

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Особливості визначення Al, Mn та Ti в залізорудних
концентратах методом оптико-емісійної спектроскопії з
індуктивно-зв'язаною плазмою»**

«Peculiarities of Al, Mn and Ti determination in iron ore concentrates by inductively
coupled plasma optical emission spectroscopy»

Виконав: здобувач денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Габчак Олександр Володимирович

Керівник: к.х.н., доц. Василь МЕНЧУК _____
(підпис)

Рецензент: д.х.н., проф. Тетяна КІОСЕ _____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:

протокол засідання кафедри фізичної та
колоїдної хімії

№ ____ від ____ 2025 р.

Завідувач кафедри

____ д.х.н., проф. Олена СТРЕЛЬЦОВА
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № _____

протокол № ____ від ____ 2025 р.

Оцінка ____ / ____ / ____
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Голова ЕК

____ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО
(підпис)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу на здобуття ступеня вищої освіти «магістр» за спеціальністю 102 Хімія виконано на базі кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова у межах наукової теми № 322 «Наукове обґрунтування і удосконалення фізико-хімічних методів вилучення і концентрування деяких цінних компонентів та політантів з розчинів» (2022-2025). Номер держреєстрації 0122U002300 та присвячено розробці та удосконалення ICP-OES методики аналізу залізородних концентратів з урахуванням особливостей їхнього хімічного складу.

Мета роботи: розробити та оптимізувати методику визначення вмісту алюмінію, марганцю та титану у залізородних концентратах методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES).

В результаті даної роботи було розроблено метод аналізу залізородної сировини методом ICP-OES, що дозволяє значно скоротити загальну тривалість аналізу та зменшити витрату реагентів, а також значно підвищити точність його результатів. Розроблену методику було апробовано при аналізі сертифікованих стандартних зразків подібного хімічного складу та виробничих зразків залізної руди та залізородних концентратів. Аналіз сертифікованих стандартних зразків дозволив засвідчити відсутність систематичної похибки розробленої методики та підтверджує її правильність.

Ключові слова: оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES), внутрішній стандарт, неспектральна інтерференція.

Кваліфікаційна робота складається з: 55 сторінок машинописного тексту, 6 рисунків, 7 таблиць та 38 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Загальна характеристика залізних руд і концентратів.....	7
1.2. Загальна характеристика окатків.....	10
1.3. Вплив домішок на якість залізної руди та концентратів.....	11
1.3.1. Вплив алюмінію.....	11
1.3.2. Вплив титану.....	12
1.3.3. Вплив марганцю.....	13
1.4. Аналітичні методи визначення домішок.....	14
1.4.1 Порівняльний аналіз класичних та сучасних методів.....	14
1.4.2 Досягнення в застосуванні ICP-спектрометрії.....	15
1.4.3 Методи корекції інтерференцій у ICP-спектрометрії.....	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Об'єкти дослідження	19
2.2. Застосовані реактиви та апаратура.....	20
2.3. Методики проведення експерименту	22
2.3.1. Методика визначення оксидів алюмінію, марганцю та титану методом ICP-OES.....	22
2.3.2. Методика визначення загального вмісту заліза титриметричним методом (згідно ДСТУ 8811.1:2018).....	23

2.3.3	Методика визначення оксидів алюмінію спектрофотометричним методом із застосуванням алюмініону (згідно ДСТУ 8811.11).....	25
2.3.4.	Методика визначення оксиду марганцю спектрофотометричним методом із застосуванням періодату (згідно ДСТУ ISO 9682-2).....	27
2.3.5.	Методика визначення оксиду титана спектрофотометричним методом із застосуванням діантипірилметану (згідно ДСТУ ISO 4691).....	30
2.3.6.	Методика визначення оксиду алюмінію полуменевим атомно-абсорбційним спектрометричним методом (згідно ISO 4688.1).....	32
2.3.7.	Методика визначення оксиду марганцю полуменевим атомно-абсорбційним спектрометричним методом.....	34
2.4.	Результати та їх обговорення.....	36
2.4.1.	Визначення вмісту оксидів алюмінію, марганцю та титану методом ICP-OES.....	36
2.4.2.	Порівняння розробленого методу ICP-OES з класичними методами.....	41
ВИСНОВКИ		47
ЛІТЕРАТУРА.....		48
ДОДАТКИ		

ВСТУП

Контроль хімічного складу залізорудних концентратів є критично важливим етапом у виробництві високоякісного металу. Крім основних компонентів (залізо, кремнезем), у них присутні різні домішки, які можуть суттєво впливати на технологічні процеси металургії та якість кінцевої продукції. Алюміній (Al), марганець (Mn) та титан (Ti) є типовими елементами, що містяться в залізних рудах і можуть чинити як позитивний (наприклад, Mn), так і негативний вплив на властивості сталі (наприклад, Al та Ti). В умовах зростаючих вимог до якості металургійної сировини, а також широкого використання бідних руд, що містять підвищену кількість домішкових елементів, точне та оперативне визначення їхнього вмісту стає першочерговим завданням.

Традиційні методи хімічного аналізу часто є трудомісткими, вимагають значних обсягів реагентів і мають обмежену чутливість. Натомість, оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) є одним із найефективніших і найсучасніших методів для багатоелементного аналізу. Завдяки високій чутливості, широкому динамічному діапазону та можливості одночасного визначення багатьох елементів, ICP-OES дозволяє значно прискорити та підвищити точність аналітичних досліджень. Таким чином, розробка та удосконалення методики аналізу залізорудних концентратів за допомогою ICP-OES, з урахуванням особливостей їхнього хімічного складу, є актуальним науковим та практичним завданням, спрямованим на забезпечення сталого розвитку металургійної промисловості.

Виходячи з вищевикладеного, **метою** даної роботи є розробити та оптимізувати методику визначення вмісту алюмінію (Al), марганцю (Mn) та титану (Ti) у залізорудних концентратах методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **задачі**:

1. Провести порівняльний аналіз хімічного складу залізорудних концентратів різних виробників.
2. Розробити оптимальні умови підготовки проб (наприклад, метод їх розкладу) для ICP-OES аналізу, забезпечуючи повне розчинення всіх компонентів.
3. Визначити та врахувати можливі спектральні перешкоди, що виникають під час визначенню вмісту алюмінію (Al), марганцю (Mn) та титану (Ti) у складній матриці залізної руди.
4. Провести метрологічну атестацію розробленої методики, включаючи оцінку правильності та точності результатів.
5. Апробувати розроблену методику на реальних зразках залізорудних концентратів та порівняти результати з даними, отриманими іншими методами.

ВИСНОВКИ

1. Встановлені оптимальні умови для визначення елементів у зразках залізної руди методом ICP-OES, а також оцінено ефективність використання Fe як внутрішнього стандарту для підвищення точності визначення Al_2O_3 , MnO та TiO_2 .
2. Розроблено методику аналізу залізорудної сировини, що дозволяє значно скоротити загальну тривалість аналізу та зменшити витрату реагентів, а також значно підвищити точність його результатів у порівнянні з існуючими стандартизованими методами.
3. Методику було випробувано на аналізі сертифікованих стандартних зразків подібного хімічного складу та виробничих зразків залізної руди. Результати порівнювали з даними, отриманими за допомогою метода без використання внутрішнього стандарту, а перевірка за допомогою сертифікованих стандартних зразків показала відсутність систематичної похибки в результатах аналізу за розробленою методикою та підтвердила її правильність та точність.
4. Проведено порівняння результатів, отриманих за допомогою розробленої методики, з результатами, отриманими за допомогою класичних методів, яке засвідчує, що розроблена методика увібрала в себе все найкраще із звичайного ICP-OES (а саме чутливість та можливість одночасного вимірювання багатьох елементів) та класичних (арбітражних) методів (точність та відтворюваність).

ЖИТЕПАТҮПА

1. Buchbinder, George & Karimova, T. & Kachin, S.. (2023). Application of verification and validation procedures depending on the method used. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 89. 43-48. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-43-48>.
2. Mohassab, Yousef & Elzohiery, Mohamed & Chen, Feng & Sohn, Hong Yong. (2016). Determination of Total Iron Content in Iron Ore and Dri: Titrimetric Method Versus ICP-OES Analysis. <https://doi.org/10.1002/9781119274742.ch15>.
3. Xu, J.-L & Xing, X. & Liu, B. & Chen, H.-J & Bai, J.-F & Zhang, Q.. (2018). Determination of Trace Element Molybdenum in Iron Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society. 39. 240-249. <https://doi.org/10.7538/zpxb.2017.0051>.
4. Oral, Elif & Ziyadanogullari, Berrin & Aydin, Firat & Dinç, Erdal & Ziyadanogullari, Recep. (2016). ICP-OES Method for the Determination of Fe, Co, Mn, Cu, Pb, and Zn in Ore Samples From the Keban Region Using Experimental Design and Optimization Methodology. Atomic Spectroscopy - Norwalk Connecticut-. 37. 142-149. <https://doi.org/10.46770/AS.2016.04.003>.
5. Chechet, O., Shulyak, S., Maslyuk, A., Romanko, M., Dobrozhan, Yu., Malimon, Z., Bardik, I., Stupak, O., Orobchenko, O., & Ushkalov, V. (2023). Validation of the method for the determination of rare earth metals in biological samples by the atomic emission inductively coupled plasma method (ICP OES). Scientific Reports of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 19(2). [https://doi.org/10.31548/dopovidi2\(102\).2023.013](https://doi.org/10.31548/dopovidi2(102).2023.013)
6. He, M., Hu, B., Chen, B., & Jiang, Z. (2017). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for Rare Earth Elements Analysis. *Physical Sciences Reviews*, 2(1). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0059>.

7. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 11. P. 2159 – 2216. <https://doi.org/10.1039/C9JA90058F>
8. Pupyshev A. A. Spectral interference and their correction in atomic emission spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 15–32. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32>
9. Pupyshev A. A. On the Possibility of Reducing Systematic and Random Errors of Atomic Emission Spectral Analysis Using Multi-Line Calibration / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 20–30. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-20-30>
10. Karimova T. A., Bukhbinder G. L., Romanov S. N., et al. Analysis of iron ore raw materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 6. P. 20 – 24. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24>
11. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. N 12. P. 2373 – 2390. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>
12. Panteeva, Svetlana & Gladkochub, Dmitry & Donskaya, T. & Markova, V.V & Sandimirova, G.P. (2003). Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 58. 341-350. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00151-9)
13. Burman, J.-O. (1978). Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Analytical Chemistry. 50. 679-680
14. Chao, T.T. & Sanzolone, R.F.. (1992). Decomposition techniques. Journal of Geochemical Exploration - J GEOCHEM EXPLOR. 44. 65-106. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90048-D](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90048-D).
15. Yadav, U. & Pandey, B. & Das, B. & Jena, D.. (2002). Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore. Ironmaking & Steelmaking. 29. 91-95. <https://doi.org/10.1179/030192302225002018>.

16. Zuo, Hai-Bin & Wang, C. & Xu, C.-F & Zhang, J.-L & Zhang, T.. (2015). Effects of MnO on slag viscosity and wetting behaviour between slag and refractory. *Ironmaking & Steelmaking*. 43. 1743281215Y.000. <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000048>.
17. Liao, J & Li, J & Wang, X & Zhang, Zuotai. (2012). Influence of TiO₂ and basicity on viscosity of Ti bearing slag. *Ironmaking & Steelmaking*. 39. 133-139. <https://doi.org/10.1179/1743281211Y.0000000064>.
18. Ma, Shufang & Li, Kejiang & Zhang, Jianliang & Chunhe, Jiang & Bi, Zhisheng & Sun, Minmin & Wang, Ziming. (2021). Effect of MnO content on slag structure and properties under different basicity conditions: A molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*. 336. 116304. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116304>.
19. Tian, Hongyu & Zhu, De-qing & Pan, Jian & Yang, Congcong & Huang, Weiqun & Chu, Mansheng. (2024). Effect mechanism of aluminum occurrence and content on the induration characteristics of iron ore pellets. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 30. 2334-2346. <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2725-3>.
20. Yi, Zhengming & Liu, Qiang & Shao, Huijun. (2021). Effect of MgO on Highly Basic Sinters with High Al₂O₃. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 38. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00445-4>.
21. Lu, Liming & Holmes, Ralph & Manuel, J.R.. (2007). Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores. *Isij International - ISIJ INT*. 47. 349-358. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.349>.
22. Jing, Zhenwei & Xing, Xiaofei & Yan, Hongyan & Meng, Ju & Qi, Xiwei & Li, Hui & Liang, Jinglong. (2022). Effect of Al₂O₃ on Sintering Reaction of Calcium Ferrite. *Crystals*. 12. 1172. <https://doi.org/10.3390/cryst12081172>.
23. Paananen, Timo & Kinnunen, Kimmo. (2010). Effect of TiO₂-content on Reduction of Iron Ore Agglomerates. *Steel Research International*. 80. 408 - 414. <https://doi.org/10.2374/SRI09SP023>.

24. Yang, Songtao & Tang, Weidong & Xue, Xiangxin. (2021). Effect of TiO_2 on the Sintering Behavior of Low-Grade Vanadiferous Titanomagnetite Ore. *Materials*. 14. 4376. <https://doi.org/10.3390/ma14164376>.
25. Park, Hyunsik & Park, Jun-Young & Kim, Gi & Sohn, Il. (2012). Effect of TiO_2 on the Viscosity and Slag Structure in Blast Furnace Type Slags. 1611-3683. 83. 150-156. <https://doi.org/10.1002/srin.201100249>.
26. Zhang, Jl., Wang, Zy., Xing, Xd. *та ін.* Effect of aluminum oxide on the compressive strength of pellets. *Int J Miner Metall Mater* **21**, 339–344 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0914-9>
27. Loza, A. V., Chigarev, V. V., Shishkin, V. V., & Rassokhin, D. O. (2014). Вплив кремнію і марганцю на властивості сірого чавуну і стійкість великих слябінгових виливниць з бандажем. *Вісник Приазовського Державного Технічного Університету. Серія: Технічні науки*, (23), 238–244. <https://doi.org/10.31498/2225-6733.23.2011.22920>
28. Scheffler GL, Pozebon D, Beauchemin D. Improving the analytical performance of electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a mixed-gas plasma. *J. Anal. Atomic Spectrometry* 2019;34(5):891-898. <https://doi.org/10.1039/C9JA00010K>
29. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. - Д.:Донбас, 2004. - Т. 1: А - К. - 640 с. - ISBN 966-7804-14-3.
30. Смирнов В. О., Білецький В. С., Шолда Р. О. Переробка корисних копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. — 600 с.
31. *Галецький Л. С.* Атлас «Геологія і корисні копалини України» / Галецький Л. С., Чернієнко Н. М., Брагін Ю. М. [та ін.]; під ред. Л. С. Галецького. — Київ: УІЦПТ «Геос-XXI століття», 2001. — 168 с. — ISBN 966-02-2139-8.
32. Сивий Мирослав. Географія мінеральних ресурсів України: монографія / Мирослав Сивий, Ігор Паранько, Євген Іванов. Львів: Простір М, 2013. — 683 с.

33. Lansun, Shen & Xia, Qin & Bo, Shen. (2000). Correction of spectral interferences in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using adaptive filtering. *Laboratory Robotics and Automation - LAB ROBOTICS AUTOMATION*. 12. 81-85. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2728\(2000\)12:23.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2728(2000)12:23.0.CO;2-1).
34. Ghosh, Somsubhra & Prasanna, V.L. & Sowjanya, B. & Srivani, P. & Alagaraja, M. & Banji, David. (2013). Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review. *Asian J. Pharm. Ana.* 3. 24-33.
35. Xiaoguo, M. & Zhanxia, Z.. (2000). Methods for correction of interference signal in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Fenxi Huaxue*. 28. 1554-1557.
36. E.H. van Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 53, Issue 5, 1998, Pages 639-669. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00109-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00109-8).
37. Baiulescu, G.E.. (2008). Analytical Chemistry, Past, Present and Future*This paper is dedicated to the Editorial Board of Analytical Letters.. *Analytical Letters - ANAL LETT*. 33. 571-577. <https://doi.org/10.1080/00032710008543074>.
38. Twyman, R.M.. (2005). ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY | Interferences and Background Correction. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00030-3>.