

УДК 535.343.3:546.823

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(III) ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Федоренко А.М., Крымова В.В., Федоренко А.А., Говоров Е.И., Асанова З.Д.

*Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Разработана экспресс-методика селективного контроля концентрации ионов Ti^{3+} спектрофотометрическим методом. Изготовлен и опробован оптический прибор-анализатор, с помощью которого можно осуществлять определение концентрации Ti^{3+} в сернокислых растворах в анаэробных условиях. Найдена функциональная зависимость показаний оптического прибора-анализатора от концентрации ионов Ti^{3+} .

Ключевые слова: определение титана(III), оптический прибор-анализатор.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология производства пигментного диоксида титана сульфатным способом является распространенной во многих странах мира. Установлено, что в процессе производства диоксида титана необходимо контролировать концентрацию титана(III) как блокиратора ионов железа(III). На предприятиях для определения концентрации ионов Ti^{3+} широко применяется титриметрический метод с использованием железоаммонийных квасцов и роданида аммония [1]. Использование этого метода не является эффективным из-за затрат большого количества времени и окисления Ti^{3+} в присутствии кислорода воздуха. Потеря точности количественного определения Ti^{3+} происходит вследствие контакта с воздухом при взятии аликвоты и титровании растворов. Все эти факторы приводят к получению неточной информации со значительной задержкой во времени.

Целью данного исследования является разработка более эффективного метода непрерывного аналитического контроля концентрации Ti^{3+} в ходе производства диоксида титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были растворы $Ti_2(SO_4)_3$, которые готовили из технологического раствора № 1, полученного с ЗАО «КРЫМСКИЙ ТИТАН» (первая линия), с концентрацией $Ti^{3+} = 4 \text{ г/дм}^3$ и концентрацией $TiOSO_4 = 210 \text{ г/дм}^3$. Для приготовления растворов использовали 30% раствор H_2SO_4 с плотностью $1,22 \text{ г/дм}^3$. Все операции проводили в инертной атмосфере CO_2 , полученного из аппарата Киппа, для исключения процесса окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} [2].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(III)...

Контрольные растворы титана(III) готовили следующим образом. С помощью ареометра измерили плотность технологического раствора $Ti_2(SO_4)_3$ № 1 $\rho=1,582$ г/дм³.

Рассчитывали объемы технологического раствора № 1 и 30% раствора H_2SO_4 , необходимые для приготовления 100 граммов контрольного раствора с массовой долей исходного раствора № 1 100 %, 90 %, 80 %, 70 %, 60 % и 50 %.

$$V(\text{раствора №1}) = \frac{m}{\rho} = \frac{100(z) \cdot \omega(\%)}{1,582(z/л) \cdot 100\%} \quad (1)$$

$$V(H_2SO_4) = \frac{m}{\rho} = \frac{100(z) \cdot \omega(\%)}{1,22z/л \cdot 100\%} \quad (2)$$

Массовая доля Ti^{3+} в этих растворах рассчитали по формуле:

$$\omega(Ti^{3+}) = \frac{V_{p-ра№1}(мл) \cdot 0,004 z/мл}{100z} \cdot 100\% = V_{p-ра№1} \cdot 0,004 \quad (3),$$

где 0,004 – содержание Ti^{3+} в технологическом растворе № 1, выраженное в граммах на миллилитр.

Таблица 1
Расчет объемов для приготовления растворов сульфата титана(III)

№ колбы	w p-ра №1 %	w p-ра H_2SO_4 %	w Ti^{3+} %	V p-ра № 1, мл	V p-ра H_2SO_4 с w=30%, мл
1	100	0	0,2528	63,2	0
2	90	10	0,2275	56,9	8,2
3	80	20	0,2023	50,6	16,4
4	70	30	0,1770	44,3	24,6
5	60	40	0,1517	37,9	32,8
6	50	50	0,1262	31,6	41,0

Объемы измеряли с помощью бюретки на 100 мл, заполненной CO_2 . Хранение растворов осуществляли в склянках с притертыми пробками. Приготовленные растворы анализировали с помощью оптического прибора-анализатора, сконструированного в лаборатории технической электрохимии. На Рисунке 1 представлена схема прибора-анализатора.

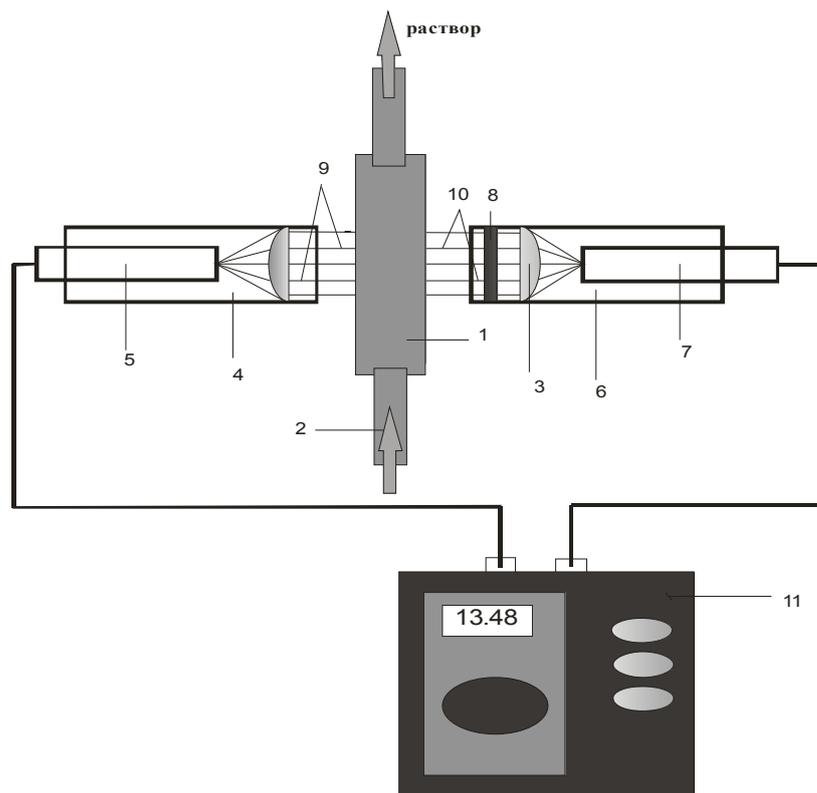


Рис. 1. Схема оптического прибора-анализатора для анаэробного метода анализа растворов:

1 – проточная кювета, 2 – подвод раствора, 3 – линза-конденсор, 4 – корпус для светодиода, 5 – светодиод, 6 – корпус для фотодиода, 7 – фотодиод, 8 – интерференционный светофильтр, 9 – падающий поток света, 10 – прошедший поток света, 11 – регистрирующее устройство (цифровой вольтметр).

Работа оптического анализатора основана на использовании электромагнитного излучения с узким диапазоном длин волн (420-490 нм), приходящимся на максимум поглощения сульфатных комплексов титана(III). Исследования проводились в интервале концентраций ионов $Ti(III)$ 2–4 г/дм³ в атмосфере диоксида углерода.

В Табл. 2 представлены результаты показаний напряжения (В) на регистрирующем вольтметре в зависимости от концентрации Ti^{3+} в растворе.

Таблица 2
Зависимость показаний анализатора от концентрации титана(III) в растворе

№ колбы	Концентрация Ti^{3+} , г/дм ³	Напряжение на вольтметре, В
1	4,0	0,18
2	3,6	0,41
3	3,2	0,98
4	2,8	2,45
5	2,4	6,29
6	2,0	11,84

Концентрацию ионов Ti^{3+} в г/дм³ вычисляли по формуле:

$$m = \frac{\omega_{\text{раствора}}(\%) \cdot 4(\text{г/дм}^3)}{100\%} \quad (4)$$

На основании данных таблицы 2 с помощью программы OriginPro 7.5 получен калибровочный график зависимости напряжения (В) от концентрации ионов Ti^{3+} (рис. 2).

Из графика видно, что увеличение концентрации титана(III) сопровождается уменьшением показаний прибора-анализатора от 11,84 до 0,18 В.

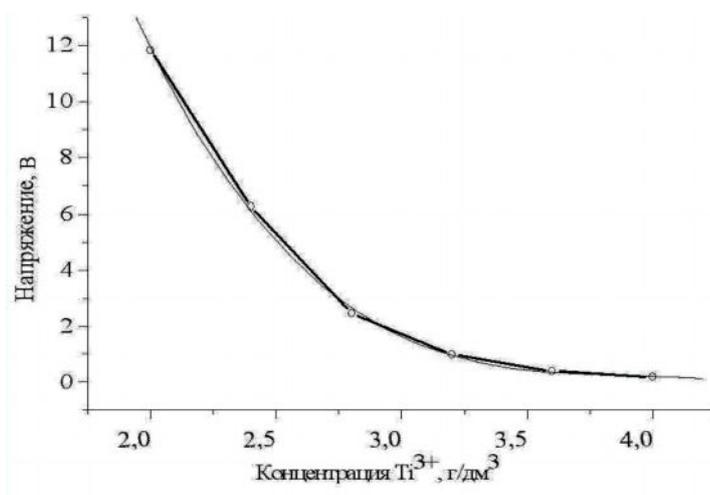


Рис. 2. Калибровочный график зависимости величины напряжения от концентрации сульфата титана(III) в сернокислых растворах.

Функциональная зависимость напряжения от концентрации ионов Ti^{3+} описывается следующим полиномом:

$$F = 98,86 - 75,58x + 19,37x^2 - 1,66x^3,$$

где: F – напряжение анализатора (В)
x – концентрация ионов Ti^{3+} , г/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

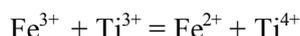
Известно, что окислительно-восстановительные потенциалы ионов титана и железа существенно отличаются.



В этом случае разность окислительно-восстановительных потенциалов системы составляет:

$$E_{Ox} - E_{Red} = 0,771 - (-0,04) = 0,811 \text{ В}$$

Это дает право говорить о принципиальной возможности протекания следующего процесса:



Экспериментально установлено, что области поглощения ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} в растворах серной кислоты в области электронных спектров не перекрываются и имеют явно выраженные максимумы [3]. Для сульфата железа(III) при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ максимум поглощения находится в области 310 нм. В 1,0 М растворе серной кислоты оптическая плотность достигает значения 0,3. При повышении концентрации серной кислоты максимум поглощения заметно смещается в длинноволновую область. Сульфатные комплексы железа(II) в технологических растворах поглощают в области 930 нм. Сами же сульфатные комплексы титана(IV) имеют интенсивную полосу поглощения в дальней ультрафиолетовой области с $\lambda = 224$ нм. Максимум поглощения для сульфатных комплексов титана(III) находится в области 460–520 нм.

Таким образом, использование электромагнитного излучения с узким диапазоном длин волн, приходящимся на максимум поглощения сульфатных комплексов титана(III), позволяет качественно и количественно определять присутствие ионов Ti^{3+} в производственном процессе в течение 10–20 секунд без контакта с воздухом.

ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных исследований выявлена возможность применения оптического метода для контроля концентрации ионов Ti^{3+} в ходе промышленного производства диоксида титана сульфатным способом.

2. Разработан и изготовлен оптический прибор-анализатор, с помощью которого возможно осуществлять определение концентрации Ti^{3+} в сернокислых растворах.
3. В результате испытаний прибора-анализатора установлено, что лежащая в основе методика, позволяет быстро и селективно определять содержание Ti^{3+} в сернокислых растворах.
4. Найдена функциональная зависимость показаний оптического прибора-анализатора от концентрации титана(III), которая описывается полиномом

$$F = 98,86 - 75,58x + 19,37x^2 - 1,66x^3$$

Список литературы

1. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / [Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева В.П., Вакал С.В.]. – Сумы АТЗТ «Арсенал-Пресс». 2002. – 204 с.
2. Зологов Ю.А. Основы аналитической химии / Зологов Ю.А. – М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
3. Спектрофотометрическое определение титана(III) и (IV), железа(III) и (II) в сернокислотных растворах // А.М. Федоренко, Э.А. Курмачев, Ю.И. Цибрий [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19, № 2. – С. 134–138.

Федоренко О.М. Визначення спектрофотометрії титану(III) в технологічних сірчаноокислих розчинах / О.М. Федоренко, В. В Кримова, А.О Федоренко, Е.І Говоров, З.Д. Асанова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 214-219.

Розроблено експрес-методику селективного контролю концентрації іонів Ti^{3+} спектрофотометричним методом. Виготовлений і випробуваний оптичний прилад-аналізатор, за допомогою якого можна здійснювати визначення концентрації Ti^{3+} у сірчаноокислих розчинах безконтактним способом. Знайдено функціональна залежність показань оптичного аналізатора від концентрації Ti^{3+} .

Ключові слова: визначення титану(III), оптичний прилад-аналізатор.

Fedorenko A.M. Determination of spectrophotometry of titan(III) is in technological sulphuric acid solutions / A.M. Fedorenko, V.V. Krimova A.A. Fedorenko., E.I. Govorov, Z.D. Asanova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 1. – P. 214-219.

Express-methodology of selective control of concentration of ions Ti^{3+} is worked out by a spectrophotometry method. An optical device-analyzer by means of which it is possible to carry out determination of concentration of Ti^{3+} in sulphuric acid solutions by a noncontact method is made and tested. Found functional dependence of testimonies of optical analyzer from the concentration of Ti^{3+} .

Keywords: titan(III) determination, optical device-analyzer.

Поступила в редакцію 21.02.2011 г.