, пригодную для реализации в условиях заводских лабораторий.

В основу методики был положен экстракционно-фотометрический метод, используемый в анализе катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) ([15 – 17], который основан на образовании окрашенного комплекса метилоранж – амин, его экстракции хлороформом и последующем фотометрическом определении.

Было установлено, что окрашенные комплексы с метилоранжем образуют и флотореагент Flotigam EDA, и Tomamine M-4213. Градуировочные характеристики, построенные с использованием растворов флотореагента (Flotigam EDA) и стандартного образца состава хлорида цетилпиридиния (стандартный образец КПАВ ГСО 8068-94), представлены на рис. 5.

Полученные градуировочные характеристики практически совпадают, и незначительное смещение их друг относительно друга может свидетельствовать о том, что флотореагент Flotigam EDA является не чистым веществом, и поэтому значения оптической плотности образующихся комплексов могут отличаться друг от друга. В целом полученные зависимости свидетельствуют о возможности применения спектрофотометриче-

Таблица 3. Результаты определения флотореагентов в твердых модельных смесях

Table 3. Determination of flotation reagents in solid model mixtures

Флотореагент	Содержание флотореагента, мг/кг		Степень извлечения, %
	Введено	Найдено	
Flotigam EDA	33	21	64
	56	36	64
	112	90	80
	157	127	81
	224	175	78
Среднее значение степени извлечения			73
Tomamine M-4213	50	32	64
	98	63	64
	192	137	71
	71	51	72
	141	99	70
Среднее значение степени извлечения			68

ского метода (СФ) для определения флотореагентов на основе алифатических аминов.

Следующим шагом была разработка и оптимизация процедур предварительной пробоподготовки как для водных, так и для твердых сред. В результате проведенных исследований была сформирована общая схема анализа.

Основными этапами для жидких сред являются: перемешивание анализируемой пробы и отбор двух аликвот (параллельные определения), образование и экстракция хлороформом окрашенного комплекса, измерение оптической плотности экстракта в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм на длине волны 425 ± 10 нм относительно контрольного раствора (дистиллированная вода, проведенная через все стадии анализа).

Основными этапами подготовки для твердых сред являются: взятие навесок твердых проб; двукратная обработка водно-метанольной смесью в ультразвуковом поле при температуре 40 °С в течение 25 мин; разбавление объединенного экстракта промывными водами до фиксированного объема и далее как для водных сред.

По данной схеме были проанализированы пробы водных и твердых сред, полученных при проведении технологических исследований по флотационному обогащению ЖСР/дообогащению железных концентратов (технологическая вода, жидкая и твердая фазы отходов — «хвосты» обогащения, всего более 80 образцов). Данная схема апробирована для флотореагентов Flotigam EDA и Tomamine M-4213. В табл. 4 приведены результаты анализа реальных проб с введенными добавками флотореагента Flotigam EDA.

Максимальная величина расхождения между результатами, отнесенными к добавке, составля-

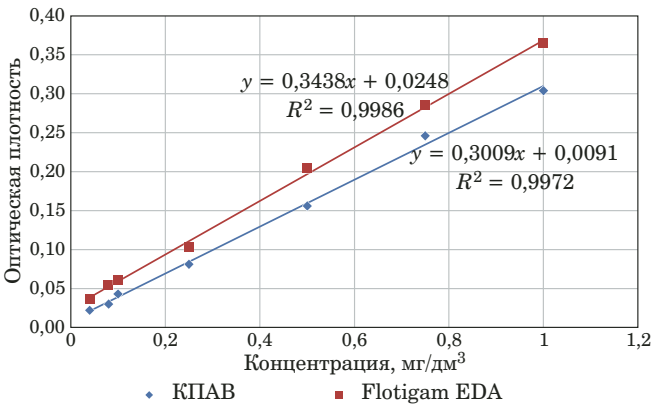


Рис. 5. Градуировочные характеристики для определения флотореагента Flotigam EDA, построенные с использованием растворов Flotigam EDA и СО КПАВ

Fig. 5. Calibration curves for Flotigam EDA flotation reagent determination, plotted using solutions of Flotigam EDA and reference material of cationic surfactant

ет 20 % для диапазона от 0,04 до 1,0 мг/дм³, 14 % для диапазона от 1 до 20 мг/дм³ и 7 % для диапазона от 20 до 100 мг/дм³.

Таким образом, были выполнены все необходимые исследования и эксперименты согласно ГОСТ Р 8. 563 и ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 для набора и обработки статистических данных и проведена последующая метрологическая аттестация разработанной методики [19].

Дополнительно следует отметить, что при проведении сравнительных экспериментов, в которых построение градуировочной характеристики выполняли с использованием как флотореагента Flotigam EDA, так и ГСО КПАВ, расхождения между результатами анализа составляли 7 – 20 %. Как правило, значения данных расхождений были смещены в сторону занижения результатов при использовании градуировочной

Таблица 4. Результаты определения флотореагентов в пробах методом добавок

Table 4. Determination of flotation reagents in spiked samples

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм³	Содержание Flotigam EDA, мг/дм³ *			$X_{\text{пр+доб}} - X_{\text{доб}} - X_{\text{пр}}$	Относительное отклонение концентрации флотореагента в введенной добавке от найденной r , %
	В пробе $X_{\text{пр}}$	В добавке $X_{\text{доб}}$	В пробе с добавкой $X_{\text{пр+доб}}$		
От 0,04 до 1,0	0,56	0,35	0,86	0,05	14
	0,16	0,15	0,28	0,03	20
	0,22	0,20	0,39	0,03	15
От 1,0 до 20	0,39	0,40	0,74	0,05	13
	0,48	0,35	0,79	0,04	11
	0,22	0,15	0,39	0,02	13
	0,34	0,35	0,73	0,04	11
	0,39	0,35	0,69	0,05	14
От 20 до 100	0,51	0,40	0,93	0,02	5
	0,54	0,35	0,91	0,02	6
	0,52	0,30	0,84	0,02	7

характеристики по ГСО КПАВ. Было также установлено, что при анализе проб, содержащих смесь флотореагента Flotigam EDA и ГСО КПАВ в соотношении 1:1, получаемые результаты соответствуют суммарному содержанию этих веществ.

Таким образом, можно сделать вывод, что вещества, содержащие аминогруппу, одинаково вступают в реакцию и определяются совместно, что делает возможным применение методики только для определения суммарного содержания КПАВ в объектах окружающей среды. Определение же индивидуальных веществ возможно по данной методике только для технологических процессов, где точно и заранее известно, какой флотореагент будет использоваться.

Заключение

Все три изученных флотореагента — Tomamine M-4213, Flotigam EDA и Feiying: TG-928 — относятся к одному типу флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей и являются техническими продуктами, содержащими смесь изомеров 3-(изодецилокси)пропиламина, различающихся строением (разветвленностью) углеводородного радикала C_{10} . Количество изомеров в аминосодержащих флотореагентах исследуемых марок может значительно различаться.

Были разработаны и аттестованы комплексные методики определения флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим и спектрофотометрическим методами. Отличие разработанных методик от ранее аттестованных состоит в том, что они могут быть использованы как для жидких, так и для твердых сред. Эти методики применимы в ПЭК/ПЭМ, для контроля содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов в продуктах флотационного обогащения ЖРС и в объектах окружающей среды.

Разработанные методики внесены в Федеральный информационный фонд «Аршин»: ФР.1.31.2023.45723 (газохроматографическая) [18], ФР.1.31.2023.45724 [19] (фотометрическая) и в принципе пригодны для определения флотореагентов других марок на основе алифатических алкоксиаминов и их солей после проведения их валидации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поперечникова О. Ю. Разработка технологии обратной катионной флотации окисленных железистых кварцитов: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2017. — 169 с.
2. Huang Z., Zhong H., Wang S., et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide) / Chem. Eng. J. 2014. Vol. 257. P. 218 – 228. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.057
3. Silva K., Filippov L. O., Piçarra A., et al. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz / Miner. Eng. 2021. Vol. 170. 107004. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107004
4. Авдохин В. М., Губин С. Л. Современное состояние и основные направления развития процессов глубокого обогащения железных руд / Горный журн. 2007. № 2. С. 58 – 64.
5. Лебедев А. В., Маркворт Л. Современное обогащение железной руды — вызовы и решения от Allmineral / Горная промышленность. 2022. № 3. С. 84 – 88. DOI: 10.30686/1609-9192-2022-3-84-88
6. Filippov L. O., Filippova I. V., Severov V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates / Miner. Eng. 2010. Vol. 23. N 2. P. 91 – 98. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.10.007
7. Araújo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C. Reagents in iron ores flotation / Miner. Eng. 2005. Vol. 18. N 2. P. 219 – 224. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.08.023
8. Wang X., Liu W., Duan H., Liu W. Degradation mechanism study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure-activity relationship analysis / Physicochem. Probl. Miner. Process. 2018. Vol. 54. N 3. P. 713 – 721. DOI: 10.5277/ppmp1869
9. Wang C. C., Sung L. Y., Wu P. L., et al. An analytical method for the field investigation of environmental amines released by industrial processes / Process Saf. Environ. Prot. 2016. Vol. 102. P. 328 – 335. DOI: 10.1016/j.psep.2016.04.005
10. Юрлова Н. А., Кутлин Б. А., Сапрыкина О. В., Мезенцева Е. В. Исследования по обнаружению аминосодержащих флотореагентов в продуктах обогащения руд — одна из составляющих техносферной безопасности / Горный журн. 2022. № 9. С. 57 – 62. DOI: 10.17580/gzh.2022.09.10
11. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Кн. 1. — М.: Недра, 1990. С. 25 – 26.
12. Крайний А. А. Флотация отвальных хвостов мокрой магнитной сепарации неокисленных железистых кварцитов / Вест. БГТУ им. В. Г. Шухова. 2013. № 5. С. 156 – 159.
13. Шаповалов Н. А., Крайний А. А., Городов А. И., Макущенко И. С. Изучение влияния различных видов собирателей и депрессоров на флотацию железосодержащих минералов михайловского месторождения / Фунд. исслед. 2014. № 9 – 2. С. 318 – 323.
14. NIST Mass Spectral Library 2014. — Библиотека Американского института стандартов и технологий, 2014 г. <https://www.nist.gov/news-events/news/2014/07/latest-nist-mass-spectral-library-expanded-coverage-features> (дата обращения — 27.07.2023).
15. Живописцев В. П., Пашков Г. Л., Селезнева Е. А. Патент № SU 381975. Способ количественного определения аминов (1973).
16. Буренко Т. С. Патент № SU 446812. Способ количественного определения аминов (1974).
17. Дендюк Т. В. Патент № SU 1396015. Способ определения алифатических аминов в водных растворах флотационных реагентов (1988).
18. МИ 243/18–2022. Методика содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах методом газовой хроматографии. — СПб., 2023. — 22 с.
19. МИ 243/17–2022. Методика измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей, относящихся к группе катионных поверхностно-активных веществ в водных и твердых средах спектрофотометрическим методом. — СПб., 2023. — 27 с.

REFERENCES

1. **Poperechnikova O. Yu.** Development of technology of reverse cationic flotation of oxidized ferruginous quartzites: Candidate's thesis. — Moscow, 2017. — 169 p. [in Russian].
2. **Huang Z., Zhong H., Wang S., et al.** Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide) / *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 257. P. 218 – 228. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.057
3. **Silva K., Filippov L. O., Piçarra A., et al.** New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz / *Miner. Eng.* 2021. Vol. 170. 107004. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107004
4. **Avdokhin V. M., Gubin S. L.** The current state and main directions of development of processes of deep enrichment of iron ores / *Gorny Zh.* 2007. N 2. P. 58 – 64 [in Russian].
5. **Lebedok A. V., Markworth L.** Modern iron ore processing: Challenges and Solutions from Allmineral / *Gornaya Prom.* 2022. N 3. P. 84 – 88 [in Russian]. DOI: 10.30686/1609-9192-2022-3-84-88
6. **Filippov L. O., Filippova I. V., Severov V. V.** The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates / *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. N 2. P. 91 – 98. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.10.007
7. **Araujo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C.** Reagents in iron ores flotation / *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. N 2. P. 219 – 224. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.08.023
8. **Wang X., Liu W., Duan H., Liu W.** Degradation mechanism study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure-activity relationship analysis / *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018. Vol. 54. N 3. P. 713 – 721. DOI: 10.5277/ppmp1869
9. **Wang C. C., Sung L. Y., Wu P. L., et al.** An analytical method for the field investigation of environmental amines released by industrial processes / *Process Saf. Environ. Prot.* 2016. Vol. 102. P. 328 – 335. DOI: 10.1016/j.psep.2016.04.005
10. **Yurlova N. A., Kutlin B. A., Saprykina O. V., Mezentseva E. V.** Studies into detection of amine-containing flotation agents in ore processing products as a component of technosphere safety / *Gorny Zh.* 2022. N 9. P. 57 – 62 [in Russian]. DOI: 10.17580/gzh.2022.09.10
11. **Shubov L. Ya., Ivankov S. I., Shcheglova N. K.** Flotation reagents in the processes of mineral raw material enrichment. Book 1. — Moscow: Nedra, 1990. P. 25 – 26 [in Russian].
12. **Krainy A. A.** Flotation of tailings of wet magnetic separation of non-oxidized ferruginous quartzites / *Vestn. BSTU im. V. G. Shukhova.* 2013. N 5. P. 156 – 159 [in Russian].
13. **Shapovalov N. A., Krayniy A. A., Gorodov A. I., Maku-schenko I. S.** Study of the influence of different kinds of collectors and depressant flotation iron-containing minerals Mikhailovsky deposit / *Fund. Issled.* 2014. N 9 – 2. P. 318 – 323 [in Russian].
14. NIST Mass Spectral Library 2014. <https://www.nist.gov/news-events/news/2014/07/latest-nist-mass-spectral-library-expanded-coverage-features> (accessed July 27, 2023).
15. **Givopistsev V. P., Pashkov G. L., Selezneva E. A.** Patent No. SU 381975. Method for the quantitative determination of amines (1973) [in Russian].
16. **Burenko T. S.** Patent No. SU 446812. Method for the quantitative determination of amines (1974) [in Russian].
17. **Dendyyuk T. V.** Patent No. SU 1396015. Method for determination of aliphatic amines in aqueous solutions of flotation reagents (1988) [in Russian].
18. MI 243/18–2022. Measurement procedure for measuring the content of flotation reagents based on aliphatic alkoxyamines and their salts in aqueous and solid media by gas chromatography. — St. Petersburg, 2023. — 22 p. [in Russian].
19. MI 243/17–2022. Measurement procedure for measuring the content of flotation reagents based on aliphatic alkoxyamines and their salts belonging to the group of cationic surfactants in aqueous and solid media by the spectrophotometric method. — St. Petersburg, 2023. — 27 p. [in Russian].