

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-24-31>

ПРАКТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ В ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ НА ПРИМЕРЕ ВЕЛЬЦ-КЛИНКЕРА

© Павел Иванович Грудинский^{1*}, Анфиса Александровна Юртаева^{1,2},
Валерий Григорьевич Дюбанов¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49; *e-mail: GruPaul@yandex.ru

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

*Статья поступила 16 апреля 2024 г. Поступила после доработки 28 мая 2024 г.
Принята к публикации 25 июня 2024 г.*

На практике широко используются классические методы определения общего железа, среди которых одним из самых распространенных является окислительно-восстановительное титрование. В известной методике ISO 2597-1 (ГОСТ 32517) анализ включает разложение пробы с ее переводением в раствор, восстановление Fe^{3+} раствором SnCl_2 до Fe^{2+} и титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии индикатора — дифениламиносульфоната натрия или бария. В настоящей работе предложена титриметрическая методика определения общего железа с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората калия вместо SnCl_2 . Изучены особенности известной и рассматриваемой методик при применении спекания для разложения проб в ходе анализа большого количества образцов. Применение разработанной методики для анализа стандартных образцов и реальных техногенных материалов с повышенным содержанием меди на примере вельц-клинкера показало удовлетворительную точность и воспроизводимость полученных значений общего содержания железа. Результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого способа для определения железа в пробах с повышенным содержанием меди без дополнительного этапа отделения железа от меди. Высокая производительность анализа обусловлена отсутствием стадии отделения железа от меди и простотой проведения восстановления при комнатной температуре, а также тем, что не требуется контролировать количество добавляемого восстановителя и титровать раствор сразу после восстановления железа. Указанные преимущества наряду с отсутствием необходимости применения токсичных соединений ртути делают рассматриваемый способ привлекательным для анализа большого количества проб.

Ключевые слова: железо; окислительно-восстановительное титрование; медь; вельц-клинкер; тетрагидридоборат калия.

THE EXPERIENCE OF IRON DETERMINATION IN TECHNOGENIC MATERIALS WITH A HIGH COPPER CONTENT BY THE REDOX TITRATION METHOD: CASE STUDY OF THE WELTZ SLAG

© Pavel I. Grudinsky,^{1*} Anfisa A. Yurtaeva,^{1,2} Valery G. Dyubanov¹

¹ A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: GruPaul@yandex.ru

² D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia.

Received April 16, 2024. Revised May 28, 2024. Accepted June 25, 2024.

Redox titration is one of the most common classical methods widely used in practice for the determination of total iron. A well-known procedure ISO 2597-1 (GOST 32517) includes the decomposition of a sample with dissolution, the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} using a SnCl_2 solution and its titration with a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution in the presence of sodium or barium diphenylaminosulfonate as an indicator. We propose to use potassium tetrahydroborate KBH_4 as a reducing agent for Fe^{3+} to Fe^{2+} instead of SnCl_2 to modify a titrimetric method of total iron determination. The features of the well-known and considered methods are studied when using sintering for sample decomposition during the analysis of a large number of samples. Application of the developed method for the analysis of standard samples and technogenic materials with a high

copper content, namely, Waelz slag showed a satisfactory accuracy and reproducibility of the obtained values of the total iron content. The results obtained indicate the possibility of the application of this method to the iron determination in the samples with a high copper content without an additional step of the iron separation from copper. A high productivity of the analysis (apart from the absence of the separation stage) is achieved due to the simplicity of the reduction process occurred at room temperature, no need for the control of the added amount of the reducing agent, and the possibility of holding the solutions for a long time before the titration. These advantages along with the no need for using toxic mercury compounds during the analysis make the method attractive for the analysis of a large number of samples.

Keywords: iron; redox titration; copper; Waelz slag; potassium tetrahydridoborate.

Введение

Доля железа и сплавов на его основе в мировом производстве металлов составляет около 95 % [1]. Распространенность железа в земной коре предопределяет его нахождение в значительных количествах не только в железных рудах и отходах черной металлургии, но и в других материалах, например, в рудах и отходах цветной металлургии, сырье и продуктах строительной отрасли, химической промышленности и др. В связи с этим определение железа в различных материалах имеет важное значение для научно-исследовательской и производственной деятельности.

Несмотря на стремительное развитие рентгенофлуоресцентного анализа [2, 3] и спектральных методов с индуктивно-связанной плазмой [4, 5] для определения железа все еще используют фотометрические [6, 7], титриметрические [8] и гравиметрические [9] методики из-за их относительной простоты. Среди этих методик одной из самых распространенных является ISO 2597-1¹ (российский аналог — ГОСТ 32517²). Анализ включает разложение пробы с ее переводом в раствор, восстановление в растворе ионов железа (III) раствором SnCl_2 до Fe^{2+} и их титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии индикатора — дифениламиносульфоната натрия или бария. Метод обладает высокой точностью при определении высоких содержаний железа [10], поэтому стандарт предусматривает использование этого метода для определения железа в рудах и других железосодержащих материалах в диапазоне 10 – 75 %.

В лаборатории проблем металлургии комплексных руд им. академика Бардина ИМЕТ РАН проводят многофакторные исследования физико-химических основ переработки различного сырья, в том числе железорудного и железосодержащего, анализируя этим методом исходные

материалы и продукты их переработки. При этом большое количество анализируемых проб, иногда исчисляемое десятками за рабочий день, делает важным фактором увеличение производительности анализа путем уменьшения его продолжительности. Для этой цели из трех возможных видов растворения проб по ГОСТ 32517, включающих кислотное разложение, разложение спеканием и щелочное сплавление, было выбрано разложение спеканием как наиболее эффективное при анализе большого количества образцов. Однако для проб с повышенным содержанием меди данный способ разложения проб не подходит. В работах [11, 12] сообщается о завышенных результатах при определении железа путем его восстановления хлоридом олова в присутствии повышенных содержаний меди. Согласно методике, чтобы избежать ошибки при дальнейшем определении для проб с содержанием меди более 0,1 %, предусмотрено отделение железа от меди путем его осаждения по реакции [13]:



Полученный гидроксид железа затем повторно переводят в раствор для определения железа. Этот этап требует значительных затрат ресурсов и времени и не подходит для быстрого анализа больших партий образцов.

Исходя из этого для ускорения анализа была рассмотрена возможность замены восстановителя на более подходящий реагент, который не вносит искажений в результаты анализа проб с повышенным содержанием меди. В работах [12, 13] описана методика с использованием тетрагидробората калия (KBH_4) вместо дихлорида олова, в которой медь не мешает определению железа — ее дополнительно вносят в качестве индикатора и катализатора процесса восстановления. В этих работах упомянутая методика была изучена в основном при анализе модельных растворов или после разложения проб путем щелочного сплавления.

В настоящей работе был опробован титриметрический метод определения железа с использованием KBH_4 в качестве восстановителя при анализе реальных техногенных материалов после разложения проб спеканием, результаты анализа

¹ ISO 2597-1:2006. Iron ores. Determination of total iron content. Part 1: Titrimetric method after tin (II) chloride reduction n. d. <https://www.iso.org/standard/39725.html> (дата обращения 16.04.24).

² ГОСТ 32517.1–2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего. — М.: Стандартинформ, 2014. — 10 с.

сравнили с полученными по стандартной методике ISO 2597-1.

Экспериментальная часть

В качестве контрольных образцов использовали карбонильное железо осч 13-2 ($\geq 99,98\%$ Fe) и ГСО железной руды NCS DC 14011a, содержащий 49,86 % Fe и 0,59 % Cu.

В качестве объектов анализа служили образцы вельц-клинкера цинкового производства и продуктов его магнитной сепарации. Пробы вельц-клинкера были получены от двух разных предприятий (ПАО «ЧЦЗ» и ООО «Альфатранс»), перерабатывающих пыли электросталеплавленного производства с помощью вельц-процесса, и обозначены как K1 и K2 соответственно. Содержание меди в образцах вельц-клинкера было определено с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Vista Pro (Австралия): для образцов K1 и K2 оно составило 0,61 и 0,21 % соответственно. Состав и характеристика вельц-клинкера более полно представлены в работе [14].

Обобщенное поэтапное описание используемых аналитических методик приведено в табл. 1.

Разложение спеканием для двух способов проводили одинаково в соответствии с ГОСТ 32517.1 (ISO 2597-1). Навеску анализируемого

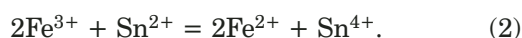
образца смешивали с реагентом для спекания до получения однородной массы, заворачивали в конденсаторную бумагу и переносили в фарфоровый тигель, в котором находился уплотненный слой 0,3 – 0,5 г оксида магния. Тигель помещали в муфельную печь и спекали при температуре 775 °C в течение 60 мин. В соответствии с методикой продолжительность спекания проб должна составлять 15 – 20 мин. В ходе предварительных испытаний было установлено, что спекание в течение указанного времени приводит к неполному сгоранию углерода в пробах вельц-клинкера и продуктах его переработки, содержащих 5 – 20 % C в виде труднорастворимого графита. В связи с этим время спекания было увеличено до 60 мин исходя из результатов термогравиметрического анализа скорости сгорания углеродных материалов [15], что привело к полному растворению проб без остатков.

В случае проведения анализа методом ISO 2597-1 спеченные образцы переносили из тиглей в конические колбы объемом 250 мл, добавляли горячую дистиллированную воду и нагревали на плите до начала кипения, далее добавляли фторид натрия и осторожно по стенке колбы приливали концентрированную соляную кислоту (36 %). Если раствор был мутным, добавляли несколько капель раствора хлорида олова (II) (100 г/л) для обесцвечивания. Раствор выдержи-

Таблица 1. Описание методик определения железа
Table 1. Description of methods for iron determination

	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Стадия разложения спеканием		
Масса навески, г	0,18-0,4	
Смесь для спекания	1,5 г смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{KNO}_3 = 10:4:1$	
Температура спекания, °C	775	
Время спекания, мин	60	
Температура растворения, °C	>95	
Реагенты для растворения спека	10 мл H_2O + 0,5 г NaF	
	+ 20 мл 36 %-ной HCl	+ 20 мл 24 %-ной H_2SO_4
Реагенты для обесцвечивания раствора	1 – 5 капель SnCl_2 (100 г/л)	1 – 2 капли 37 %-ной H_2O_2
Стадия восстановления		
Температура восстановления, °C	>85	25 (комнатная)
Реагент для восстановления	SnCl_2 (100 г/л)	KBH_4 (20 г/л)
Индикатор восстановления	—	0,5 мл CuSO_4 (20 г/л)
Стадия титрования		
Маскирование избытка восстановителя	5 мл HgCl_2 (20 г/л)	—
Разбавление	Доведение до 300 мл H_2O	
Смесь кислот	30 мл смеси: 150 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) + 150 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,7$ г/мл), доведение водой до $V = 1$ л	
Индикатор титрования	1 мл $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NBaO}_3\text{S}$ (2 г/л)	
Титрант	0,01667 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,005585 г Fe/мл)	

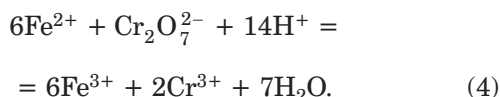
вали при температуре более 95 °С до исчезновения темноокрашенных частиц. После полного растворения в случае возможного присутствия в пробах органических веществ или значительного содержания мышьяка добавляли 5 мл раствора KMnO_4 (25 г/л) и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин для их удаления. Стенки колбы обмывали небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, далее при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания и 1 – 2 капли в избытке по реакции [16]:



После этого охлаждали полученный раствор до комнатной температуры и для окисления избытка двухвалентного олова, которое мешает определению железа, добавляли 5 мл раствора хлорида ртути (20 г/л), выдерживая в течение 5 мин до образования небольшого количества хлопьевидного осадка Hg_2Cl_2 по реакции:



Затем разбавляли раствор холодной дистиллированной водой, добавляли смесь кислот и дифениламиносульфоната бария в качестве индикатора и сразу же титровали стандартным раствором дихромата калия до перехода в конечной точке титрования бесцветной или зеленой окраски в фиолетовую по реакции:



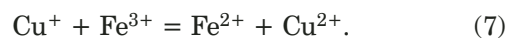
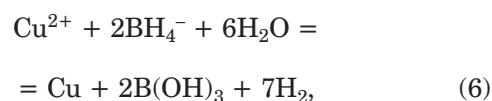
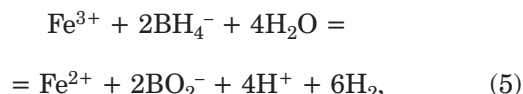
В рассматриваемом способе анализа после переноса спеченных образцов в конические колбы объемом 250 мл, добавления горячей дистиллированной воды, нагрева до кипения и добавления фторида натрия в качестве реагента для растворения использовали разбавленную серную кислоту (1:3) того же объема. Выбор серной кислоты вместо соляной вызван необходимостью избежать образования комплексов хлорида меди $\text{CuCl}_{\text{ads}}^+$ [17], присутствие которых приводит к завышенным результатам анализа. Указанное разбавление реагента было выбрано как оптимальное в связи с наивысшей скоростью растворения проб. При необходимости раствор обесцвечивали путем добавления 1 – 2 капель раствора 37 % H_2O_2 вместо раствора SnCl_2 из-за описанных выше аналогичных соображений.

После разложения и подготовки пробы раствор охлаждали до комнатной температуры, обмывали стенки колбы водой. Далее при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки добавляли 10 – 15 капель раствора

CuSO_4 (20 г/л) и по каплям — раствор KBH_4 (20 г/л) до появления устойчивых (более 5 с) темноокрашенных частиц металлической меди, что является свидетельством окончания процесса восстановления.

Чистый реактив KBH_4 синтезировали следующим образом [18]: NaBH_4 (ч) растворяли в минимальном количестве воды (57 г на 100 мл воды) и добавляли 10 %-ный стехиометрический избыток раствора KOH (93 г на 100 мл воды), выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора путем фильтрования с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена, промывали осадок охлажденным раствором этилового спирта и сушили при температуре 70 – 80 °С. Для приготовления раствора KBH_4 (20 г/л) 2 г KBH_4 растворяли в 100 мл водного раствора NaOH (10 г/л). Раствор стабилен в течение 24 ч при комнатной температуре [13], что связано с замедлением гидролиза KBH_4 в растворе щелочи [18].

Процесс восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} тетрагидридоборатом калия в присутствии ионов Cu^{2+} описывается реакциями [13, 19, 20]:



После исчезновения частиц металлической меди раствор разбавляли холодной дистиллированной водой, вносили смесь фосфорной и серной кислот, затем добавляли индикатор и титровали при перемешивании стандартным раствором дихромата калия аналогично методу ISO 2597-1.

В обеих методиках массовую долю железа в пробе (% Fe) определяли по формуле:

$$\% \text{Fe} = C(V_1 - V_2)K/m \cdot 100, \quad (8)$$

где V_1 — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл; V_2 — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, израсходованный на титрование раствора в холостом опыте, мл; C — концентрация титрованного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г Fe/мл; m — масса навески образца, г; $K = 100/(100 - A)$ — коэффициент пересчета массовой доли общего железа в его массовую долю в сухом веществе; A — определяемая по ГОСТ 23581.1 массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, %.

В контрольных опытах результат анализа записывали в виде $\% \text{Fe} \pm S_{\% \text{Fe}}$, где $S_{\% \text{Fe}}$ — средняя

квадратичная погрешность определения железа, определенная по формуле:

$$S_{\%Fe} = \%Fe \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2}, \quad (9)$$

где S_m — погрешность определения массы, г; S_V — погрешность определения объема, мл; S_C — погрешность определения титра, мл. В качестве S_m использовали значение абсолютной погрешности аналитических весов $\pm 0,001$ г, в качестве S_V — погрешность измерения бюретки $\pm 0,05$ мл, значение S_C было определено заранее как доверительный интервал титра σ_C ($P = 0,95$) с использованием карбонильного железа как анализируемого вещества и составляло $\pm 0,000008$ г/мл.

В случае анализа с использованием автоматического титратора Титрион-3 (Россия) для обеих методик раствор после добавления смеси кислот и индикатора доводили дистиллированной водой в мерных колбах до объема 400 мл, отбирали аликвоту 50 мл в мерный стакан и далее титровали при перемешивании стандартным раствором дихромата калия. Значение эквивалентного объема титранта определяли по зарегистрированной кривой титрования в точке эквивалентности, соответствующей скачкообразному изменению оптической плотности раствора [21].

Обсуждение результатов

Содержания железа в контрольных образцах в сравнении с его известными содержаниями в карбонильном железе и ГСО представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, результат анализа карбонильного железа при использо-

вании обеих методик совпал с ожидаемым. Для ГСО с повышенным содержанием меди рассматриваемая методика показала хорошую сходимость с ожидаемым значением, тогда как при использовании ISO 2597-1 результат получился завышенным. В табл. 3 приведены содержания железа в образцах вельц-клинкера, полученные при использовании двух разных методик.

Как видно из табл. 3, полученные значения для образца K2 с использованием разных методик оказались близки с пересечением доверительных интервалов. Эти данные свидетельствуют об отсутствии значимого искажения результатов при применении методики ISO 2597-1, когда содержание меди незначительно превышает допустимые значения (0,1 %). Разница в полученных средних значениях содержания для образца K1 оказалась выше, и среднее значение для методики ISO не попадает в доверительный интервал для рассматриваемого способа. При этом доверительный интервал для способа ISO 2597-1 достаточно велик за счет существенного размаха значений и включает в себя результат, полученный по рассматриваемой методике. Следует отметить примерно двукратно большее значение размаха при использовании ISO 2597-1 для обоих образцов, что свидетельствует о меньшей стабильности значений и может косвенно указывать на искажение результатов анализа при некоторых измерениях, а также высокую воспроизводимость результатов при использовании рассматриваемой методики.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого способа для анализа проб с повышенным содержанием меди за счет хорошей воспроизводимости и точности результатов, тогда как применение ISO 2597-1 при анализе таких образцов без дополни-

Таблица 2. Содержание Fe в контрольных образцах, %
Table 2. Fe content in control samples, %

Контрольный образец	Ожидаемое значение	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Железо карбонильное ОСЧ 13-2	99,98	99,87 ± 0,54	100,03 ± 0,54
Железная руда NCS DC 14011a (0,59 % Cu)	49,86	50,87 ± 0,29	49,94 ± 0,29

Таблица 3. Содержание Fe в анализируемых образцах вельц-клинкера, %
Table 3. Fe content in Waelz slag samples, %

Образец	Метод	Содержание меди, % Cu	Количество измерений, n	Среднее значение, $\bar{x}$	Доверительный интервал при $P = 0,95, \sigma$	Размах, $R = x_{\max} - x_{\min}$
K1	ISO 2597-1	0,61	14	24,16	±0,34	1,97
K1	Рассматриваемый	0,61	13	23,87	±0,17	0,98
K2	ISO 2597-1	0,21	12	30,36	±0,22	1,27
K2	Рассматриваемый	0,21	20	30,47	±0,07	0,62

Таблица 4. Сравнительная характеристика ISO 2597-1 и рассматриваемого способа определения железа с использованием KBH_4 в качестве восстановителя**Table 4.** Comparative characteristics of ISO 2597-1 and considered method of iron determination using KBH_4 as a reducing agent

Стадия анализа	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Предварительное удаление меди при ее содержании $>0,1\%$	Требуется	Не требуется
Использование концентрированной HCl для растворения проб	Требуется	Не допускается
Температура процесса восстановления, близкая к температуре кипения ($>90\text{ }^\circ\text{C}$)	Требуется	Не требуется
Контроль объема добавляемого восстановителя	Требуется	Не требуется
Удаление избытка восстановителя токсичным соединением ртути	Требуется	Не требуется
Необходимость немедленного титрования после удаления избытка восстановителя	Требуется	Не требуется

тельного этапа отделения железа от меди приводит к ошибкам.

Кроме потребности в дополнительном этапе отделения железа от меди, одним из других важных недостатков метода ISO 2597-1 является использование для маскирования избытка восстановителя токсичного раствора хлорида ртути (II) [22], что вызывает необходимость утилизировать полученные после анализа ртутьсодержащие растворы. Был разработан ряд методик с использованием менее токсичных растворов, самой известной из которых является ISO 2597-2³, где наряду с SnCl_2 в качестве восстановителя используют раствор TiCl_3 , а избыток восстановителя удаляют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или HClO_4 . Но данный способ без стадии осаждения по реакции (1) также не может быть использован при повышенном содержании меди из-за ее каталитического действия на окисление титана в растворе [13]. Наши исследования показывают, что при анализе образцов с содержанием $\text{Cu} > 0,1\%$ на этапе восстановления Fe^{3+} при добавлении индикатора индигокармина визуальное определение изменения цвета раствора осложнено. Кроме того, методика ISO 2597-2 является трудоемкой из-за необходимости точного отслеживания объема добавляемого восстановителя и реагентов для удаления его избытка. Описано также использование для восстановления металлического цинка [23] и серебра [24], но эти способы тоже являются весьма трудоемкими.

К главным преимуществам рассматриваемого способа с использованием в качестве восстановителя KBH_4 относятся отсутствие влияния ионов меди на определение железа в растворах серной кислоты и необходимости нагрева при восстановлении до температуры, близкой к температуре кипения [12]. Кроме того, следует отметить, что в способе ISO 2597-1 после восстановления, добав-

ления раствора HgCl_2 и выдержки длительностью 5 мин растворы необходимо титровать сразу же, что существенно влияет на производительность анализа большого количества проб, особенно если сотрудник проводит анализ в одиночку. В противоположность этому, в рассматриваемом способе раствор остается пригодным для титрования до 300 мин после восстановления без влияния на точность анализа [12]. Маскирование избытка тетрагидридобората калия не требуется, так как он не влияет на определение железа, поэтому точность при добавлении восстановителя не нужна, что ускоряет проведение анализа. Сравнительная характеристика методов представлена в табл. 4.

Как следует из табл. 4, единственным уменьшающим производительность анализа недостатком рассматриваемого способа является невозможность использования соляной кислоты для разложения проб. Лабораторная практика показала, что при использовании только серной кислоты скорость разложения проб обычно низка и в зависимости от состава разлагаемых проб в определенной степени меньше, чем при использовании соляной кислоты (как в способе ISO 2597-1). Для ускорения процесса разложения пробовали добавление азотной кислоты, однако она влияет на процесс титрования, взаимодействуя с индикатором [25]. Лучшим решением для ускорения перевода образцов в раствор оказалось добавление по каплям H_2O_2 в ходе разложения, что значительно увеличило его скорость и не влияло на результаты анализа. В случае легко-растворимых проб производительность анализа с использованием тетрагидридобората калия в качестве восстановителя значительно выше по сравнению со способом ISO 2597-1 за счет простоты проведения восстановления. Для анализа труднорастворимых проб целесообразно ускорение растворения в установках микроволнового разложения [26].

По результатам анализа нескольких сотен образцов было установлено, что временные затра-

³ ISO 2597-2:2008. Iron ores. Determination of total iron content. Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction n.d. <https://www.iso.org/standard/43731.html> (дата обращения 16.04.24).

ты на проведение определения общего железа для проб доменных пылей и шламов в соответствии с ISO 2597-1, для которых не требовалось предварительное удаление меди, и рассматриваемым способом практически одинаковы. Для проб вельц-клинкера ввиду необходимости предварительного удаления меди по ISO 2597-1 рассматриваемый способ является значительно более производительным.

Заключение

Результаты исследования титриметрического определения общего железа после разложения проб спеканием на основе методики ISO 2597-1 с использованием тетрагидридобората калия KBH_4 в качестве восстановителя Fe^{3+} до Fe^{2+} вместо SnCl_2 перед титрованием показали значительные преимущества рассматриваемого способа. Высокие производительность, точность и воспроизводимость анализа, а также отсутствие необходимости применения токсичных соединений ртути делают рассматриваемый способ привлекательным для анализа большого количества проб. Это особенно важно при решении текущих производственных вопросов о применении тех или иных техногенных материалов в металлургической технологии.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim J., Sovacool B. K., Bazilian M., et al. Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options / *Energy Res. Soc. Sci.* 2022. Vol. 89. 102565. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102565
2. Sitko R., Zawisza B., Krzykowski T., Malicka E. Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution / *Talanta*. 2009. Vol. 77. N 3. P 1105 – 1110. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.08.019
3. Ревенко А. Г., Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / *Журн. аналит. химии*. 2023. Т. 78. № 11. С. 980 – 1001. DOI: 10.31857/S0044450223110130
4. Katakam L. N. R., Aboul-Enein H. Y. Elemental Impurities Determination by ICP-AES / ICP-MS: A review of Theory, Interpretation of Concentration Limits, Analytical Method Development Challenges and Validation Criterion for Pharmaceutical Dosage Forms / *Curr. Pharm. Anal.* 2020. Vol. 16. N 4. P. 392 – 403. DOI: 10.2174/1573412915666190225160512
5. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л., Романов С. Н., Качин С. В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 6. С. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. Khan S., Dashora R., Goswami A. K., Purohit D. N. Review of spectrophotometric methods for determination of iron / *Rev. Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. N 1. P 1 – 74. DOI: 10.1515/revac.2004.23.1.1
7. Jurayev R. S., Choriev A. U., Qaxxorov N. T. The Photometric Determination of Iron(III) with 2-Naphthylcarboxymethylene Citrate / *Eng. Proc.* 2023. Vol. 48. N 1. 49. DOI: 10.3390/CSAC2023-14878
8. Baral A., Pesce S., Yorkshire A. S., et al. Characterisation of iron-rich cementitious materials / *Cem. Concr. Res.* 2024. Vol. 177. 107419. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107419
9. Adlim M., Khaldun I., Rahmi M., et al. Determination of iron content within iron sands from Lampanah-Lengah estuary using various analytical methods / *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 348. N 1.012007. DOI: 10.1088/1755-1315/348/1/012007
10. Mohite B. V. Iron Determination — A Review of Analytical Methods / *Asian J. Res. Chem.* 2011. Vol. 4. N 3. P 348 – 361.
11. Кропшкينا А. Б., Столярова И. А., Бунакова Н. Ю. и др. Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье. — М.: Недра, 1983. — 184 с.
12. Yang X. J. A rapid and mercury pollution-free redoximetry determination of total iron in copper ore / *Talanta*. 1994. Vol. 41. N 11. P 1815 – 1819. DOI: 10.1016/0039-9140(94)E0116-9
13. Hu H., Tang Y., Ying H., et al. The effect of copper on iron reduction and its application to the determination of total iron content in iron and copper ores by potassium dichromate titration / *Talanta*. 2014. Vol. 125. P 425 – 431. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.03.008
14. Grudinsky P. I., Zinoveev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A. State of the Art and Prospect for Recycling of Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. N 5. P 1220 – 1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071
15. Murakami K., Sugawara K., Kawaguchi T. Analysis of Combustion Rate of Various Carbon Materials for Iron Ore Sintering Process / *ISIJ Int.* 2013. Vol. 53. N 9. P 1580 – 1587. DOI: 10.2355/isijinternational.53.1580
16. Mohassab Y., Elzohiery M., Chen F., Sohn H. Y. Determination of total iron content in iron ore and DRI: Titrimetric method versus ICP-OES analysis / *EPD Congress 2016* / Allanore A., Bartlett L., Wang C., Zhang L., Lee J. (eds). — Cham: Springer, 2016. P 125 – 133. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_15
17. Itagaki M., Tagaki M., Mori T., Watanabe K. Active dissolution mechanisms of copper in acidic solutions containing sodium fluoride / *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. N 4. P 601 – 610. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00149-E
18. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — М.: Химия, 1969. — 676 с.
19. Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanyis G. C. Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / *Langmuir*. 1994. Vol. 10. N 12. P 4726 – 4730. DOI: 10.1021/la00024a055
20. Shen J., Li Z., Chen Y. Preparation of Fe – B ultrafine amorphous alloy particles by the reaction of ferric chloride and potassium borohydride in aqueous solution / *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P 1208 – 1210. DOI: 10.1007/BF00241014
21. Кулагина Е. С., Фокина Л. С. Применение весового автоматического титратора «Титрион» при аттестации стандартных образцов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 54 – 56. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56
22. Cappelletti S., Piacentino D., Fineschi V., et al. Mercuric chloride poisoning: symptoms, analysis, therapies, and autoptic

- findings. A review of the literature / *Crit. Rev. Toxicol.* 2019. Vol. 49. N 4. P. 1 – 13. DOI: 10.1080/10408444.2019.1621262
23. **Kaufman S., DeVoe H.** Iron Analysis by Redox Titration: A General Chemistry Experiment / *J. Chem. Educ.* 1988. Vol. 65. N 2. P. 183. DOI: 10.1021/ed065p183
 24. **Bhargava O. P., Alexiou A., Hines W. G.** Rapid method for total iron determination in iron ores, sinter and related materials without use of mercury compounds / *Talanta.* 1978. Vol. 25. N 6. P. 357 – 358. DOI: 10.1016/0039-9140(78)80143-X
 25. **Kolthoff I. M., Noponen G. E.** Diphenylamine Sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Nitrates / *J. Am. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. N 4. P. 1448 – 1453. DOI: 10.1021/ja01331a019
 26. **Курбакова И. В., Торопченова Е. С.** Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534. DOI: 10.7868/S0044450213060091
- ## REFERENCES
1. **Kim J., Sovacool B. K., Bazilian M., et al.** Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options / *Energy Res. Soc. Sci.* 2022. Vol. 89. 102565. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102565
 2. **Sitko R., Zawisza B., Krzykowski T., Malicka E.** Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution / *Talanta.* 2009. Vol. 77. N 3. P. 1105 – 1110. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.08.019
 3. **Revenko A. G., Pashkova G. V.** X-ray fluorescence spectrometry: current status and prospects of development / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 11. P. 1452 – 1458. DOI: 10.1134/s1061934823110072
 4. **Katakam L. N. R., Aboul-Enein H. Y.** Elemental Impurities Determination by ICP-AES / ICP-MS: A review of Theory, Interpretation of Concentration Limits, Analytical Method Development Challenges and Validation Criterion for Pharmaceutical Dosage Forms / *Curr. Pharm. Anal.* 2020. Vol. 16. N 4. P. 392 – 403. DOI: 10.2174/1573412915666190225160512
 5. **Karimova T. A., Buchbinder G. L., Romanov N., Kachin S. V.** Analysis of iron ores by ICP-AES / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 20 – 24 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
 6. **Khan S., Dashora R., Goswami A. K., Purohit D. N.** Review of spectrophotometric methods for determination of iron / *Rev. Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. N 1. P. 1 – 74. DOI: 10.1515/revac.2004.23.1.1
 7. **Jurayev R. S., Choriev A. U., Qaxxorov N. T.** The Photometric Determination of Iron(III) with 2-Naphthylcarboxymethylene Citrate / *Eng. Proc.* 2023. Vol. 48. N 1. 49. DOI: 10.3390/CSAC2023-14878
 8. **Baral A., Pesce S., Yorkshire A. S., et al.** Characterisation of iron-rich cementitious materials / *Cem. Concr. Res.* 2024. Vol. 177. 107419. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107419
 9. **Adlim M., Khaldun I., Rahmi M., et al.** Determination of iron content within iron sands from Lampanah-Lengah estuary using various analytical methods / *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 348. N 1.012007. DOI: 10.1088/1755-1315/348/1/012007
 10. **Mohite B. V.** Iron Determination — A Review of Analytical Methods / *Asian J. Res. Chem.* 2011. Vol. 4. N 3. P. 348 – 361.
 11. **Kroshkina A. B., Stolyarova I. A., Bunakova N. Yu., et al.** Determination of titanium, vanadium, chromium and iron-group elements in mineral raw materials. — Moscow: Nedra, 1983. — 184 p. [in Russian].
 12. **Yang X. J.** A rapid and mercury pollution-free redoximetry determination of total iron in copper ore / *Talanta.* 1994. Vol. 41. N 11. P. 1815 – 1819. DOI: 10.1016/0039-9140(94)E0116-9
 13. **Hu H., Tang Y., Ying H., et al.** The effect of copper on iron reduction and its application to the determination of total iron content in iron and copper ores by potassium dichromate titration / *Talanta.* 2014. Vol. 125. P. 425 – 431. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.03.008
 14. **Grudinsky P. I., Zinoveev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A.** State of the Art and Prospect for Recycling of Wael Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. N 5. P. 1220 – 1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071
 15. **Murakami K., Sugawara K., Kawaguchi T.** Analysis of Combustion Rate of Various Carbon Materials for Iron Ore Sintering Process / *ISIJ Int.* 2013. Vol. 53. N 9. P. 1580 – 1587. DOI: 10.2355/isijinternational.53.1580
 16. **Mohassab Y., Elzohiery M., Chen F., Sohn H. Y.** Determination of total iron content in iron ore and DRI: Titrimetric method versus ICP-OES analysis / *EPD Congress 2016 / Allanore A., Bartlett L., Wang C., Zhang L., Lee J. (eds). — Cham: Springer, 2016. P. 125 – 133. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_15*
 17. **Itagaki M., Tagaki M., Mori T., Watanabe K.** Active dissolution mechanisms of copper in acidic solutions containing sodium fluoride / *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. N 4. P. 601 – 610. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00149-E
 18. **Zhigach A. F., Stasinevich D. S.** Chemistry of hydrides. — Moscow: Khimiya, 1969. — 676 p [in Russian].
 19. **Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipapanayis G. C.** Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / *Langmuir.* 1994. Vol. 10. N 12. P. 4726 – 4730. DOI: 10.1021/la00024a055
 20. **Shen J., Li Z., Chen Y.** Preparation of Fe – B ultrafine amorphous alloy particles by the reaction of ferric chloride and potassium borohydride in aqueous solution / *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P. 1208 – 1210. DOI: 10.1007/BF00241014
 21. **Kulagina E. S., Fokina L. S.** The use of a weight automatic titrator «Titrion» in the certification of the reference materials / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 54 – 56 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56
 22. **Cappelletti S., Piacentino D., Fineschi V., et al.** Mercuric chloride poisoning: symptoms, analysis, therapies, and autoptic findings. A review of the literature / *Crit. Rev. Toxicol.* 2019. Vol. 49. N 4. P. 1 – 13. DOI: 10.1080/10408444.2019.1621262
 23. **Kaufman S., DeVoe H.** Iron Analysis by Redox Titration: A General Chemistry Experiment / *J. Chem. Educ.* 1988. Vol. 65. N 2. P. 183. DOI: 10.1021/ed065p183
 24. **Bhargava O. P., Alexiou A., Hines W. G.** Rapid method for total iron determination in iron ores, sinter and related materials without use of mercury compounds / *Talanta.* 1978. Vol. 25. N 6. P. 357 – 358. DOI: 10.1016/0039-9140(78)80143-X
 25. **Kolthoff I. M., Noponen G. E.** Diphenylamine Sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Nitrates / *J. Am. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. N 4. P. 1448 – 1453. DOI: 10.1021/ja01331a019
 26. **Kubrakova I. V., Tоропченова Е. С.** Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 6. P. 467 – 476. DOI: 10.1134/S1061934813060099