

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.72 + 544.226

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО МАГНЕТИТА

©2005 Е.Я. Левитин¹, Т.А. Оноприенко¹, И.А. Ведерникова¹, И.В. Цихановская²,
И.В. Довгопол³, Т.Д. Панаева⁴

С использованием молекулярной абсорбциометрии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии исследован состав мелкодисперсного синтетического магнетита. Установлено соотношение Fe(II) и Fe(III), а также примесный состав этого материала. Показано, что рентгенофлуоресцентный метод можно использовать для оценки чистоты синтетического магнетита.

Магнетит (Fe_3O_4) находит применение для синтеза магнитных жидкостей и магнитных лекарственных форм. Однако использование природного магнетита осложняется необходимостью отделения его от пустой породы и очистки от различных примесей [1]. Более рентабельным оказывается получение синтетического магнетита путём осаждения в щелочной среде из растворов солей двух- и трёхвалентного железа [2, 3].

Элементный состав материала контролировали рентгенофлуоресцентным методом, который характеризуется высокой экспрессностью, чувствительностью и точностью [4, 5]. Для определения Fe(II) и Fe(III) в магнетите использовали фотометрический метод, основанный на образовании комплекса Fe(III) с сульфосалицилат-ионами [6, 7].

Экспериментальная часть

Подготовка магнетита к рентгенофлуоресцентному анализу включала отбор средней пробы и приготовление трёх параллельных образцов массой 25 мг, которые помещали в пробификсирующую измерительную кювету анализатора.

Для определения примесного состава магнетита рентгенофлуоресцентным методом использовали энергодисперсионный анализатор "QuanX" (TN Spectrace, США) и портативный кристалл-дифракционный анализатор «Спектроскан» («Буревестник», С.-Петербург). В первом случае характеристические излучения примесных элементов (в диапазоне от 2 до 25 кэВ) регистрировали полупроводниковым детектором Si (Li). Энергетическое разрешение спектрометра составляло 150 эВ по линии 6.4 кэВ. Время измерения для одной пробы не превышало 100 с. Содержание элементов определяли по методу фундаментальных параметров с помощью программы аналитического комплекса "QuanX". Измерения проводили в режиме качественного анализа в диапазоне длин волн от 0.145 до 0.205 нм, в котором находятся характеристические длины волн рентгено-флуоресцентного излучения Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn. На приборе «Спектроскан» определяли общее содержание железа по линии K_{α} с кристаллом-анализатором LiF 200. Для градуировки использовали образец чистого железа (рис.1).

Фотометрическое определение форм железа в магнетите выполняли на фотоколориметре КФК-2. Навеску образца массой 0.5 г, взвешенную с погрешностью не выше 0.0002 г, обрабатывали 26 %-ным водным раствором хлороводородной кислоты в атмосфере аргона и перемешивали в течение 10 мин до полного растворения пробы. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводили объём до метки дистиллированной водой. При определении Fe(III) аликвотную часть полученного раствора объёмом 1мл помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляли 2 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, затем разбавляли раствор до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при эффективной длине волны 500 нм в кюветах с толщиной слоя

¹ Национальный фармацевтический Университет

² Научно-технический центр электрофизической обработки НАН Украины

³ Харьковская инженерно-педагогическая академия

⁴ Национальная академия городского хозяйства

1 см. В этом случае (при pH 2...3) аналитической формой является красно-фиолетовый комплекс Fe(III) состава 1:1, а Fe(II) в указанных условиях с реагентом не взаимодействует.

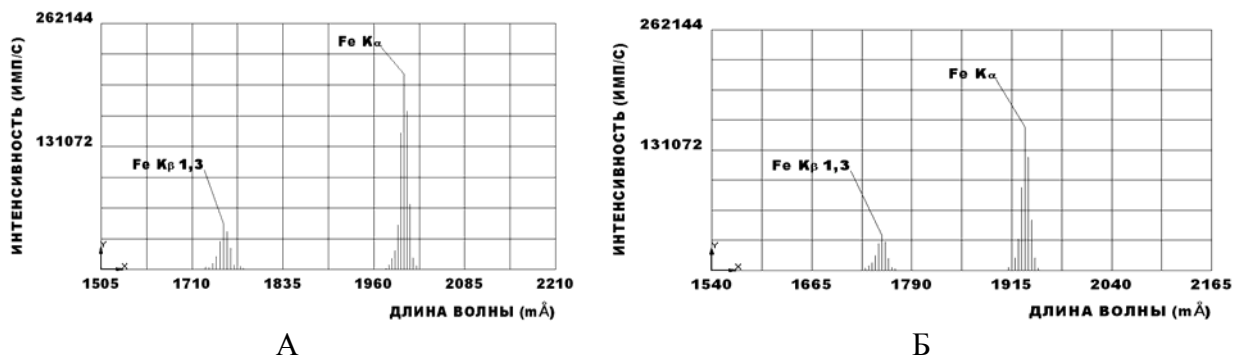


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца синтетического магнетита (А) и стандартного образца железа (Б).

Содержание общего железа, наряду с рентгенофлуоресцентным методом (на приборе «Спектроскан»), определяли по светопоглощению жёлтого комплекса Fe(III) с сульфосалицилат-ионом состава 1:3, который образуется в щелочной среде при pH 8...10. В слабощелочной среде реакция идёт как с ионами Fe²⁺, так и ионами Fe³⁺, но для повышения надёжности анализа двухвалентное железо предварительно окисляли при нагревании раствора, содержащего смесь хлороводородной и азотной кислот. Для проведения этого определения аликвотную часть раствора магнетита объёмом 1мл помещали в стакан вместимостью 100мл, прибавляли 0.5 мл концентрированной азотной кислоты и упаривали до 1/3 первоначального объёма. Раствор количественно переводили в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляли раствор аммиака (1:1) до pH 8..9 (по индикаторной бумаге), прибавляли 2 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и повторным прибавлением раствора аммиака опять устанавливали pH 8..9. Оптическую плотность полученного раствора измеряли при длине волны 425 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Измерения оптической плотности проводили относительно холостых растворов, содержавших все используемые реагенты и не содержавших исследуемого магнетита.

Содержания общего железа и Fe(III) находили по градуировочным графикам, а содержание Fe(II) – по разности найденных содержаний общего железа и Fe(III). Градуировочные графики в координатах оптическая плотность (А) – концентрация (С, мг/л) описываются прямыми, проходящими через начало координат:

$$A = 0.035 C \quad \text{для Fe (III)}$$

$$A = 0.081 C \quad \text{для общего Fe}$$

Полученные результаты обрабатывали с доверительной вероятностью 0.95.

Результаты и их обсуждение

В табл.1 приведены результаты определения железа в исследованных образцах магнетита.

Таблица 1. Результаты определения массовой доли железа (%) в образцах магнетита

№ образца	Общее содержание железа		Содержание Fe (II)
	Фотометрический Метод	Рентгенофлуоресцентный метод	Фотометрический Метод
1	71±1	71±1	23.8±0.5
2	71±1	71±1	23.8±0.5
3	71±1	71±1	23.8±0.5

Из полученных данных видно, что результаты определения общего содержания железа двумя независимыми методами хорошо согласуются между собой.

В табл.2 приведены результаты определения примесей в магнетите на анализаторе “QuanX”.

Теоретические значения массовых долей Fe общего и Fe(II) в магнетите (Fe_3O_4), составляют 72.36% и 24.12% соответственно. Сравнение с экспериментальными данными (табл.1) показывает, что содержание в исследованных образцах магнетита указанных форм железа мало отличается от теоретического, однако несколько ниже. Очевидно, последнее объясняется присутствием в синтетическом магнетите ряда примесей (табл.2): массовая доля суммы примесей, которые были определены, превышает 2% (возможно присутствие и некоторых других примесей).

Таблица 2. Типичный примесный состав исследованных образцов магнетита

Определяемый элемент	Массовая доля, %
K	<0.020
Mg	0.070±0.001
Ca	0.58±0.01
Al	0.070±0.001
Cr	0.060±0.001
Mn	0.070±0.001
Ni	<0.010
Si	0.070±0.001
S	1.22±0.02
Cl	<0.010
Br	<0.010

Судя по данным о химическом составе исследованных образцов, они могут использоваться в тех технических приложениях, для которых предназначен синтетический магнетит.

Литература

1. Разенцвейг Р. Феррогидродинамика.-М.:Мир,1989.-356 с.
2. Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А., Ведерникова И.А., Цихановская И.В., Селиванов С.Е. Рентгенофлуоресцентный метод прогнозирования физических свойств магнетита.// Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2003,- № 6.-С.65-67.
3. Берковский Б.М., Медведев В.Д., Краков М.С. Магнитные жидкости. – М.:Химия,1989.- 238с.
4. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального рентгено-флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 208с.
5. Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А., Цихановская И.В., Ведерникова И.А. Тезисы докладов VI Международной конференции «Физические явления в твёрдых телах».- Харьков: ХНУ, 2003.- С.71.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971, с.170.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М. – л.: Химия,1965. -626 с.
8. Блум Э.Я., Мацоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. – Рига: Зинатне, 1989. – 386 с.

Поступила в редакцию 4 августа 2005 г

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). E.Y. Levitin, T.A. Onoprienko, I.V. Cihanovskaya, I.V. Dovgopol, I.A.Vedernyкова, T.D. Panayetova. Roentgen fluorescent and spectrophotometer investigation of small dispersion synthetic magnetite.

Composition of disperse synthetic magnetite was investigated by using spectrophotometer roentgen fluorescent experiment. The percentage of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} in it is reported. Roentgen fluorescent method can be using for criterion of appraisal quality control of synthetic magnetite.