

УДК 543.062

DOI: 10.15372/ChUR2021328

## Определение содержания железа в продуктах механохимического синтеза алюминатов лития методами молекулярной и атомной спектроскопии

С. С. ШАЦКАЯ, А. В. ГАПОНЬКО, И. А. ДЕРЕВЯГИНА, Н. Ф. ГЛАЗЫРИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск (Россия)**E-mail: shatskaya@solid.nsc.ru*

(Поступила 20.10.20; после доработки 18.02.21)

### Аннотация

Разработаны методики, контролирующие содержание железа на всех стадиях механохимического синтеза алюминатов лития. Предложены методики определения содержания железа двумя независимыми методами: молекулярной и атомной спектроскопией. При содержании железа ниже  $10^{-3}$  мас. %, а также для алюмосодержащих проб следует использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Обнаружено, что содержание лития в образце (до 1 г/л) не влияет на аналитический сигнал железа в пробе с концентрацией 2–5 мкг Fe/мл при анализе карбоната лития атомно-абсорбционным методом.

**Ключевые слова:** железо, механохимический синтез, алюминаты лития, карбонат лития, метод атомно-абсорбционной спектроскопии

### ВВЕДЕНИЕ

Определению концентрации железа в продуктах механохимического синтеза уделяется особое внимание в связи с возможностью их применения для целенаправленной разработки новых высококачественных композитов при производстве керамик различного назначения, лекарственных препаратов, прекурсоров в каталитических процессах. Перерабатывая природное и техногенное сырье или отходы вредных производств, можно получить на конечной стадии продукты с заданными свойствами [1]. Поэтому изучается поведение железа и примесей, которые присутствуют в мелющих телах и могут попадать в синтезируемые продукты в результате работы мельниц. Различные конструкции и энергонапряжение мельниц, условия механической обработки, время измельчения и свойства измельчаемого материала определяют, в какой

форме железо и другие примеси из мелющих шаров могут перейти в продукты синтеза.

Об особенностях определения железа в образцах, содержащих наноксиды алюминия и циркония, сообщалось в работах [2, 3]. Показано, что железо и примеси при измельчении этих веществ до наноразмерных частиц могут входить в кристаллическую решетку продуктов, что значительно затрудняет получение высококачественных керамик с заданными свойствами и, соответственно, требует разработки методов определения микроконцентраций вредных компонентов.

Объектами нашего исследования выбраны следующие продукты механохимического синтеза: карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), природный гибсит ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), алюмосодержащий продукт бемит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), оксид алюминия гамма-модификации ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и их смесь с карбонатом лития. Ставилась задача: изучить зависимость содержания железа в этих образцах от времени

механической обработки и энергонапряжения мельницы. В веществах, не подвергнутых механохимической активации, его содержание может составлять менее  $10^{-3}$  мас. %.

Природный гидроксид алюминия  $\gamma$ -модификации входит в состав природных бокситов – сырья для производства алюминия, абразивных материалов, керамики [4]. Структура слоистая: между двулистных пакетов (ОН) размещены ионы  $Al^{3+}$  [5, 6]. Поскольку структура слоистая, а анализируемое вещество имеет низкую удельную поверхность, железо должно количественно извлекаться хлороводородной кислотой.

При дегидратации  $Al(OH)_3$  образуется бемит,  $AlO(OH)$ , – исходный продукт для приготовления многих гетерогенных катализаторов. Этот минерал является одним из основных компонентов бокситов [7, 8]. Основу слоистой кристаллической структуры бемита составляет чередование пачек из двух внутренних кислородных и двух внешних гидроксильных слоев с расположенными в пустотах атомами алюминия.

Оптимальным носителем, обеспечивающим сочетание высокой активности и селективности катализаторов гидроочистки, является  $\gamma$ -оксид алюминия. Низкотемпературная модификация  $\gamma$ - $Al_2O_3$  образуется как промежуточное соединение в процессе фазового перехода бемит – корунд. При термообработке гидроксидов алюминия при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  получают кубическую  $\gamma$ -форму. Этот материал является абразивным, поэтому натир железа может достигать 5 мас. % [9].

Настоящая работа посвящена разработке методики определения железа на всех стадиях механохимического синтеза алюминатов лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использовали следующие реактивы:  $HCl$  (квалификация “ос.ч.”),  $HNO_3$  (квалификация “ос.ч.”),  $Fe_2O_3$  (квалификация “ос.ч.”),  $H_2O_2$  30 % (квалификация “ос.ч.”), 1.5 М  $KCNS$  (квалификация “ч.”), стандартный раствор железа ГСО 7254–96 ( $0.95\text{--}1.05\text{ мг/см}^3$ ).

### Оборудование

Весы аналитические электронные Adventurer (ОНАУС, США), автоматические механические пипетки Eppendorf объемами 0.1, 1.0, 5.0 мл, колбы мерные, стакан химический 2-го класса точности объемом  $100\text{ см}^3$ , пипетки 2-го класса

точности ( $5\pm 0.03$  мл,  $10\pm 0.04$  мл,  $15\pm 0.05$  мл,  $20\pm 0.06$  мл); атомно-абсорбционный спектрометр AA 280 FS (Varian, США) с лампой полого катода на Fe при токе лампы 5.0 мА (метод атомизации: пламя воздух – ацетилен); фотоколориметр КФК-2МП (Загорский оптико-механический завод, Россия); ультразвуковая ванна “Сапфир” (ООО “Электрон-комплект”, Россия), сушильный шкаф ШС-80-01-СПУ (Россия); центрифуга CM 50 (ELMI, Латвия); микроволновая система пробоподготовки со встроенными бесконтактными датчиками температуры и давления Speedwave four (Berghof, Германия) с вертикальной загрузкой.

### Методы исследования

В работе применялись колориметрический метод и метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

### Методики исследования

**Определение железа в карбонате лития с роданидом калия при варьировании навесок и времени механической активации.** Для каждого анализируемого объекта следовало определить способ количественного переведения в раствор железа, его соединений и других элементов основы проб. Для предварительной оценки порядка концентрации железа в вышеперечисленных объектах предпочтителен колориметрический метод с роданидом калия [10]. Карбонат лития растворяется в кислотах при комнатной температуре, образуя прозрачный бесцветный раствор. Однако соединения железа, которые образуются при механохимической обработке карбоната лития, растворяются при нагревании.

Навески образцов  $0.05\text{--}0.5\text{ г}$  растворяли в  $5\text{--}10\text{ мл}$   $HCl$  (1 : 1) при  $T = 95\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  в термоблоке в течение 2 ч в полипропиленовых пробирках с делениями и герметичными крышками объемом  $15\text{--}50\text{ мл}$  в зависимости от величины навески. В случае проб, содержащих продукты синтеза гиббсита, гамма-алюмината лития и гидроксида алюминия, для полного разложения проб пробирки с пробами дополнительно обрабатывали в ультразвуковой ванне при  $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и центрифугировали.

Приготовили стандартный раствор железа с концентрацией  $0.05\text{ г/л}$ . В мерные колбы объемом  $50\text{ мл}$  отбирали механической пипеткой последовательно  $1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00\text{ мл}$  этого раствора. В каждую колбу добавляли по  $5\text{ мл}$   $HCl$  (1 : 1),  $0.1\text{ мл}$  30 % раствора пероксида водо-

рода и 5.00 мл раствора роданида калия. В шестую колбу для приготовления контрольного раствора добавляли все реактивы, кроме железа. Доводили объем до метки водой и сразу фотометрировали в кювете 1 см относительно воды дистиллированной на длине волны вблизи максимума поглощения ( $\lambda = 490$  нм).

Для определения содержания железа в карбонате лития отбирали аликвоты от 1 до 30 мл растворов карбоната лития, последовательно добавляли все реактивы (как в случае градуировочных растворов) и проводили измерения оптической плотности.

**Определение железа в карбонате лития методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомизация: пламя воздух – ацетилен).** Для определения концентрации железа в водных растворах метод ААС с атомизацией воздух – ацетилен является одним из селективных и широко применяемых в настоящее время [11, 12]. Однако в литературе мы не нашли данных по влиянию основы (лития) и остальных компонентов продуктов синтеза алюминатов лития на аналитический сигнал железа.

С целью установить влияние лития на поглощение железа приготовлены стандартные образцы с содержанием железа 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 мкг/мл на фоне 0.25 М HCl с содержанием лития 1 г/л.

Навески образцов 0.01–0.5 г растворяли в 5–10 мл хлороводородной кислоты (1 : 1) при  $T = 95 \pm 5$  °С в термоблоке в течение 2 ч в полипропиленовых пробирках объемом 15 мл. Для полного разложения проб до прозрачного раствора пробирки с пробами дополнительно обрабатывали в ультразвуковой ванне при  $T = 75$  °С в течение 2 ч и центрифугировали.

**Определение железа в алюмосодержащих образцах, подвергнутых механической активации.** Разложение проб проводили с добавлением HCl и последующим кипячением в термоблоке в течение 1 ч. Для подтверждения правильности пробоподготовки образцов, содержащих алюминий, параллельно проводили разложение в более жестких условиях микроволнового воздействия. Для разложения проб, содержащих алюминий, использовали микроволновую систему Speedwave four с вертикальной загрузкой. Пробоподготовку проводили по программе: температура – ступенчатый нагрев до 240 °С, давление – 40 бар, время разложения – 50 мин. После остывания прозрачные пробы переносили в полипропиленовые пробирки на 15 мл, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. После этого отбирали по 3 мл полученных растворов, прибавляли к ним 5 мл 0.25 М HCl и проводили измерения аналитического сигнала методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты по содержанию железа при варьировании навесок карбоната лития. В исходных продуктах массой 0.05 г методика определения железа колориметрическим методом непригодна вследствие высокого предела обнаружения железа.

На рис. 1 представлен график, демонстрирующий влияние лития на поглощение железа. Видно, что литий до 1 г/л не влияет на аналитический сигнал 2–5 мкг/мл железа.

Результаты по определению железа в карбонате лития двумя методами представлены в табл. 2. Найденное содержание железа при

ТАБЛИЦА 1

Результаты определения железа в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в зависимости от величины навески и времени активации в мельнице АГО-2 при энергонапряжении 40 г

Время активации	$m$ , г	Содержание железа, мас. %		$m$ , г	Содержание железа, мас. %	
		Колорим.	ААС		Колорим.	ААС
0 мин (574)	0.0560	Не обн.	0.0047	0.4976	0.0030	0.0050
1 мин (576)	0.0529	0.022	0.026	0.5058	0.029	0.037
5 мин (579)	0.0546	0.046	0.047	0.5017	0.046	0.048
10 мин (549)	0.0480	0.053	0.053	0.4969	0.048	0.053
30 мин (572)	0.0523	0.21	0.24	0.5020	0.21	0.22
60 мин (573)	0.0497	0.23	0.31	0.4950	0.20	0.21

Примечание. 1.  $m$  – масса навески; колорим. – колориметрический (спектрофотометрический) метод; ААС – метод атомно-абсорбционной спектроскопии; не обн. – не обнаружено. 2. Здесь и в табл. 2–4: все пробы имеют персональные индексы, указанные в скобках.

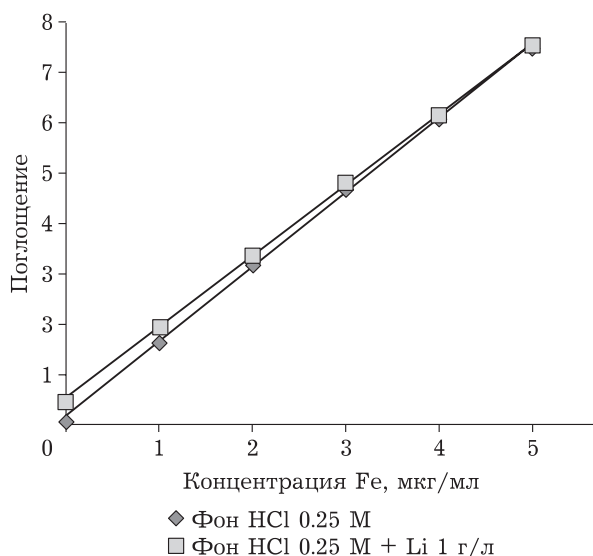


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации железа в растворе.

использовании микроволнового разложения и разложения в термоблоке с применением ультразвуковой ванны и центрифугирования сов-

ТАБЛИЦА 2

Результаты определения железа в системе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в зависимости от времени активации при энергонапряжениях 10г и 40г в мельнице АГО-2

Система	Время активации образца	Содержание железа, мас. %
$\text{Al}(\text{OH})_3$ , 40г	0 мин (676)	$(7.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$
	0.5 мин (676)	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	1 мин (676)	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (676)	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (676)	$(5.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ , 40г	1 мин (650)	$(6.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (651)	$(6.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (652)	$(7.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ , 10г	1 мин (730)	$(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (732)	$(6.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (733)	$(9.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$

ТАБЛИЦА 3

Результаты определения железа в системе  $\text{AlO}(\text{OH})$  в зависимости от времени активации при энергонапряжении 40г в мельнице АГО-2

Система	Время активации образца	Содержание железа, мас. %
$\text{AlO}(\text{OH})$	0 мин (982)	$(4.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$
	1 мин (929)	$(4.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (930)	$(2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (931)	$(3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
$\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$	1 мин (922)	$(7.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (923)	$(7.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (924)	$(7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$

падает в пределах случайной погрешности определения  $\pm 10\%$ .

Результаты определения железа в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и его смеси с карбонатом лития сведены в табл. 3. Содержание железа в  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , не подвергнутом механической активации, на порядок меньше, чем в активированных образцах. Поскольку структура  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гиббсита) является слоистой [7], железо количественно вымывается хлороводородной кислотой при  $T = 95^\circ\text{C}$ . В неактивированном (исходном) образце  $\text{AlO}(\text{OH})$  содержание железа составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  мас. %. При механической активации, уже с первой минуты, содержание железа повышается на порядок и существенно не меняется. При добавлении карбоната лития к неактивированному  $\text{AlO}(\text{OH})$ , содержание железа остается в пределах одного порядка. Соединение имеет слоистую кристаллическую структуру, поэтому железо количественно извлекается  $\text{HCl}$  (1 : 1) при нагревании в термоблоке.

Результаты определения железа в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и его смеси с карбонатом лития сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения железа в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от времени активации в мельнице АГО-2 при энергонапряжении 40g

Система	Время активации образца	Содержание железа, мас. %
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 мин (937)	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	1 мин (926)	$(2.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$
	5 мин (927)	$2.40 \pm 0.09$
	10 мин (928)	$3.93 \pm 0.09$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	0 мин (883)	$(5.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$
	1 мин (938)	$(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$
	5 мин (939)	$(9.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
	10 мин (940)	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$

Этот материал является абразивным, поэтому содержание железа может достигать 4 мас. %.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  является широкопористым и слоистым соединением, поэтому железо количественно извлекается HCl (1 : 1). Добавление карбоната лития позволяет существенно снизить содержание железа (на 2–3 порядка).

Разработана методика определения железа в продуктах механохимического синтеза алюминатов лития. Навески образцов 0.01–0.05 г переносят в полипропиленовые пробирки на 15 мл с притертыми пробками, добавляют 5 мл HCl (1 : 1) и помещают в термоблок при  $T = 95 \pm 5$  °C на 1 ч. Для полного разложения проб (гиббсит, бемит,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) пробирки с пробами необходимо дополнительно обработать в ультразвуковой ванне при  $T = 75$  °C в течение 2 ч.

При содержании железа в карбонате лития более  $10^{-3}$  мас. % анализ можно проводить колориметрическим методом следующим образом.

В мерные колбы объемом 50 мл отобрать механической пипеткой 3–5 мл растворенных образцов. После этого в каждую колбу добавить по 5 мл хлороводородной кислоты (1 : 1), 0.1 мл 30 % раствора пероксида водорода и 5.00 мл раствора роданида калия. Затем довести объем до метки водой и сразу фотометрировать в кювете 1 см относительно дистиллированной воды на длине волны вблизи максимума поглощения ( $\lambda = 490$  нм).

В алюмосодержащих образцах, а также в карбонате лития при содержании натра в последнем менее  $10^{-3}$  мас. % определение следует проводить методом ААС.

Для этого навески образцов 0.05 г поместить в полипропиленовые пробирки на 15 мл с притертыми пробками, добавить 5 мл HCl (1 : 1) и поместить в термоблок при  $T = 95 \pm 5$  °C в течение 1 ч. После этого отобрать аликвоты растворенных образцов от 1 до 3 мл, добавить 5 мл

0.25 М HCl и провести измерение поглощения на длине волны 248.3 нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения железа в заданных системах: карбонат лития, природный гиббсит ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), алюмосодержащий продукт бемит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), оксид алюминия гамма-модификации ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и их смесь с карбонатом лития.

Найдены оптимальная величина навески (0.05 г) и способ разложения – в термоблоке с хлороводородной кислотой (1 : 1) в течение 1 ч. В случае проб, содержащих алюминий, необходима дополнительная обработка в ультразвуковой ванне в течение 2 ч и центрифугирование.

Образцы проанализированы двумя различными методами – колориметрическим и методом ААС. При содержании железа в карбонате лития более  $10^{-3}$  мас. % результаты совпадают в пределах  $\pm 10$  %. При содержании железа менее  $10^{-3}$  мас. %, а также для алюмосодержащих проб необходимо использовать метод ААС.

Обнаружено, что содержание лития в образце (до 1 г/л) не влияет на аналитический сигнал железа в пробе с концентрацией 2–5 мкг/мл при анализе карбоната лития методом ААС.

Авторы благодарят В. П. Исупова за постановку задачи, Н. В. Еремину и И. А. Бородулину за предоставленные образцы для анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, рук. В. П. Исупов (проект № АААА-А17-117030310278-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исупов В. П. Механохимический синтез моноалюминатов лития // Тез. докл. 1-й Междунар. конф. по интеллектуальным технологиям в энергетике. Екатеринбург, 2017. С. 297–301.

- 2 Карагедов Г. Р., Рыжиков Е. А., Шацкая С. С. Особенности наноизмельчения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  // Химия уст. разв. 2002. Т. 10, № 1–2. С. 89–98.
- 3 Шацкая С. С., Глазырина Н. Ф., Деревягина И. А., Карагедов Г. Р., Ляхов Н. З. Особенности атомно-абсорбционного определения железа в наноизмельченном оксиде алюминия // Тез. докл. 1-й Науч. конф. “Методы исследования состава и структуры функциональных материалов”. Новосибирск, 2009. С. 22.
- 4 Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. М.: Мир, 1987. Т. 2. 696 с.
- 5 Толчев А. В., Клещев Д. Г., Лопушан В. И. Влияние механохимической активации и добавки  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на формирование корунда при термических превращениях  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75, № 9. С. 1417–1421.
- 6 Годовиков А. А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1983. 647 с.
- 7 Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Н. Линсена. М.: Мир, 1973. 190 с.
- 8 Чальый В. П. Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 154 с.
- 9 Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 342 с.
- 10 Миронов И. В., Притчина Е. А., Бейзель Н. Ф., Полякова Е. В. Оптические методы анализа: методическое пособие. Новосибирск: Изд. НГУ, 2013. 17–20 с.
- 11 Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ: пер. с болг. Г. А. Шейниной / Под ред. С. З. Яковлевой. Л.: Химия, 1983. С. 89–90.
- 12 Симонова В. И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. С. 88–90.