

УДК 543.422.7:546.05

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА НА УРОВНЕ 10^{-6} % масс. В ДИГИДРОФОСФАТЕ КАЛИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ¹

© А. Е. Досовицкий², И. Ю. Комендо², А. Л. Михлин²,
В. М. Ретивов², К. К. Булатицкий², В. И. Родченков³

Статья поступила 6 сентября 2016 г.

Разработана методика фотометрического определения примесей железа и хрома в дигидрофосфате калия на уровне 10^{-6} % масс. Изучена кинетика восстановления железа (III) гидрохлоридом гидроксилamina в фосфатной среде различной кислотности. Был установлен интервал pH 7,0–7,5, в котором поглощение комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином пропорционально концентрации железа в пробе, а также определена устойчивость окраски во времени. Предложен прием, позволяющий избежать влияния взвешенных частиц, присутствующих в пробе, на величину оптической плотности. Полученные результаты были сопоставлены с данными атомно-эмиссионного анализа, также были оценены метрологические характеристики методики.

Ключевые слова: фотометрический метод анализа; дигидрофосфат калия; неорганические соединения; особо чистые вещества.

Высокочистый дигидрофосфат калия (KDP) является исходным сырьем для выращивания монокристаллов, применяемых в качестве нелинейных оптических элементов лазерных установок. Исследования, проведенные авторами работ [1, 2], позволили разработать технологию скоростного выращивания крупногабаритных (апертурой ~40 см) монокристаллов KDP.

При скоростном выращивании монокристаллов особое внимание уделяется чистоте исходного сырья. Глубокая очистка KDP — самостоятельная сложная технологическая задача, одним из ключевых аспектов которой является возможность оперативного определения примесей, критично влияющих на рост граней монокристалла. Замедляющими скорость роста грани {100} являются примеси 3d-элементов, в частности железа (III) и хрома (III). Количественной и качественной оценке зависимости влияния некоторых микропримесей на скорость роста граней, а также оптические свойства готовых изделий, посвящены работы [3–5]. В работе [6] был предложен способ оценки пригодности KDP для скоростного выращивания монокристаллов, который, однако, не позволяет определять примеси. Фотоколориметрические методики, описанные в работах [7–9], не позволяют достоверно определять содержание железа ниже $1 \cdot 10^{-5}$ % масс.

Атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа являются высокочувствительными и экспрессными, однако их применение на практике связано с высокими капитальными затратами на соответствующее оборудование и обучение персонала.

Одним из способов, позволяющих повысить чувствительность фотометрического метода, является увеличение концентрации определяемых элементов в пробе, однако применительно к KDP это невозможно из-за его ограниченной растворимости (22,6 г в 100 г H₂O). При возрастании концентрации фосфат-ионов также увеличивается прочность фосфатных комплексов примесных металлов.

Цель работы — создание новой методики определения железа и хрома в дигидрофосфате калия на уровне $(1–5) \cdot 10^{-6}$ % масс., не требующей сложного аппаратного оформления и позволяющей провести анализ в условиях заводской лаборатории для контроля производственного процесса.

В работе использовали следующие реактивы: водный раствор аммиака, гидрохлорид гидроксилamina, серную кислоту (осч), перманганат калия, азид натрия (хч), 1,10-фенантролин и 1,5-дифенилкарбазид (чда). Растворы заданной концентрации и пробы готовили растворением навески соответствующего препарата в воде (осч) с удельным сопротивлением $\geq 18,0$ МОм·см, раствор 1,5-дифенилкарбазида готовили растворением навески препарата в изопропиловом спирте (осч).

Стандартные растворы железа (III), хрома (III) и хрома (VI) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точных навесок железосамонийных квасцов, хромокалиевых квасцов и дихромата калия (хч) соответственно. Рабочие растворы с концентрацией

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0039 от 3 октября 2016 года (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEF162516X0039).

² Государственный орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва, Россия; e-mail: i.comendo@gmail.com

³ Институт прикладной физики Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: gol@appl.sci-nnov.ru

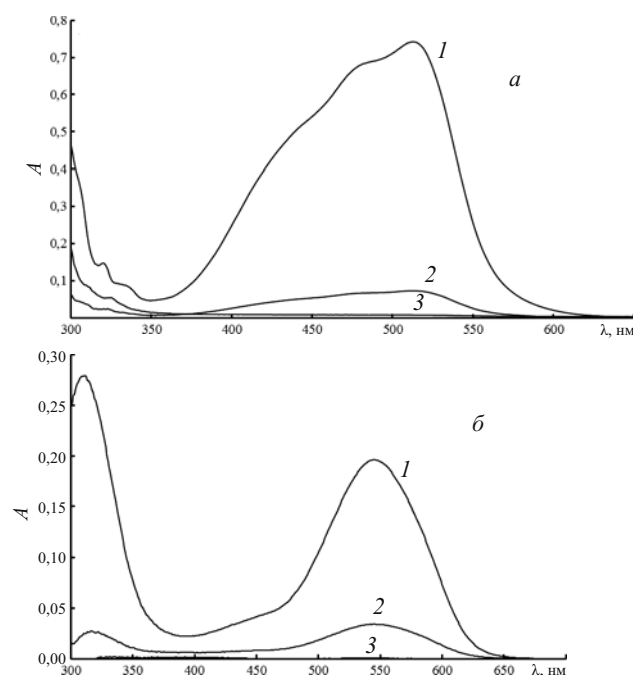


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов Fe (II) с 1,10-фенантролином (а) и Cr (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом (б) в фосфатной среде при различных содержаниях иона металла (мг/кг): 1 — 10; 2 — 1; 3 — менее 0,01

металлов 0,01; 0,001; 0,0001 мг/мл готовили последовательным разбавлением исходных водой (осч) непосредственно перед использованием.

Оптическую плотность измеряли с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3-01-«ЗОМЗ» в стеклянных кюветках длиной 5 см. Для атомно-эмиссионного анализа использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific). Спектры поглощения в УФ и видимой областях регистрировали с помощью спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytic Jena AG). Для измерения pH (с погрешностью $\pm 0,01$ ед. pH) использовали pH-метр inoLab pH/ION/Cond 750.

Главной сложностью фотометрического определения железа и хрома в фосфатных средах является занижение регистрируемого значения оптической плотности вследствие образования устойчивых комплексных соединений примесных ионов металлов с фосфатными лигандами. В данной работе были определены условия фотометрирования, позволяющие получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Железо (II) образует с 1,10-фенантролином интенсивно окрашенный комплекс в широком интервале pH (2–9) с молярным коэффициентом поглощения 11 000, что позволяет достоверно определять его в содержаниях до 10^{-6} % масс. Однако в фосфатных средах при значении pH > 2,7 образуется прочный анионный комплекс состава $\text{Fe}(\text{OH})\text{PO}_4^-$, имеющий константу устойчивости $1,9 \cdot 10^{17}$ [10], что на 11 порядков превышает константу устойчивости комплекса Fe (II)

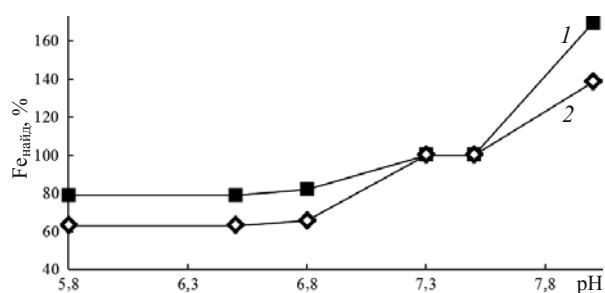


Рис. 2. Зависимость обнаруживаемого содержания Fe в пробе (% от аттестованного значения 0,13 мг/кг) от кислотности среды: 1 — для свежеприготовленной пробы; 2 — для той же пробы спустя 72 ч

с 1,10-фенантролином [11]. При увеличении pH доминирующей формой диссоциации фосфорной кислоты становится ион HPO_4^{2-} , за счет чего фосфатный комплекс железа переходит в другую, менее устойчивую форму, что позволяет выполнять точные фотометрические определения.

Для того чтобы удостовериться, что макрокомпоненты матрицы не влияют на положение спектрального максимума, были зарегистрированы спектры поглощения комплексов железа (II) с 1,10-фенантролином и хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом в диапазоне 300–700 нм. Найденные максимумы поглощения этих комплексов не отличаются от приведенных в классической литературе [11] и соответствуют 510 и 540 нм соответственно (рис. 1). Выбранные для фотометрирования длины волн 490 и 540 нм позволяют использовать для анализа приборы с фиксированными значениями длин волн.

Изучено влияние кислотности среды на правильность определения железа. Значение pH среды регулировали добавлением в пробу различных количеств раствора аммиака. Как видно из рис. 2, оптимальным интервалом pH для определения железа является $\sim 7,0 - 7,5$. При значениях pH выше 7,5 в пробе наблюдали опалесценцию, аномально увеличивающую значение оптической плотности. По нашему предположению причиной опалесценции может являться образование нерастворимого фосфатного комплекса с 1,10-фенантролином. Добавление раствора аммиака к пробе приводит к образованию калий-аммонийного фосфата, имеющего большую растворимость, чем KDP, что приводит к более быстрому и полному растворению навески препарата. Данные о кинетике восстановления Fe (III) до Fe (II) гидрохлоридом гидроксиламина в фосфатной среде были взяты из работы [12], в которой отмечено, что восстановление наиболее эффективно проводить при нагревании пробы до 60–80 °C, что было подтверждено при выполнении данной работы. Исследовали также влияние кислотности среды на кинетику восстановления Fe (III) до Fe (II) (рис. 3). Исходя из полученных экспериментальных данных, занижение значения оптической плотности при pH < 7,0 является в том числе и следст-

вием того, что Fe (III) при данном значении pH не полностью восстанавливается гидрохлоридом гидроксиламина.

Результаты фотометрического определения сопоставили с данными атомно-эмиссионного анализа (табл. 1). Для подтверждения точности предлагаемой методики методом добавок анализировали препарат с аттестованным содержанием определяемых примесей (табл. 2). По полученным экспериментальным данным в соответствии с рекомендациями [14, 15] были рассчитаны метрологические характеристики методики (табл. 3).

Полученные результаты были обработаны согласно рекомендациям [15]. Для содержаний железа 5 мг/кг и хрома, превышающих 5 и 0,5 мг/кг соответственно, предусмотрено разбавление. Значения межлабораторных расхождений рассчитаны с учетом соотношений между составляющими погрешности, изложенными в работе [16], и подтверждены сравнительными испытаниями в ЦКП ФГУП «ИРЕА» и ИХВВ РАН.

Методика определения железа. Навеску KDP массой 10 г, взятую с точностью 0,1 г, растворяют в 15 мл воды при добавлении 7 мл 12 %-ного раствора аммиа-

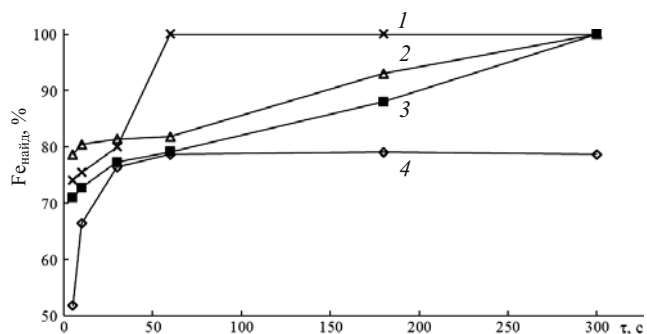


Рис. 3. Зависимость окраски комплекса 1,10-фенантролином с Fe (II) (содержание железа приведено в % от аттестованного значения 0,13 мг/кг) от времени при различной кислотности среды: 1 — pH = 7,3; 2 — 6,8; 3 — 6,5; 4 — 5,8

ка. Далее пробу нагревают до 80 °C и добавляют 1 мл 5 %-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина и 0,5 мл 0,2 %-ного раствора 1,10-фенантролина, выдерживают при данной температуре в течение 1 мин, охлаждают до 20 °C и доводят объем раствора до 25 мл. Измеряют оптическую плотность с помощью фотоэлектроколориметра при 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно контроль-

Таблица 1. Результаты фотометрического (ФМ) и атомно-эмиссионного (ИСП-АЭС) определения Fe и Cr в KDP (мг/кг)

Марка KDP	ФМ ($n = 2; P = 0,95$)		ИСП-АЭС	
	Fe	Cr	Fe	Cr
чда	$4,2 \pm 0,4$	$0,60 \pm 0,12$	4,25	0,62
хч (партия № 1)	$4,0 \pm 0,4$	$0,60 \pm 0,12$	4,00	0,60
осч 6 – 3	$0,60 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,03$	0,60	0,15
хч (партия № 2)	$0,60 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,04$	0,62	0,20
LLNL grade (ProChem, Inc., США)	$0,03 \pm 0,003$	$0,05 \pm 0,01$	0,03	0,05

Таблица 2. Результаты анализа образцов с аттестованным содержанием определяемых примесей методом добавок ($n = 2; P = 0,95$)

Образец	Fe			Cr		
	Аттестованное содержание	Введено	Найдено	Аттестованное содержание	Введено	Найдено
1	0,13	0,10	$0,23 \pm 0,02$	0,17	0,10	$0,27 \pm 0,05$
		0,05	$0,18 \pm 0,02$		0,05	$0,22 \pm 0,04$
		0,02	$0,15 \pm 0,01$		0,02	$0,19 \pm 0,03$
2	0,03	0,10	$0,13 \pm 0,01$	0,05	0,10	$0,15 \pm 0,03$
		0,05	$0,08 \pm 0,01$		0,05	$0,10 \pm 0,02$
		0,02	$0,05 \pm 0,005$		0,02	$0,07 \pm 0,01$

Таблица 3. Метрологические характеристики фотометрической методики определения Fe и Cr в KDP

Характеристика	Определяемый элемент	
	Fe	Cr
Диапазон измерений, мг/кг	0,03 – 4	0,05 – 0,6
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратичное отклонение повторяемости σ , %)	4	6
Предел повторяемости r , % ($n = 2; P = 0,95$)	11	17
Погрешность построения градуировочного графика $\pm \Theta$, %	5	7
Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$ или расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2) $\pm \delta$, %	10	18
Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух разных лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)	14	25

ной пробы, содержащей указанные количества 1,10-фенантролина и гидроксилamina гидрохлорида.

Содержание железа находят по градуировочному графику в интервале концентраций от 0,04 до 1,2 мкг/мл, построенному по результатам измерения оптической плотности стандартных растворов.

Определение железа в содержаниях $(1 - 5) \cdot 10^{-6}$ % масс. ведется на границе чувствительности прибора, поэтому существенное влияние на погрешность измерения оптической плотности оказывают взвешенные частицы, практически неизбежно присутствующие в растворе KDP. Для компенсации их влияния применяют следующий прием: готовят контрольную пробу, содержащую все реактивы, кроме гидрохлорида гидроксилamina, и проводят фотометрирование. Полученное значение оптической плотности, соответствующее величине, вносимой взвешенными частицами, вычитают из показаний фотоэлектроколориметра.

Методика определения хрома. Навеску KDP массой 5 г, взятую с точностью 0,1 г, растворяют в 20 мл 15 %-ного раствора серной кислоты, добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора перманганата калия, доводят до кипения и кипятят в течение 1 мин. В случае если раствор при кипячении начинает обесцвечиваться, в него дополнительно вводят 0,1 – 0,2 мл раствора перманганата калия до устойчивой малиновой окраски. Далее в горячий раствор по каплям добавляют 1 %-ный раствор азида натрия до исчезновения окраски, охлаждают до 20 °С, добавляют 1 мл 0,4 %-ного раствора 1,5-дифенилкарбазида и доводят объем раствора до 25 мл. Измеряют оптическую плотность с помощью фотоэлектроколориметра при 540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно контрольной пробы, имеющей кислотность 0,2 моль/л и содержащей все реактивы, кроме KDP.

Содержание хрома находят по градуировочному графику в интервале концентраций от 0,02 до 0,4 мкг/мл.

Таким образом, разработана методика фотометрического определения примесей железа и хрома в дигидрофосфате калия особой чистоты, позволяющая определять данные элементы на уровне 10^{-6} % масс., и отличающаяся простотой реализации. Описан прием приготовления холостой пробы, позволяющий избежать влияния взвешенных частиц на точность определения малых $(1 - 5 \cdot 10^{-6}$ % масс.) содержаний Fe и Cr. Изучены условия восстановления Fe (II) гидрохлоридом гидроксилamina в фосфатной среде и оценены метрологические характеристики методики.

Разработанная методика внедрена в лаборатории ЗАО «Унихим» (г. Санкт-Петербург) для контроля качества выпускаемого на предприятии дигидрофосфата калия особой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспалов В. И., Бредихин В. И., Ершов В. П. и др. Скоростное выращивание водорастворимых кристаллов и проблемы создания большеапертурных преобразователей частоты света / Изв. АН СССР. Серия физическая. 1987. Т. 51. № 8. С. 1354 – 1360.
2. Пат. 2550877 РФ. № 2013143089/05. Способ выращивания водорастворимых монокристаллов группы дигидрофосфата калия KDP; заявл. 23.09.13; опубл. 20.05.15; бюл. № 14.
3. Бредихин В. И., Ершов В. П., Королихин В. В., Лизякина В. Н. Влияние примесей на кинетику роста кристалла KDP / Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 214 – 219.
4. Портнов В. Н. Влияние примесей на скорость роста граней кристалла из раствора. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского, 2013. — 166 с.
5. Рашкович Л. Н., Шекунов Б. Ю. Влияние примесей на кинетику роста и морфологию граней призмы кристаллов ADP и KDP / Рост кристаллов. 1990. Т. 18. С. 124 – 139.
6. Bredikhin V. I., Ershov V. P., Khlunov N. V. Express-Technique of Solution Quality Determination used for KDP-Group Crystal Growth. Abstracts of the 13th Int. Conf. on Crystal Growth. 30 July – 4 August 2001. Kyoto, Japan. Abstract N 01p-K32-13. P. 197.
7. Fadrus H., Maly J. Rapid extraction-photometric determination of traces of iron (II) and iron (III) in water with 1,10-phenanthroline / Anal. Chim. Acta. 1975. Vol. 77. P. 315 – 316.
8. Krishna Murti G. S. E., Moharir A. V., Sarma V. A. K. Spectrophotometric determination of iron with orthophenanthroline / Microchem. J. 1970. Vol. 15. N 4. P. 585 – 589.
9. American Public Health Association, Standard Methods for Examination of Water and Waste Waters. 12th Ed. — New York, 1965. P. 154.
10. Филатова Л. Н. Комплексообразование железа (III) с ортофосфатом в слабодиссоциированных водных растворах / Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. Вып. 12. С. 3335 – 3339.
11. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов / Пер. с англ. под ред. В. Н. Прусакова. — М.: Мир, 1964. — 902 с.
12. Масалович В. М., Агасян П. К., Николаева Е. Р. Фотометрическое определение железа в фосфористой кислоте и фосфитах / Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. № 8. С. 914 – 916.
13. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. — М.: Наука, 1979. — 221 с.
14. Булатицкий К. К., Лобанова А. В. Оценка воспроизводимости по характеристикам неопределенности измерений / Методы оценки соответствия. 2010. № 11. С. 44 – 47.
15. МУ 6/113-30-19-83. Нормируемые показатели точности измерений, регламентированных в документации на химическую продукцию. — М.: Минхимпром, 1985.
16. Булатицкий К. К. Расчетно-экспериментальный метод аттестации МВИ в интерпретации статистической модели / Компетентность. 2006. № 7/36. С. 52 – 58.

REFERENCES

1. Bepalov V. I., Bredikhin V. I., Ershov V. P., et al. Rapid growth of water-soluble crystals and development problems of large-sized frequency converters / Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 1987. Vol. 51. N 8. P. 1354 – 1360 [in Russian].
2. Pat. RF 2550877. N 2013143089/05. Method for growing water-soluble potassium dihydrogenphosphate (KDP) single crystals; appl. 23.09.13; publ. 20.05.15; Byull. Otkryt. Izobret. N 14 [in Russian].
3. Bredikhin V. I., Ershov V. P., Korolikhin V. V., Lizyakina V. N. Effect of impurities on the growth kinetics of KDP crystal / Kristallografiya. 1987. Vol. 32. Issue 1. P. 214 – 219 [in Russian].
4. Portnov V. N. Effect of impurities on the crystal faces growth rate from solution. — Nizhnii Novgorod: Izd. Nizhegor. Gos. Univ. im. N. I. Lobachevskogo, 2013. — 166 p. [in Russian].
5. Rashkovich L. N., Shekunov B. Yu. Effect of impurities on growth kinetics and prismatic faces morphology of ADP and KDP crystals / Rost Kristal. 1990. Vol. 18. P. 124 – 139 [in Russian].
6. Bredikhin V. I., Ershov V. P., Khlunov N. V. Express-Technique of Solution Quality Determination used for KDP-Group Crystal Growth. Abstracts of the 13th Int. Conf. on Crystal Growth. 30 July – 4 August 2001. Kyoto, Japan. Abstract N 01p-K32-13. P. 197.
7. Fadrus H., Maly J. Rapid extraction-photometric determination of traces of iron (II) and iron (III) in water with 1,10-phenanthroline / Anal. Chim. Acta. 1975. Vol. 77. P. 315 – 316.

8. **Krishna Murti G. S. E., Moharir A. V., Sarma V. A. K.** Spectrophotometric determination of iron with orthophenanthroline / *Microchem. J.* 1970. Vol. 15. N 4. P. 585 – 589.
9. American Public Health Association, *Standard Methods for Examination of Water and Waste Waters*. 12th Ed. — New York, 1965. P. 154.
10. **Filatova L. N.** Complexing of iron (III) with orthophosphate-ion in weakly acidic aqueous solutions / *Russ. J. Inorg. Chem.* 1974. Vol. 19. Issue 12. P. 3335 – 3339.
11. **Sandell E. B.** *Colorimetric determination of traces of metals*. — New York: Interscience publishers, 1959.
12. **Masalovich V. M., Agasyan P. K., Nikolaeva E. R.** Spectrofotometric determination of iron in phosphorous acid and phosphites / *Zavod. Lab.* 1966. Vol. 32. N 8. P. 914 – 916 [in Russian].
13. **Lavrukhina A. K., Yukina L. V.** *Analytical chemistry of chromium*. — Moscow: Nauka, 1979. — 221 p. [in Russian].
14. **Bulatitskii K. K., Lobanova A. V.** Estimation of reproducibility on the characteristics of measurement uncertainty / *Met. Otsenki Sootv.* 2010. N 11. P. 44 – 47 [in Russian].
15. MU 6/113-30-19-83. Specified parameters of measurement accuracy which are regulated in chemical products documentation. — Moscow: Minkhimprom, 1985.
16. **Bulatitskii K. K.** An exercising-experimental method of procedure of measurements attestation in terms of statistical model / *Kompetentnost'*. 2006. N 7/36. P. 52 – 58 [in Russian].