

## بهینه سازی اندازه گیری اکسید آهن به روش تیتراسیون با پتاسیم دی کرومات

حمید بوری آبادی<sup>۱</sup>، ایمان اکبری<sup>۱</sup>، مهدی رحمانیان<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> خراسان رضوی، خواف، شرکت صنایع معدنی فولاد سنگان، واحد مهندسی کیفیت

### چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی فرآیند اندازه گیری اکسید آهن به روش تیتراسیون با پتاسیم دی کرومات و ایجاد شرایطی است که این فرآیند را بهبود ببخشد و با تغییرات پارامترهای مورد استفاده در این روش شرایطی را ایجاد کند که فرآیند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر از روش موجود باشد. در روشی که برای تعیین اکسید آهن در حال حاضر استفاده می شود از درپوش ژوکل برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن به محیط واکنش استفاده می شود، در این پژوهش برای تعیین اکسید آهن به جای درپوش ژوکل از رابط خلأ برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن به محیط واکنش استفاده شده است. آزمایشات لازم بر روی نمونه های استاندارد مرجع با مقدار مشخص از اکسید آهن انجام شد و نتایج از لحاظ صحت و دقت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که می توان از روش ارائه شده در این پژوهش به جای روش ارائه شده در استاندارد ISO 9035 استفاده کرد.

**کلمات کلیدی:** اکسید آهن، تیتراسیون، درپوش ژوکل، رابط خلأ، نمونه استاندارد مرجع، استاندارد ISO 9035

<sup>۱</sup> Chem.Hamid@Yahoo.com

## مقدمه

کنسانتره آهن محصول تجاری رایجی است که در صنعت ذوب فولاد مورد استفاده قرار می گیرند. غلظت آهن و اکسید آهن در کنسانتره آهن نه تنها مقادیر و قیمت کنسانتره را تعیین می کند بلکه بر روند ذوب و کیفیت محصولات ذوب تاثیر می گذارد [۱]. در طول سال ها، به منظور کنترل محتوای اکسید آهن (FeO) در فرآیند حرارتی تولید گندله تحقیقات قابل توجهی برای درک عوامل موثر بر محتوای اکسید آهن انجام شده است، لذا تعیین مقدار دقیق اکسید آهن در تمامی مراحل صنعت ذوب فولاد از فرآوری سنگ آهن تا تولید فولاد دارای اهمیت فراوانی می باشد [۲]. به طور کلی از تیتراسیون به عنوان یک روش عمومی برای تعیین غلظت اکسید آهن در کنسانتره آهن استفاده می شود. در حال حاضر تعیین اکسید آهن با استفاده از تیتراسیون با پتاسیم دی کرومات بر اساس استاندارد ISO 9035-2018 انجام می شود [۳] که نمونه تحت آزمایش توسط اسید کلریدریک در اتمسفر بی اثر هضم شده و با افزودن مخلوط اسید سولفوریک و اسید فسفریک و رقت با آب مقطر میزان آهن (II) توسط تیتراسیون با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات در حضور دی فنیل آمین سولفونات سدیم به عنوان شناساگر تعیین می شود. در این روش برای ایجاد اتمسفر بی اثر از درپوش ژوکل<sup>۱</sup> (شکل ۱) استفاده می شود. در پژوهش صورت گرفته از رابط خلا<sup>۲</sup> (شکل ۲) به جای درپوش ژوکل استفاده شده است که با ایجاد شرایط مشابه فرآیند سریعتر انجام شده است و از طرفی از لحاظ اقتصادی این روش مقرون به صرفه می باشد.

## روش تحقیق

در طول پژوهش فقط از معرفهایی با درجه تحلیلی شناخته شده و فقط آب مقطر استفاده شده است. آب مقطر مورد استفاده در این روش با جوشیدن اکسیژن زدایی شده است.

### ۱- واکنشگرها

سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) سدیم بی کربنات ( $\text{NaHCO}_3$ )

اسید کلریدریک ۱:۱ (HCl)،  $D=1.16 \text{ g/ml} - 1.19 \text{ g/ml}$ ، این واکنشگر باید برای مدت کوتاهی

گرم شد تا اکسیژن زدایی شود.

هیدروفلوریک اسید (HF)،  $d=1.13 \text{ g/ml}$ ، (m/m)٪۴۰ یا  $d=1.16 \text{ g/ml}$ ، (m/m)٪۴۸

مخلوط اسید سولفوریک- اسید فسفریک: ۳۰۰ میلی لیتر آب، ۱۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک اضافه

شد. پس از خنک شدن، ۱۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک اضافه گردید. بعد از خنک شدن با آب مقطر تا

حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رقیق گردید.

<sup>1</sup> Göckel safety trap

<sup>2</sup> Glass Vacuum Adapter

دی کرومات پتاسیم، محلول استاندارد حجمی با غلظت ۰.۱ eq/lit: ۴,۹۰۳ گرم پتاسیم دی کرومات پودر شده (برای دو ساعت در دمای ۱۴۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک شود) را در آب مقطر حل کرده و سپس در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد. استانداردسازی محلول پتاسیم دی کرومات ساخته شده توسط محلول استاندارد فروسولفات آمونیوم انجام شد. برای استاندارد سازی مقدار ۱,۵ گرم فروسولفات آمونیوم که به صورت جامد می باشد در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر جوشیده شده حل شده و سپس با محلول پتاسیم دی کرومات در محیط اسیدی و در حضور شناساگر دی فنیل آمین سولفونات سدیم تا تغییر رنگ سبز به بنفش تیترو می شود.

محلول سدیم دی فنیل آمین سولفونات: ۰,۲ گرم پودر سدیم دی فنیل آمین سولفونات (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شد. محلول در یک بطری شیشه ای قهوه ای ذخیره شد.

کنسانتره مرجع گواهی شده IOC-1 با مقدار ۲۰,۷۶٪ اکسید آهن

## ۲- تجهیزات

همزن مغناطیسی

ارلن روداژدار<sup>۱</sup> ۳۲/۲۹ با حجم ۵۰۰ میلی لیتر

رابط خلا شیشه ای روداژدار ۳۲/۲۹

بورت، کلاس A، مطابق با ISO385-1 [۴]

## ۳- روش انجام آزمون

برای انجام این پژوهش از کنسانتره استاندارد مرجع گواهی شده<sup>۲</sup> استفاده شده است که نیازی به خریداری و آسیاب نداشته است. همانطور که در ISO7764 مشخص شده است، نمونه آزمایش در دمای  $2 \pm 105$  درجه سانتیگراد خشک گردد [۵]. با استفاده از کاردک غیر مغناطیسی، مقدار ۰,۳ گرم با دقت تقریباً ۰,۰۰۰۲ گرم از ماده استاندارد مرجع توزین شد. مقدار نمونه توزین شده را در یک ارلن ۵۰۰ میلی لیتر ریخته و یک تا ۲ گرم سدیم کربنات یا سدیم بی کربنات جامد اضافه گردد و ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱:۱ اضافه شد. برای کنسانتره با سیلیس بالا (برای مثال بیشتر از ۵٪ وزنی/وزنی از SiO<sub>2</sub>، چند قطره اسید فلئوئوریک اضافه گردید. بلافاصله رابط خلا شیشه ای که شیر آن بسته است روی ارلن قرار داده شد. ارلن روی صفحه گرمایش با دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد و پس از شروع فرایند

<sup>1</sup> Erlenmeyer flask with ground socket

<sup>2</sup> CRM: Certified Reference Material

تبخیر شیر رابط خلا باز می شود تا بخارات ایجاد شده خارج شود. فرآیند حرارت به مدت کمتر از یک ساعت تا تکمیل فرآیند تجزیه ادامه می یابد. پس از پایان فرآیند شیر رابط خلا را بسته و اجازه داده می شود تا ارلن بسته شده خنک شد، سپس رابط خلا را برداشته و اکسید آهن چسبیده به قسمت روداژ رابط با آب شسته می شود. ۳۰ میلی لیتر مخلوط اسید سولفوریک و اسید فسفریک به همراه ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق و حدود ۵ تا ۶ قطره محلول دی فنیل آمین سولفونات سدیم به عنوان شناساگر به محلول اضافه گردید. بلافاصله با محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم تا نقطه پایانی با تغییر رنگ سبز به بنفش تیترا شد.

### نتایج و بحث

مقدار اکسید آهن که به صورت درصد جرمی بیان می شود، با استفاده از طریق رابطه (۱) محاسبه می شود.

$$FeO \% = \frac{V \times F \times 7185}{m} \quad (1)$$

که در آن، V حجم بر حسب لیتر، محلول دی کرومات پتاسیم مورد نیاز برای تجزیه و تحلیل نمونه بوده و همچنین F، فاکتور استاندارد سازی محلول پتاسیم دی کرومات، بر حسب مول بر لیتر، m جرم نمونه بر حسب گرم و ۷۱۸۵ ضریب جرمی اتمی اکسید آهن می باشد.

فاکتور استاندارد سازی پتاسیم دی کرومات توسط ماده استاندارد فروسولفات آمونیوم از طریق رابطه (۲) محاسبه می شود:

$$F = \frac{M}{V \times 392.13} \quad (2)$$

که در آن M، مقدار فروسولفات آمونیوم وزن شده جهت استاندارد سازی پتاسیم دی کرومات، بر حسب گرم، V حجم مصرفی پتاسیم دی کرومات جهت استاندارد سازی، بر حسب لیتر، ۳۹۲٫۱۳ جرم اتمی فروسولفات آمونیوم، بر حسب گرم بر مول می باشد.

در این پژوهش از رابط خلا به جای درپوش ژوکل به منظور جلوگیری از ورود اکسیژن به محیط واکنش استفاده شده است. زمانی که اسید کلریدریک به محیط واکنش اضافه می گردد با سدیم بی کربنات واکنش داده و گاز دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) بر اساس رابطه (۳) آزاد می شود.



بلافاصله رابط خلا که شیر آن بسته می باشد روی ارلن قرار می دهیم که اجازه خروج گاز دی اکسید کربن از محیط را نمی دهد. پس از شروع حرارت فرآیند تبخیر محلول آغاز شده، اکنون با باز کردن شیر

رابط خلا بخارات و گاز کربن دی اکسید از محیط واکنش خارج شده و از طرفی جریان بخارات چون به سمت خارج از محیط واکنش می باشد اجازه ورود اکسیژن به محیط واکنش را نمی دهد (شکل ۱). از جمله مزایای استفاده از رابط خلا به جای درپوش ژوکل، عدم استفاده از محلول اشباع سدیم بی کربنات موجود در درپوش ژوکل می باشد که برگشت محلول از درپوش به داخل محیط واکنش وجود ندارد و مقدار سدیم بی کربنات مصرفی کاهش می یابد. قیمت رابط خلا به مراتب کمتر از درپوش ژوکل می باشد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می باشد و نیاز به چوپ پنبه پلاستیکی برای اتصال رابط خلا به ارلن نمی باشد چون رابط خلا و ارلن هر دو دارای روداژ می باشند که اتصال رابط خلا به ارلن را آسان تر می کند. دقت اندازه گیری اکسید آهن با کنسانتره مرجع گواهی شده IOC-1 با مقدار مشخص اکسید آهن ۲۰,۷۶٪ انجام شد. آزمایشات برای ۸ روز و روزانه با ۳ بار تکرار توسط آنالیزهای متفاوت بر اساس استاندارد ISO 5725-1 انجام گردید [۶].

جهت بررسی پرت بودن داده ها از آزمون Q-Test استفاده شد. پس از بررسی تمامی نتایج بدست آمده از طریق آزمون Q-Test مشخص گردید نتیجه پرت از مقدار واقعی وجود نداشته است. همچنین تکرارپذیری و تجدیدپذیری آزمایشات بررسی گردید که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. به منظور بررسی تکرارپذیری، انحراف استاندارد نتایج ۳ تکرار در ۸ روز جداگانه محاسبه گردید. سپس انحراف استاندارد تکرارپذیری ادغام (Sr) محاسبه شد که مقدار آن ۰/۰۶۵ می باشد. از طرفی بر اساس تکرار پذیری بیان شده در استاندارد ISO 9035-2018، مقدار انحراف استاندارد تکرار پذیری روش برای ماده مرجع ۰/۱۳۵ می باشد (جدول ۱). مقایسه نتایج تکرارپذیری روش بیان شده در استاندارد ISO 9035-2018 با روش ارائه شده در این پژوهش نشان می دهد که تکرارپذیری روش ارائه شده قابل قبول می باشد.

انحراف استاندارد ادغام از طریق رابطه (۴) بدست می آید:

$$S = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2}{n}} \quad (۴)$$

همچنین تجدیدپذیری داده های بدست آمده بر اساس استاندارد ISO 5725-1 با استفاده از انحراف استاندارد تجدیدپذیری ادغام (SRW) بررسی گردید که مقدار آن ۰/۱۴۳ می باشد. از طرفی بر اساس تجدیدپذیری بیان شده در استاندارد ISO 9035-2018 مقدار انحراف استاندارد تجدیدپذیری روش برای ماده مرجع ۰/۲۲۴ می باشد (جدول ۱). مقایسه نتایج تجدیدپذیری روش بیان شده در استاندارد ISO 9035-2018 با روش ارائه شده در این پژوهش نشان می دهد که تجدیدپذیری روش ارائه شده قابل قبول می باشد.

صحت اندازه گیری اکسید آهن نیز با کنسانتره مرجع گواهی شده IOC-1 با مقدار مشخص اکسید آهن ۲۰/۷۶٪ انجام شد. جهت تعیین صحت، آزمایشات با پریود یک روزه و با تکرار ۷ بار در طول روز انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است که با استفاده از آزمون T-Test صحت روش بررسی گردید. مقدار T-Test برای نتایج بدست آمده ۰/۷۸۵ می باشد و از طرفی T بحرانی برای سطح اطمینان ۹۵٪ با ۷ بار تکرار آزمون ۲/۳۶۵ می باشد که مقدار T بحرانی بیشتر از T آزمون می باشد که نشان می دهد، روش ارائه شده در این پژوهش بر اساس آزمون T-Test دارای صحت قابل قبول می باشد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش روشی برای اندازه گیری اکسید آهن کنسانتره با تیتراسیون پتاسیم دی کرومات ارائه گردید که در آن از رابط خلا به جای درپوش ژوکل برای جلوگیری از ورود اکسیژن به محیط واکنش استفاده شد. از جمله مزایای استفاده از رابط خلا میتوان به کاهش میزان بی کربنات سدیم مصرفی و مقرون به صرفه بودن نسبت به روش ارائه شده در استاندارد ISO 9035-2018 اشاره کرد. نتایج بررسی تکرار پذیری و تجدیدپذیری روش و همچنین بررسی صحت روش با استفاده از آزمون T-Test نشان داد که روش ارائه شده در این پژوهش دارای دقت و صحت قابل قبول می باشد.

### مراجع

- [1] F. Wang, Z. Li, B. Qian. "Rapid Analysis of Iron Concentrates by X-ray Fluorescence Spectrometry with Sol-Gel Sample Preparation Technology". J. Xray. Sci. Technol. 2011, Vol 19, No 3, 417-421.
- [2] P. Potts, P. Webb, "X-ray fluorescence spectrometry", Journal of Geochemical Exploration, 1992, Vol. 44, pp. 251-296.
- [3] ISO 9035, International Standard, 2018. "Iron Ores - Determination of Acid-Soluble iron(II) Content - Titrimetric Method".
- [4] ISO 385-1:1984, International Standard, "Laboratory glassware Burettes Part 1: General requirements".
- [5] ISO 7764:2006, International Standard, "Iron ores Preparation of predried test samples for chemical analysis".
- [6] ISO 5725-1:1994, International Standard, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions".

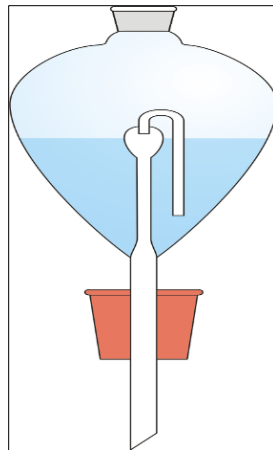
جدول ۱- نتایج اندازه گیری اکسید آهن ماده مرجع و بررسی دقت با استفاده از مقایسه انحراف استاندارد

تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش با روش استاندارد ISO 9035-2018

تکرار	نتایج آزمون %FeO								انحراف استاندارد تجدیدپذیری	S <sub>rw</sub>	انحراف استاندارد تکرارپذیری استاندارد
	روز										
	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸			
اول	۲۰/۷۶	۲۰/۹۹	۲۰/۸	۲۰/۵۵	۲۰/۶۶	۲۰/۹۳	۲۰/۹	۲۰/۶۴	۰/۱۶	۰/۱۴۳	۰/۲۲۴
دوم	۲۰/۷۹	۲۰/۹۳	۲۰/۹	۲۰/۶۴	۲۰/۵۹	۲۱	۲۰/۷۷	۲۰/۸۴	۰/۱۴۱		
سوم	۲۰/۷۴	۲۱	۲۰/۸۵	۲۰/۶۷	۲۰/۷۳	۲۰/۹۹	۲۰/۷۶	۲۰/۷۱	۰/۱۲۷		
انحراف استاندارد تکرارپذیری	۰/۰۶۰	۰/۰۳۸	۰/۰۵	۰/۰۶۲	۰/۰۷	۰/۰۳۸	۰/۰۷۸	۰/۱۰۲			
S <sub>r</sub>			۰/۰۶۵								
انحراف استاندارد تکرارپذیری استاندارد ISO 9035-2018			۰/۱۳۵								

جدول ۲- نتایج اندازه گیری اکسید آهن و بررسی صحت نتایج با استفاده از آزمون T-Test

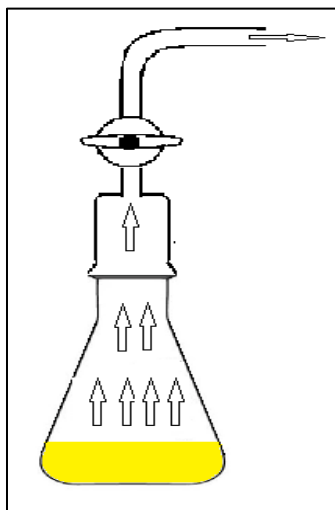
آزمون	نتایج	میانگین نتایج	انحراف استاندارد نتایج	%FeO ماده مرجع	T- Test	T <sub>critical</sub>
۱	۲۰/۶۷	۲۰/۷۹	۰/۰۹۶۳	۲۰/۷۶	۰/۷۸۵	۲/۳۶۵
۲	۲۰/۷۹					
۳	۲۰/۸۲					
۴	۲۰/۸۶					
۵	۲۰/۹۴					
۶	۲۰/۶۸					
۷	۲۰/۷۶					



شکل ۱. درپوش ژوکل



شکل ۲. رابط خلا



شکل ۳. محیط واکنش و نحوه قرار گیری رابط خلا روی ارلن و نمایش جریان بخار از سطح محلول به خارج از محیط واکنش.