ГОДИШНИК НА МИННО-ГЕОЛОЖКИЯ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. ИВАН РИЛСКИ”, Том 57, Св. II, Добив и преработка на минерални суровини, 2014

ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF MINING AND GEOLOGY “ST. IVAN RILSKI”, Vol. 57, Part ІI, Mining and Mineral processing, 2014

**КОЛИЧЕСТВЕНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КСАНТОГЕНАТИ ЧРЕЗ УТАЕЧНО ТИТРУВАНЕ С ОЛОВНИ ЙОНИ**

***Нели Минчева, Валерия Ковачева-Нинова, Полина Караиванова***

*Минно-геоложки университет ”Св. Иван Рилски”, 1700 София, nmintcheva@abv.bg*

**РЕЗЮМЕ.** Ксантогенатите са реагенти, които широко се използват при флотацията на сулфидни руди. Контролирането на техния състав и чистота са от съществено значение за поддържане на технологичния режим във флотационните фабрики. За тази цел най-често се използват титриметричните методи за анализ, като йодометрия, протонометрия, утаечно или потенциометрично титруване. В тази статия са представени процедурата за анализ и аналитичните резултати от определянето на чистотата на технически ксантогенати по метода на утаечното титруване с оловни йони. Методът е основан на утаяване на оловен ксантогенат из воден разтвор на натриев/калиев ксантогенат със стандартен разтвор на оловен ацетат, а еквивалентният пункт се определя с натриев родизонат като индикатор.

**QUANTITATIVE DETERMINATION OF XANTHATES BY TITRATION WITH LEAD IONS**

***Neli Mintchevа, Valeria Kovacheva-Ninova, Polina Karaivanova***

*University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia,* *nmintcheva@abv.bg*

**ABSTRACT**. Xanthates are reagents widely used for processing of sulfide ores. Monitoring of their purity and composition are important for proper technological regime in flotation factories. For this purpose variety of titration methods such as iodometric, acid-base, precipitation or potentiometric titration are often carried out. In this paper the procedure and analytical results for determination of xanthate purity of industrial grade samples by titration with lead ions are reported. The method is based on precipitation of lead xanthate by reaction between aqueous solution of sodium/potassium xanthate and standard solution of lead acetate in the presence of sodium rodizonate as indicator.

**Въведение**

 Ксантогенатите са сяра-съдържащи органични съединения, които се използват широко като събиратели при флотационните процеси в минната индустрия, като реагенти за извличане на тежки метали от отпадни води и т.н. (Harris, G.H. 1998). Това тяхно приложение се обуславя от свойството им да образуват малко разтворими съединения с йоните на преходните метали. Ксантогенатите са соли на ксантогеновата киселина:



 Натриевите и калиеви соли са добре разтворими във вода и лесно претърпяват йонен обмен с йони като Cu(II), Mn(II), Ni(II) и др. Разтворимостта на солите намалява в реда: Na<<Ca-Mg<Mn<Zn<Ni<<Cd-Pb-Hg (Peters, R.W, 1993). Дължината и вида на въглеродната верига от органичната група, R силно влияят върху събирателните свойства на ксантогенатите, като най-общо късоверижните ксантогенати имат по-слаби събирателни, но по-добри селективни свойства, докато дълговерижните са по-добри събиратели, но са по-слабо селективни (Глембоцкий и др. 1961; Митрофанов, 1967; Хан и др. 1986). В промишлени условия концентрацията на ксантогенатите във флотационния пулп се поддържа в точно определени граници за постигане на оптимална ефективност на процеса, поради което е необходимо да се знае чистотата на използваната суровина. Освен това, процентното съдържание на основното вещество силно зависи от условията на получаване на ксантогената, от неговото съхранение и транспорт, тъй като ксантогенатите са чувствителни към влага, достъп на кислород и температура (Дуденков и Шубов, 1969). Ето защо е необходимо чистотата на постъпващите суровини да се контролира периодично. Влошеното качество на ксантогената, породено от по-ниското процентно съдържание на основно вещество или съдържание на смес от ксантогенати с различни въглеводородни вериги би понижило степента на флотация и качеството на концентрата, което би генерирало финансови загуби.

 На практика се случва производителите на ксантогенати да продават смес от различни ксантогенати, за да се намали цената на продукта. Най-общо дълговерижните ксантогенати са по-скъпи от късоверижните, а също калиевите соли на ксантогенатите са по-скъпи, отколкото натриевите соли. Например, натриевият етилов ксантогенат е по-евтин от калиевия амилов ксантогенат. Ако двата се смесят в съотношение 20:80, то цената на смесения ксантогенат е с около 10% по-ниска, отколкото за чистия калиев амилов ксантогенат. За да се различат и идентифицират по-ниско качествените ксантогенати, те трябва да се подложат на анализ. Обикновено се използват титриметрични методи като киселинно-основно титруване, йодометрия, утаечно титруване. Китайските производители са възприели като стандартизиран метод за тестване на продукцията си оловно-ацетатния титриметричен метод. По този метод обаче се определя общото количество на ксантогената, без да може да се определи дали се съдържат различни видове ксантогенати. Това е така защото, утаечната реакция с оловни йони протича с всички видове ксантогенати, независимо от тяхната въглеводородна верига. Този проблем се отнася и за другите титриметрични методи, всеки от които се базира на някакво общо свойство на ксантогенатите. От друга страна, след провеждане на самото титруване, за изчисленията се използва молекулната маса на ксантогената, който се очаква да присъства в изследваната проба, а при несъответствия това внася допълнителна грешка в крайния резултат за чистотата на ксантогената. Хроматографският анализ и методът на ЯМР (ядрен магнитен резонанс) могат да покажат точните компоненти в сместа и съотношенията от различните ксантогенати в нея.

 Аналитичните методи за количествено определяне на ксантогенати варират от класическите титриметрични методи до съвременните инструментални методи като хроматография, електронна спектроскопия, ЯМР. Първите са подходящи за определяне на основното вещество в пробата, те са неселективни, но лесно изпълними и достъпни за всяка лаборатория, докато вторите позволяват определяне на ниски концентрации, идентифициране на вида на ксантогената, но изискват специална апаратура и имат висока цена (Митрофанов, С.И. 1962, **Nanjo, M. 1969,** Каменов, И.К. 1988, ГОСТ 7927-75, **, Hao, F. 2008**). Подборът на метод за анализ трябва да се направи според поставените цели, честотата на определенията, нужната точност, себестойността на анализа и други изисквания на потребителя.

 В тази статия е представен метод за утаечно титруване на ксантогенати с оловен ацетат като титрант. Този метод се цитира в литературата като стандартизиран метод за определяне на съдържанието на ксантогенати в Китай (**GB 8150.1-1987**). Той е подходящ за определяне на натриеви и калиеви соли на етилов, изопропилов, бутилов, изобутилов, амилов и изоамилов ксантогенат. Наши изследвания показаха, че хексиловият ксантогенат не може да бъде определян по този метод, най-вероятно поради високата му степен на хидролиза във воден разтвор.

**Резултати и обсъждане**

**Същност на метода.** При утаечното титруване опреде­ляемият компонент образува с титранта малко разтворимо съединение. В конкретния случай, ксантогенатът образува утайка с оловните йони, която трябва да има достатъчно ниско произведение на разтворимост, така че ксантогенатът да бъде напълно утаен в хода на титруването и така да бъде количествено определен. Например, произведението на разтворимост на оловния амилов ксантогенат е Ks=1,25.10-23 (**Gaudin A. M., 1957**). В основата на определението стои следното хетерогенно равновесие:

2 ROCSS- + Pb2+ ↔ (ROCSS)2Pb↓

 Титруването се извършва със стандартен разтвор на оловен ацетат с присъствие на родизон като индикатор. Прясно приготвен разтвор на натриев родизонат се прибавя малко преди еквивалентния пункт. Първата излишна капка Pb2+ образува червено оцветена утайка, която показва настъпването на еквивалентния пункт. Обикновено в началото на анализа се провеждат 2-3 титрувания, за да се определи приблизителното количество на необходимия титрант, след което се провеждат следващите определения, резултатите от които се използват за изчисленията. Трябва да се има предвид, че при този метод съществува голяма вероятност от допускане на значителна систематична грешка при анализа, в резултат на неточното определяне на еквивалентния пункт. Червеното индикаторно оцветяване се появява на фона на бледо-жълтата утайка от оловен ксантогенат и оранжевия цвят на натриевия родизонат, което прави прехода не особено контрастен. От друга страна известно е, че хетерогенното равновесие се установява бавно и се повлиява от редица фактори. Установено беше, че скоростта на титруване също влияе върху крайния резултат. Разликите в измерените обеми от титранта за паралелни проби от технически ксантогенати понякога достигат до 3 ml, което далеч надхвърля допустимата грешка от измерването на бюретата, ±0.1 ml. Това налага да бъдат титрувани по 10-12 паралелни проби за един и същ разтвор на ксантогенат, за да бъдат постигнати възможно по-близки стойности за измервания обем. Препоръчително е статистическото обработване на суровите данни и изключване на силно отклоняващите се стойности. В резултат на трудностите при определяне на еквивалентния пункт грешката от утаечния анализ на ксантогената може да достигне 5-6%.

 Много често техническите ксантогенати съдържат като примеси сулфидни йони, които са пречещи за анализа, тъй като образуват утайка от PbS. Те се идентифицират с натриев нитропрусид, който дава синьо-виолетово оцветяване в присъствие на сулфиди. Последните се елиминират, като се окисляват до елементарна сяра със хексацианоферат(III), по уравнението:

S2- + 2[Fe(CN)6]3- ↔ S + 2[Fe(CN)6]4-

**Резултати от анализа.** Описаният метод беше приложен за няколко технически ксантогената, с цел да се провери тяхната чистота и да се сравни с тази, посочена в сертификата на производителя. В таблица 1 са показани резултатите както от оловно-ацетатния метод, така и от още два анализа, описани в други наши статии (Минчева, Н. и др., 2012, Минчева, Н. и др., 2013).

 По оловно-ацетатния метод за проба „етил-1“ е намерено средно съдържание на чисто вещество 70,53%, за проба „етил-2“ – 82.20%, а за калиевия амилов ксантогенат са получени средно съдържание 81,92% и 83.33% съответно за „амил-1“ и „амил-2“. Според сертификата на производителя всички партиди ксантогенати имат чистота 90%. Забелязва се понижено съдържание на чисто вещество във всички случаи, като за проба „етил-1“ разликата е около 20%, което съответства на значително по-ниско качество на продукта.

Таблица 1.

*Чистота на технически ксантогенати, определена по различни титриметрични методи, (%).*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **Йодометрия** | **Киселинно-основен анализ** | **Оловно-ацетатен метод** |
| **Етилов ксантогенат****Етил-1****Етил-2** | 71,6572,4282,1882,00 | 74,9775,4282,2683,22 | 70,8370,2383,0181,40 |
| **Амилов ксантогенат****Амил-1****Амил-2** | 76,9183,8080,52 | 89,1388,8091,6789,52 | 80,3683,4982,4884,19 |

 От диаграмата (Фиг. 1) ясно се вижда, че резултатите за една и съща проба по трите метода се различават. Само за пробата „етил-2“ и трите метода показват много близки резултати, така както би следвало да се очаква. Теоретично резултатите, получени от различни методи трябва да се доближават до т.нар. истинска стойност. За другия етилов ксантогенат, йодометричния и оловно-ацетатния метод показват много близки резултати, докато киселинно-основния метод дава завишен резултат. Последната тенденция ярко се очертава за случаите на „амил-1“ и „амил-2“, т.е. най-високи резултати се получават от киселинно-основния анализ. В някои случаи (етил-1, етил-2, амил-2), резултатите от йодометрията и оловно-ацетатния метод са добре възпроизводими. Предстои да бъде направен детайлен анализ на възпроизводимостта и точността на трите титриметрични метода.

****

**Фиг. 1. Графично представяне на резултатите за чистотата на технически ксантогенати по три титриметрични метода**

**Заключение:** В тази статия са описани подробно същността и процедурата за анализ на ксантогенати по оловно-ацетатен титриметричен метод и неговото приложение за технически ксантогенати. Намерено е различно процентно съдържание на ксантогената в отделните партиди, което в определена степен се отклонява от декларираната чистота по сертификат от производителя.

**Експериментална част**

**Материали:** концентрирана HCl, 6N разтвор на HCl, оцетна киселина, 10% разтвор на NH3, амонячен буфер с рН 10, уротропин, ZnO, Pb(CH3COO)3.3H2O, динатриева сол на ЕДТА, 1% разтвор на K3[Fe(CN)6], 2% разтвор на натриев нитроферицианид (K2[Fe(CN)5(NO)], 0.1% натриев родизонат, 0.2% ксиленолоранж, ериохром черно Т.

**Приготвяне на разтвори:** *Буферен разтвор на уротропин:* 300 g уротропин се разтварят в 500 ml дестилирана вода, добавят се 30 ml концентрирана HCl и се разрежда до 1 l. *Стандартен разтвор на ЕДТА:* първо се приготвя разтвор с приблизителна концентрация 0.025 М (като 10 g динатриева сол на ЕДТА се разтварят в 1l дестилирана вода), след това разтворът се стандартизира с ZnO. За тази цел предварително ZnO се накалява при 800 оС до постоянно тегло. Приготвя се стандартен разтвор на ZnO в мерителна колба от 250 ml, като 0.5 g оксид се претеглят с точност ±0.0001 g, добавя се малко вода, 2.5 ml 6N HCl, изчаква се да се разтвори цялото количество, прехвърля се количествено в мерителната колба и се долива до марката. Отпипетират се 3-4 проби по 25 ml, разтворът се прехвърля в Ерленмайерова колба, добавя се 25 ml дестилирана вода, неутрализира се с 10% разтвор на NH3 до рН 7-8 и се добавя 10 ml амонячен буфер с рН 10 и малко количество индикатор ериохром черно Т. Титрува се с разтвора на ЕДТА до цветен преход от виолетово до синьо оцветяване. Титрува се до получаване на поне 3 хармонични резултата, за които разликата в обемите е ≤0.1 ml, а средноаритметичната стойност се използва за изчисляване на моларната концентрация на ЕДТА.

$$C\_{ZnO}= \frac{m}{M.V}, mol/l$$

$$C\_{EDTA}= \frac{C\_{ZnO}. V\_{ZnO}}{V\_{EDTA}}, mol/l$$

*Стандартен разтвор на оловен ацетат:* Приготвя се разтвор с концентрация 0.025 mol-eq/l, като за целта се разтварят 4.7550 g Pb(CH3COO)3.3H2O в 500 ml дестилирана вода, добавят се 6 ml оцетна киселина и се разрежда до 1 l. Титрува се със стандартния разтвор на ЕДТА. Приготвят се 3-4 паралелни проби по 25 ml от този разтвор, прехвърля се в Ерленмайерова колба, добавя се 25 ml дестилирана вода, 10 ml уротропинов буфер, 3-4 капки ксиленолоранж и се титрува с разтвора на ЕДТА до цветен преход от винено-червено до жълто. Изчислява се моларната концентрация на оловния ацетат, а след това се превръща в нормална концентрация.

$$C\_{Pb(CH\_{3}COO)\_{2}}= \frac{C\_{EDTA}. V\_{EDTA}}{V\_{Pb(CH\_{3}COO)\_{2}}}, mol/l\_{}$$

$$C\_{N(Pb(CH\_{3}COO)\_{2})}=2.C\_{(Pb\left(CH\_{3}COO)\_{2}\right)}, mol-eq/l$$

**Анализ:** Както е известно, ксантогенатите лесно хидролизират във воден разтвор и при висока температура. Ето защо, трябва да се работи с прясно приготвен разтвор на ксантогената и анализът да се извършва възможно по-бързо. На аналитична везна с точност ±0.0001g се претеглят около 5 g ксантогенат, прехвърлят се в мерителна колба от 500 ml и се разтварят напълно. Разтворът се хомогенизира и от него с фол-пипета от 10 ml се отпипетират проби за анализ. Отмерената аликвотна част се прехвърля в Ерленмайерова колба и се прибавят 2 капки от разтвора на натриев нитропрусид. Ако пробата съдържа примеси от сулфиди се появява синьо-виолетово оцветяване. За окисление на сулфидните йони се добавя капка по капка разтвор на калиев ферицианид до изчезване на синьото оцветяване, плюс още една капка в излишък за постигане на пълно окисление. Ако добавеният разтвор на калиев ферицианид е повече от 1 ml се взема нова проба, прибавят се около 0.2 g NH4Cl и тогава сулфидите се елиминират по описания начин. Пробата се разрежда с 100 ml вода и се титрува със стандартния разтвор на оловен ацетат. Непосредствено преди еквивалентния пункт се прибавят 1-2 ml от индикатора натриев родизонат и се титрува до поява на червено оцветяване. Титруват се 10-12 аликвотни части, а средноаритметичната стойност на измерения обем се използва за изчисляване на процентното съдържание на ксантогената.

**Изчисления:**

$$P=\frac{C\_{Pb}.V\_{Pb}.M.\frac{V}{v}}{w}.100, \%$$

където:

Р – процентно съдържание на ксантогената

CPb - нормалната концентрация на разтвора на Pb(CH3COO)2, mol-eq/l

VPb - обемът на изразходения титрант, l

М – молекулната маса на ксантогената, g/mol

V – общият обем на разтвора на пробата (500 ml)

v - аликвотната част, която се титрува (10 ml)

w – масата на пробата за анализ, g

***Благодарност:*** Авторите благодарят за финансирането по договор МТФ-133/2014 към Минно-геоложкия универ­ситет.

**Литература**

Глембоцкий, Б. А., В. И. Классен, И. Н. Плаксин. 1961. *Флотация*, М., Госгортехиздат.

ГОСТ 7927-75, *Ксантогенаты калия бутиловый и етиловый*, М., ИПК издательство стандартов.

Дуденков, С. В., Л. Я. Шубов. 1969. *Основы теории и практика применения флотационных реагентов*, М., Недра.

Каменов, И. К. 1988. *Химия на флотационните реагенти*, С.

Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова, Б. Николов. 2012. *Годишник на МГУ*, т. 55, св.II, 158-161.

Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова. 2013. *Годишник на МГУ*, т. 56, св.II, 139-141.

Митрофанов, С. И. 1962. *Исследование полезных ископаемых на обогатимость*, М., Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу.

Митрофанов, С. И. 1967. *Селективная флотация*, М., Недра.

Хан, Г. А., Л. И. Габриелова, Н. Ц. Влацова. 1986. *Флотационные реагенты и их применение*, M., Недра.

**Gaudin, A. M., 1957. *Flotation*, McGraw-HilI Book Co., Inc., New York, p. 294.**

**GB 8150.1-1987: *Chinese standards*, Method for chemical analysis of xanthates.The lead-acetate titration method for determination of xanthate content.**

**Hao, F., K. J. Davey, W. J. Bruckard, J. T. Woodcock, 2008. *Int. J. Miner. Process*. 89, 71-75.**

Harris, G.H. 1998. *Xanthates*, In: Howe-Grant, M. (Ed.), *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technоlogy*, 4th Ed. John Wiley&Sons, New York, pp.713-734.

**Nanjo, M., T. Yamasaki, 1969. *Bull. Chem. Soc. Japan,* 42, 968-972.**

[Peters, R. W., L. Shem, 1993.](http://www.osti.gov/scitech/search/author/%22Shem%2C%20L.%22) “Separation of heavy metals: Removal from industrial wastewaters and contaminated soil”, *International conference on emerging separation technologies for metals and fuels*, Palm Coast, FL, US.

Статията е рецензирана от доц. Иван Каназирски и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.