

УДК 543.4:54.412.2:541.49

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ В ФОРМЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА

Т.Ф. Рудомёткина, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Найдены оптимальные условия образования и определены химико-аналитические характеристики этилендиаминтетраацетата хрома(III). Разработана методика фотометрического определения больших количеств хрома в хромовой руде, стали легированной, феррохроме, оксиде хрома(III). Метрологические характеристики не уступают полученным при использовании классического титриметрического анализа, но методики значительно превосходят их по производительности.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетаты, никель, медь, кобальт, железо, титан, хром, ванадий, спектрофотометрия.

В настоящее время актуальна задача оперативного определения элементов в природных, промышленных и технологических объектах, а также в продуктах их переработки с высокой точностью, не уступающей требованиям ГОСТ. Определение макрокомпонентов в шлаках, отвалах и отходах металлургического производства, а также в смесях солей, технологических растворах и других аналогичных объектах требует оперативности и высокой точности, так как позволяет установить цену на эти материалы, что представляет коммерческий интерес. Наиболее успешное решение этих задач на сегодняшний день связано с применением комплексонов, в частности этилендиаминтетраацетатов, поглощающих в видимой области спектра, для фотометрического определения ионов металлов.

Преимуществами использования этилендиаминтетраацетатной кислоты (ЭДТА) в качестве аналитического реагента являются низкая чувствительность (молярные коэффициенты поглощения комплексонов в максимумах поглощения составляют от 90 до 1100), позволяющая определять миллиграммовые количества элементов без разбавления раствора; высокая селективность, поскольку ЭДТА образует с рядом сопутствующих элементов бесцветные комплексы; устранение помех со стороны образующихся гидросокомплексов; отсутствие собственного поглощения в видимой области спектра, что важно при использовании больших избытков реагентов.

Ранее было показано, что использование этилендиаминтетраацетатов никеля, меди [1], железа(III) и титана [2] для фотометрического определения этих элементов в природных и промышленных объектах позволяет решать ряд аналитических задач по их

определению достаточно оперативно и с высокой точностью. Изучение комплексонов ряда ионов цветных металлов как аналитических форм для фотометрического определения [3, 4] позволило разработать ряд методик, в том числе определения хрома, как при его низком содержании 0, $n-n\%$ в силикатных материалах [5], сплавах на основе ниобия [6], сталях и сплавах [4], так и при высоком содержании – для анализа хромовых руд, хромистого железняка и других реальных объектов [7, 8].

Обычно для определения низкого содержания хрома в присутствии больших количеств сопутствующих элементов хром отделяют как с использованием щелочного окислительного вскрытия для образования хромат-ионов, так и экстракцией хрома или железа и сопутствующих элементов. Для проведения фотометрической реакции хромат-ионы восстанавливали до хрома(III) сульфитом натрия или другим восстановителем.

Как было показано [3, 4], ионы хрома(III) в присутствии ЭДТА при стоянии растворов в слабощелочной среде уже на холоду постепенно образуют комплекс хрома(III), что проявляется в окрашивании растворов в фиолетовый цвет. Оптимальными условиями образования комплексоната хрома(III) является нагревание кислого раствора (pH 2–4), содержащего 6–10-кратный избыток ЭДТА, на водяной бане или его кипячение. Изучение комплексоната хрома в широкой области pH, а также фотометрические и цветометрические характеристики приведены в работе [9].

Цель настоящей работы – изучение возможностей определения хрома в виде этилендиаминтетрааце-

тата хрома(III) в объектах с высоким содержанием хрома: хромовых рудах, феррохроме, хроме металлическом, нихроме, а также в легированных сталях без отделения хрома.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Использовали раствор дихромата калия, приготовленный из фиксанала $K_2Cr_2O_7$ и содержащий 1,06 мг/мл хрома. ЭДТА (0,2 М раствор) готовили из фиксанала. Все растворы приготовлены из реагентов квалификации не ниже «ч.д.а». Кислотность создавали с помощью 1 М HCl и NH_3 , pH контролировали стеклянным электродом (потенциометр «рН – 340»). Оптическую плотность измеряли на фотометре «КФК-3Ц» в стеклянных кюветах с толщиной слоя 1,0 см.

Результаты и их обсуждение

Как показано раньше [1, 9, 10], этилендиаминтетраацетат хрома(III) (в дальнейшем комплексонат хрома) в видимой области спектра имеет один максимум светопоглощения при 540 нм с молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon^{540} = 203$, в то время как сопутствующие ему элементы (железо(III), никель, медь) образуют комплексонаты со значительно меньшими молярными коэффициентами поглощения (табл. 1) Поэтому в объектах анализа с преобладающим содержанием хрома по сравнению с содержанием никеля и железа(III) помехи от присутствия этих элементов будут незначительны (содержание меди в таких объектах, как правило, значительно меньше – десятые и сотые доли процента).

Оптимальной является кислотность pH 2–5, однако для получения точных результатов необходимо поддерживать во всех анализируемых растворах pH 4,7–4,8. Все анализируемые растворы содержали около 10 мг аскорбиновой кислоты и 5 мл 0,2 М ЭДТА. Комплексонат хрома получали при нагревании растворов на кипящей водяной бане в течение 15 мин. После охлаждения растворов измеряли оптическую плотность при 540 нм.

Ряд реальных объектов имеет высокое содержание железа и никеля, значительно превосходящее содержание в них хрома. Например, легированные стали, содержащие в большом количестве никель и до 70% железа. Необходимо учитывать светопоглощение комплексонатов основных элементов таких объектов. Для этого были построены зависимости оптической плотности (A^{540}) от содержания железа и никеля в интервалах концентраций от 0 до 1,44 и от 0,14 до 0,96 мг/мл соответственно для никеля и желе-

за в оптимальных для определения хрома условиях. Эти зависимости имели вид:

$$A_{Fe}^{540} = (0,0023 \pm 0,0002)C_{Fe},$$

$$A_{Ni}^{540} = (0,0025 \pm 0,0002)C_{Ni},$$

где C_{Fe} и C_{Ni} – содержание железа и никеля соответственно в аликвотной части анализируемого раствора, мг.

Ориентировочное содержание всех компонентов анализируемого образца обычно известно перед началом определения из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Если это необходимо, оно может быть измерено и рассчитано по величинам оптической плотности тех же анализируемых растворов (для оценки содержания железа при 365 нм, а для оценки содержания никеля при 990 и 730 нм). Точность получаемых значений вполне достаточна для расчета поправок на содержания этих элементов.

Для вычисления оптической плотности поглощения комплексоната хрома из величины оптической плотности, измеренной при 540 нм, вычитали значения оптической плотности железа и никеля, соответствующие взятой аликвотной части анализируемого раствора.

Нормативные документы [11–14] регламентируют высокую точность и сходимость результатов определения. Так, ГОСТ 13020.1 (Хром металлический. Метод определения содержания хрома). устанавливает при содержании хрома не менее 97% допустимое расхождение между результатами параллельных определений не более 0,4%. ГОСТ 21600.17 (Феррохром. Методы определения хрома) требует абсолютных допустимых расхождений результатов параллельных определений при содержании хрома 55–70%, не превышающих 0,4%, а при содержании 70–80% – не более 0,45%. ОСТ 41-08-205-99 (ВИМС) устанавливает при анализе хромовых руд при содержании 20,0–29,9% Cr_2O_3 расхождение 1,5%, а при содержании выше 40% – 1%. ГОСТ 12350 (Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома) допускает расхождения между крайними результатами анализа при содержании хрома от 5,00 до 10,00 и от 10,00 до 15,00% соответственно 0,1 и 0,15%.

При анализе стандартного образца с аттестованным содержанием хрома указанные допуски уменьшаются вдвое. Возможность обеспечения такой сходимости и правильности в случае фотометрического определения хрома в форме комплексоната обусловлена прежде всего возможностью оперативного определения, что позволяет получать результат

анализа на основании большего числа параллельных определений, чем в случае титриметрии. Кроме того, важно проводить определение с параллельным ведением стандартного образца (и лучше не одного) с аттестованным содержанием хрома в анализируемом интервале содержаний. Имеющийся опыт по анализу объектов с разным содержанием хрома и результаты, приведенные в табл. 2, подтверждают возможность таких определений с необходимыми метрологическими характеристиками.

Помехой для анализа может быть высокий солевой фон, создающийся в результате многократного сплавления одной и той же навески в случае трудноразложимых материалов, например, нитрида хрома (при

анализе азотированного феррохрома). В таких случаях используют классические методы определения хрома.

Методика. Навеску образца 0,2–0,5 г переводят в раствор известными методами: растворением в смеси кислот (если это металл) или сплавлением с щелочным плавнем (смесь карбоната натрия и тетрабората натрия или пероксид натрия). В случае анализа металла необходимо обратить внимание на нерастворимый остаток – он часто содержит нерастворимые карбиды (нитриды) хрома. В таком случае его отделяют фильтрованием, промывают и сплавляют с щелочным плавнем. Раствор плавня присоединяют к основному раствору. Полученный раствор разбавляют водой до метки, перемешива-

Т а б л и ц а 1

Средние молярные коэффициенты поглощения комплексонов в оптимальных условиях их использования

| Ион | Длина волны, нм | | | | |
|-------------|-----------------|-----|-----|------|------|
| | 365 | 390 | 540 | 730 | 990 |
| Медь(II) | – | – | 4,4 | 91,5 | 16,7 |
| Никель(II) | – | – | 4,5 | 2,4 | 29,7 |
| Хром(III) | – | 182 | 203 | 5,8 | 3,5 |
| Железо(III) | 1,030 | – | 2,9 | – | 0,36 |

Т а б л и ц а 2

Результаты фотометрического определения хрома в виде этилендиаминатетраацетата в объектах различного состава (в %; $n = 3$; $P = 0,95$)

| Образец (заявлено по паспорту) | Фотометрия | Титриметрия |
|--|--------------|--------------|
| СО (Ф8)Хром металлический Cr 99,2 ± 0,2% | 99,4 ± 0,3 | – |
| Ст СЭВ 327-76 Хромовая руда 166-в Cr ₂ O ₃ 53,27 ± 0,06%; Fe _{общ} 9,58%; | 53,05 ± 0,21 | – |
| Ст. 430-80П Хромовая руда Р14 Cr ₂ O ₃ 49,7 ± 0,1; Fe _{общ} – 12,1% | 49,61 ± 0,20 | – |
| ГСО 2ФМ1 Сталь легированная Cr13,59 ± 0,12%; Ni =14,65; Fe~70% | 13,63±0,15 | – |
| ГСО 2ФМ5 Сталь легированная Cr 24,42 ± 0,18% ; Ni 19,13% | 24,47±0,20 | – |
| Феррохром Cr~70 % | 68,4 ± 0,3 | 68,3 ± 0,3 |
| Оксид хрома (III), чист. Cr ~68,4% | 68,23 ± 0,21 | 68,29 ± 0,27 |

ют и фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в стаканчик емкостью 50 мл, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 3–5 мг хрома, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют около 0,01 г аскорбиновой кислоты и 5 мл раствора ЭДТА, устанавливают рН 4,7–4,8, разбавляют до метки водой, перемешивают и помещают в кипящую водяную баню на 10–15 мин. Колбу охлаждают в холодной воде до комнатной температуры и измеряют

оптическую плотность относительно воды при 540 нм в кювете с $l = 1,0$ см. Содержание хрома определяют по расчетной формуле, вводя указанные выше поправки на содержание железа и никеля.

Градуировочный график строят, отбирая аликвотные части стандартного раствора дихромата калия в мерные колбы емкостью 25 мл, добавляют аскорбиновую кислоту, ЭДТА, а затем проводят те же операции, что и при определении хрома. Результаты приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. С. 204.
2. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. С. 382.
3. Столяров К.П., Агрест Ф.Б. // ЖАХ. 1964. **19**. С. 457.
4. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., 1979. С. 47.
5. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М., 1973. С. 188.
6. Грамм Р.С., Певзнер К.С., Кушнарев Р.А. / Химические методы анализа ниобия и сплавов на его основе. М., 1970. С.13.
7. Bennet H., Marshal K. // Analyst. 1963. **88**. P. 877.
8. Усатенко Ю.И., Климкович Е.А. // Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР. 1958. **8(9)** С. 169.
9. Иванов В.М., Ершова Н.И., Фигуровская В.Н. // ЖАХ. 2003. **58**. С. 45.
10. Рудомёткина Т.Ф., Ефремова И.О.// Минеральное сырье. 2000. № 8. С. 16.
11. ГОСТ 13020.1 Хром металлический. Метод определения содержания хрома.
12. ГОСТ 21600.17 Феррохром. Методы определения хрома.
13. ОСТ 41-08-205-99 . Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 1999. 96 С.
14. ГОСТ 12350. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома.

Поступила в редакцию 10.02.13

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM IN NATURAL AND INDUSTRIAL OBJECTS IN THE FORM ETHYLENDIAMINOTETRAACETATES

T.F. Rudometkina, V.M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

The optimum conditions of formation are found and the chemico-analytical characteristics ethylenediaminetetraacetates chromium(III) are determined. With use spectrophotometry the techniques of definition chromium(III) in objects of various nature are developed. The metrological characteristics do not concede received at use of classical methods of the analysis, but the techniques considerably surpass them in productivity.

Key words: ethylenediaminetetraacetates, nickel, copper, cobalt, iron, titan, chromium, vanadium spectrophotometry

Сведения об авторах: Рудометкина Татьяна Федоровна – вед. науч. сотр. факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (rudometkina@jandex.ru); Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (mvo-navi@mail.ru).