

УДК 543.42

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-153-166>

Подбор оптимальных условий для спектрофотометрического определения фосфора в археологических находках из чугуна с применением восстановителей – аскорбиновой кислоты и соли Мора

Н.В. Волкова¹✉, М.И. Белоусова¹, С.Д. Тюрин¹, Е.Д. Куприянова¹

¹ Пензенский государственный университет
ул. Красная, д. 40, г. Пенза 440026, Российская Федерация

✉ e-mail: balikovan@mail.ru

Резюме

Целью работы являлся подбор условий для количественного спектрофотометрического определения фосфора в археологических находках из железа с применением восстановителей – аскорбиновой кислоты и соли Мора.

Методы. В качестве объекта исследования выбран фрагмент чугунного предмета, обнаруженный при проведении археологических раскопок в Саловском селище на территории Пензенской области. Приготовление реактивов и спектрофотометрический анализ содержания фосфора проводили в соответствии с ГОСТ 2604.4–87 «Чугун легированный. Методы определения фосфора». Для оценки достоверности результатов были выявлены промахи согласно критерию Смирнова, для оценки точности результатов были рассчитаны дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение определения содержания фосфора. Для выявления влияния восстановителя на результаты определения фосфора был проведен однофакторный дисперсионный анализ.

Результаты. В ходе выполнения работы были подобраны условия растворения образцов: масса навески, необходимый объем азотной кислоты, разведение проб, объем реагентов для анализа. Эксперимент, направленный на поиск восстановителя желтого фосфорно-молибденового комплекса, продемонстрировал удовлетворительные результаты при использовании соли Мора. Адекватность замены аскорбиновой кислоты на соль Мора доказывается близкими значениями содержания фосфора в исследуемых образцах: с использованием восстановителя аскорбиновой кислоты содержание фосфора составило $(1,74 \pm 0,15)\%$, а с использованием соли Мора – $(1,72 \pm 0,24)\%$.

Заключение. Результаты, полученные в ходе исследования, позволяют заключить, что соль Мора может быть использована в качестве восстановителя при определении фосфора в виде синего гетерополикомплекса в железных сплавах.

Ключевые слова: спектрофотометрия; определение фосфора; фосфорно-молибденовый комплекс; железный сплав.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Подбор оптимальных условий для спектрофотометрического определения фосфора в археологических находках из чугуна с применением восстановителей – аскорбиновой кислоты и соли Мора / Н.В. Волкова, М.И. Белоусова, С.Д. Тюрин, Е.Д. Куприянова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 4. С. 153–163. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-153-166>

Поступила в редакцию 16.10.2024

Подписана в печать 06.11.2024

Опубликована 13.12.2024

Selection of optimal conditions for the spectrophotometric determination of phosphorus in archaeological finds made of cast Iron using reducing agents – ascorbic acid and Mohr salt

Nataliya V. Volkova¹✉, Margarita I. Belousova¹, Sergey D. Tyurin¹, Ekaterina D. Kupriyanova¹

¹ Penza State University
40 Krasnaya Str., Penza 440026, Russian Federation

✉ e-mail: balikovan@mail.ru

Abstract

Purpose of research. The aim of the work was to select conditions for the quantitative spectrophotometric determination of phosphorus in archaeological finds made of Iron using reducing agents – ascorbic acid and Mohr salt.

Methods. A fragment of a cast-iron object discovered during archaeological excavations in the Salovsky settlement on the territory of the Penza region was chosen as the object of research. Reagent preparation and spectrophotometric analysis of phosphorus content were carried out in accordance with GOST 2604.4–87 Alloyed cast iron. Methods for the determination of phosphorus. To assess the reliability of the results, errors were identified according to the Smirnov criterion, and to assess the accuracy of the results, the variance, standard deviation and relative standard deviation of the determination of phosphorus content were calculated. To identify the effect of the reducing agent on the results of phosphorus determination, a one-factor analysis of variance was performed.

Results. In the course of the work, the conditions for dissolving the samples were selected: the weight of the sample, the required volume of nitric acid, dilution of the samples, the volume of reagents for analysis. An experiment aimed at searching for a reducing agent of the yellow phosphorous-molybdenum complex has demonstrated satisfactory results when using the Mohr salt. The adequacy of replacing ascorbic acid with Mohr salt is proved by the close values of the phosphorus content in the studied samples: using the ascorbic acid reducing agent, the phosphorus content was $(1.74 \pm 0.15)\%$, and using Mohr salt $(1.72 \pm 0.24)\%$.

Conclusion. The results obtained during the study allow us to conclude that the Mohr salt can be used as a reducing agent in the determination of phosphorus in the form of blue heteropolycomplex in iron alloys.

Keywords: spectrophotometry; determination of phosphorus; phosphorous-molybdenum complex; Iron alloy.

Conflict of interest: The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Volkova N.V., Belousova M.I., Tyurin S.D., Kupriyanova E.D. Selection of optimal conditions for the spectrophotometric determination of phosphorus in archaeological finds made of cast Iron using reducing agents – ascorbic acid and Mohr salt. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(4):153–166. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-153-166>

Received 16.10.2024

Accepted 06.11.2024

Published 13.12.2024

Введение

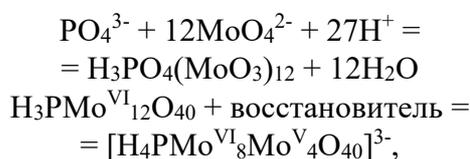
Северо-восточная часть Пензенской области вызывает интерес у исследователей-историков, поскольку на ее территории находится ряд археологических памятников, изучение которых началось еще в XVIII в. [1] Исследование древних селищ и анализ найденных на месте раскопок предметов помогает в изучении торговых связей на территории Верхнего Посурья в XI–XIV вв. [2] Одним из объектов изучения археологов является Саловское селище в Пензенском районе Пензенской области [3]. На территории городища найдены образцы чугунной посуды, предметы быта и железные крицы. В Верхнее Посурье чугун и железные крицы могли поступать в качестве экспортных товаров. Однако многочисленные находки железного шлака, обугленных костей домашних животных и кусочки мела дают археологам основание предполагать, что это – подтверждение наличия местного железоплавильного производства. Наличие шлака – основного побочного продукта металлургии – непосредственно свидетельствует о том, что на данной территории функционировало железоплавильное и/или железообрабатывающее производство [2]. Определяя наличие различных примесей в железе, можно классифицировать металл по регионам распространения этих примесей [4]. Так как в Пензенской области отсутствуют богатые железом рудные месторождения, основным сырьем для выплавки металла в Посурье могли служить болотные и луговые руды с высоким содержанием фосфора [6]. Таким образом, повышенное содержание фосфора в археологических находках могло бы указывать на использование руд, содержащих высокое количество фосфора, в производстве железа. Однако задача определения элементов в археологических находках усложняется необходимостью

подбора условий для их полного растворения и использования методик, которые позволяют проводить элементный анализ при низком содержании определяемого элемента в пробе, высоком содержании мешающих или труднорастворимых примесей, таких как силикаты [1].

Обычно фосфор определяют в виде гетерополикислот, главным образом молибденовых [5], спектрофотометрическими [6], экстракционно-фотометрическими [7], электрохимическими [8], титриметрическими [9], гравиметрическими методами, а также посредством высокоэффективной жидкостной хроматографии [10] и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [11]. Повысить селективность определения фосфора в присутствии примесей кремния, германия и мышьяка можно с помощью различных вариантов ВЭЖХ [10]. Высокие концентрации фосфора определяют гравиметрически в виде аммонийных солей гетерополикислот. Однако такие методы определения являются трудоемкими, длительными и неэффективными. Метод АЭС-ИСП является одним из наиболее удобных для количественного определения фосфора [12]. Он характеризуется низкими пределами детектирования и обеспечивает линейность зависимости аналитического сигнала от концентрации в широком диапазоне концентраций, а также гарантирует отсутствие межэлементных влияний [11].

Одним из самых простых, дешевых, достаточно экспрессных и селективных методов определения фосфора является спектрофотометрический [13]. Существует ряд методик спектрофотометрического определения содержания фосфора в различных объектах [14]. Спектрофотометрическое определение фосфора преимущественно основано на образовании гетерополикомплексов (ГПК), в которых центральным атомом выступает фосфор, а

координированными группами служат полианионы молибдата. Фотометрические методы определения содержания фосфора основаны на реакции образования желтого иона и его восстановленной формы – синего фосфорно-молибденового комплекса (ФМК). Также известен метод, основанный на образовании желтого фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса. Существуют также косвенные методы, которые основаны на применении хлоранилатов или на определении молибдата, входящего в состав молибдофосфорной кислоты [5]. Желтые и получаемые в ходе их восстановления синие формы гетерополикислот отличаются высокими значениями молярного коэффициента поглощения (для фосфорномолибденовой кислоты порядка $16300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что позволяет использовать их для определения даже крайне малых концентраций фосфора. Образование желтой и синей форм гетерополикислот могут быть описаны в упрощенных формах в виде следующих уравнений реакций [15]:



где $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ – комплексное соединение желтого цвета (α -форма); $[\text{H}_4\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}]^{3-}$ – комплексное соединение синего цвета (β -форма).

Группа методов, основанных на образовании желтых гетерополикислот, характеризуется меньшей чувствительностью, но в то же время обеспечивает большую надежность результатов. Наибольшей чувствительностью отличаются методы, основанные на колориметрировании фосфорно-молибденовой сини, экстрагированной органическими растворителями [8]. Установлено, что наиболее интенсивным поглощением излучения обладают синие фосфорно-молибденовые гетерополикислоты состава $\text{H}_3[\text{H}_4\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}]$,

в которых только часть молибдена находится в пятивалентном состоянии. Этот метод получил широкое распространение благодаря своей довольно высокой чувствительности, особенно при проведении измерений в инфракрасной области спектра. Использование синих гетерополикислот особенно предпочтительно, когда необходимо проводить анализ в присутствии больших количеств железа или окрашенных в желтый цвет органических соединений. Фосфор в виде фосфорно-молибденовой сини определяют в различных объектах, в том числе в органических соединениях, биологических материалах, нефтепродуктах, природных и сточных водах, в сталях, меди, никеле, хrome, титановых и алюминиевых сплавах. Определению мешают сильные восстановители и окислители, а также мышьяк (V), кремний и германий, образующие с молибдатом гетерополикислоты, которые способны восстанавливаться до соответствующих синей. Применение антимоилтартрата калия в качестве катализатора позволило сильно упростить определение фосфора [16].

Целью нашей работы являлся подбор условий для количественного спектрофотометрического определения фосфора в археологических находках из железа, обнаруженных в Саловском селище на территории Пензенской области, с применением восстановителей – аскорбиновой кислоты и соли Мора.

Материалы и методы

В настоящее время действующим нормативным документом, регламентирующим методы анализа фосфора в чугунах, является ГОСТ 2604.4–87 «Чугун легированный. Методы определения фосфора». При проведении исследований нами были использованы следующие реактивы: кислота азотная HNO_3 (х.ч.), кислота соляная HCl (х.ч.), кислота серная H_2SO_4 (х.ч.),

аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), дигидрофосфат натрия дигидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), перманганат калия KMnO_4 (ч.д.а.), сульфит натрия Na_2SO_3 (ч.д.а.), кислота аскорбиновая (ч.д.а.), соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (ч.д.а.), антимоилтартрат калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), гидроксилamina гидрохлорид $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (ч.д.а.). В работе использовались растворы со следующими концентрациями: азотная кислота 1:2; серная кислота с нормальной концентрацией 3 моль/дм³ и 8 моль/дм³; перманганат калия 40 г/дм³; сульфит натрия 100 г/дм³; серномолибдатный реактив 7 г/дм³ и 55,2 г/дм³; аскорбиновая кислота 40 г/дм³; антимоилтартрат калия 3 г/дм³; соляная кислота 1:1; гидроксила-

мин гидрохлорид 200 г/дм³; соль Мора 162,3 г/дм³; аммиак 1:1, а также раствор дигидрофосфата натрия с концентрацией фосфора 0,001 г/см³ (раствор А) и 0,00001 г/см³ (раствор Б). Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5300В при длине волны 630 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Обработку спектральных данных проводили с помощью Microsoft Excel 2016.

Результаты и их обсуждение

Объектом нашего исследования являлся фрагмент предположительно чугуна предмета (рис. 1), найденный в Саловском селище, расположенном вблизи села Саловка Пензенской области.



Рис. 1. Объект исследования

Fig. 1. Object of study

Построение градуировочного графика для фотометрического определения фосфора с применением восстановителя – аскорбиновой кислоты

Все реактивы, необходимые для проведения анализа, готовили в соответствии с ГОСТ 2604.4–87. Градуировочные растворы с концентрацией фосфора 0,0001; 0,00015; 0,0002; 0,00025 и 0,0003 г/л были приготовлены из стандартного раствора Б, содержащего дигидрофосфат натрия с массовой концентрацией фосфора 0,01 г.

В каждую колбу объемом 100 мл добавляли 20 мл воды, 10 мл раствора серномолибдатного реактива, 5 мл раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл раствора антимоилтартрата калия, доводили до метки водой и перемешивали. Спустя 45 мин измеряли оптическую плотность растворов. По средним значениям трех параллельных измерений строили градуировочный график в координатах зависимости оптической плотности от концентрации фосфора (рис. 2).

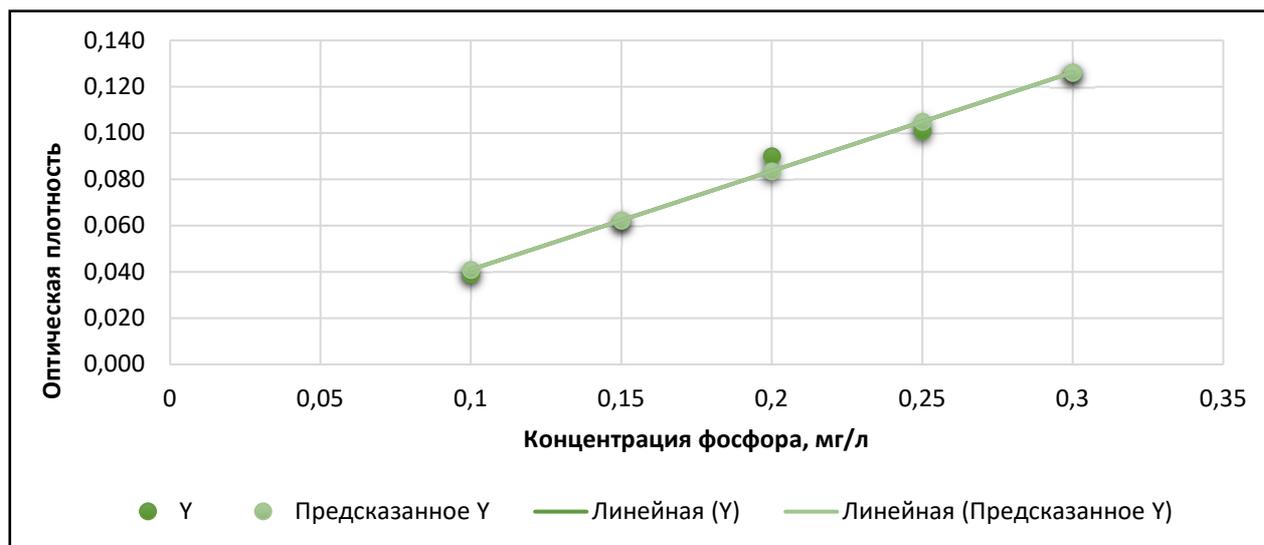


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации фосфора с использованием восстановителя – аскорбиновой кислоты

Fig. 2. Dependence of the optical density of solutions on phosphorus concentration using a reducing agent - ascorbic acid

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид

$$A = 0,43C - 0,0016.$$

Концентрацию фосфора в исследуемых растворах можно определить по уравнению регрессии

$$C = \frac{A + 0,0016}{0,43},$$

где C – концентрация фосфора в растворе; A – оптическая плотность раствора.

Фотометрическое определение содержания фосфора в железных сплавах с использованием восстановителя – аскорбиновой кислоты

Важным этапом анализа является пробоподготовка. Для точного определения фосфора необходимо полное растворение пробы с переводом фосфатов в растворимую форму. Аналитической формой при определении фосфора является фосфат-ион PO_4^{3-} , поэтому важно, чтобы в ходе пробоподготовки все соединения фосфора были переведены в фосфорную кислоту и фосфаты [5]. В минералах, рудах и концентратах фосфор находится в

виде ортофосфатов. Разложение этих материалов может быть выполнено с использованием как окисляющих кислот (азотная, смесь азотной и соляной, соляная кислота, насыщенная бромом), так и неокисляющих кислот. В случае использования неокисляющих кислот, таких как соляная или серная, существует риск потери фосфора в виде фосфина. Для полного окисления фосфора после растворения металла или сплава до ортофосфорной кислоты часто используют окислители, такие как перманганат калия или хлорную кислоту, нагретую до выделения ее паров [18].

Согласно ГОСТ 2604.4–87, исследуемый образец был растворен нами в азотной кислоте (1:2), полученный при этом раствор содержал нерастворимый остаток. Для того чтобы убедиться в силикатной природе остатка, мы провели параллельный эксперимент, растворив навеску исследуемого сплава в соляной кислоте в присутствии фторида натрия. Полное растворение образца позволяет предположить, что примеси имеют силикатную природу и не содержат фосфатов. Принимая во внимание слабое развитие технологий выплавки железа в средние века,

можно допустить присутствие речного песка в продуктах железоплавильного производства. Поскольку определение фосфора в солянокислых средах по данной методике невозможно, в дальнейшем образцы сплава растворялись в азотной кислоте.

Предварительный эксперимент показал, что исследуемый нами образец содержит фосфор в большем количестве, чем легированные чугуны и стали, поэтому на первом этапе работы нами были подобраны разбавления растворов образца с целью получения проб с оптимальными значениями оптической плотности. Кроме того, навеска пробы была уменьшена с рекомендуемых 0,3 до 0,05 г. Для проведения анализа были подобраны следующие условия: навеску сплава массой 0,05 г растворяли в 60 мл азотной кислоты (1:2), прибавляли к кипящему раствору перманганата калия до выпадения бурого осадка оксида марганца (IV), раствор кипятили 1–2 мин, охлаждали, количественно пере-

носили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки. Аликвоту раствора в 25 мл вносили в химический стакан, при кипячении добавляли раствор сульфита натрия до полного просветления и кипятили до удаления оксидов азота, переносили в колбу на 100 мл, доводили до метки и фильтровали, отбрасывая первые порции фильтра, предварительно ополоснув ими колбу. В мерную колбу на 100 мл отмеряли 2 мл анализируемого раствора, в каждую колбу добавляли 20 мл воды, 10 мл серно-молибдатного реактива, 5 мл раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл раствора антимоилтартрата калия. Контрольные растворы вместо серномолибдатного реактива содержали 10 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/дм³. Спустя 45 мин измеряли оптическую плотность растворов. Эксперимент проводили в шестнадцати повторностях. Результаты определения фосфора в исследуемом образце представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения фосфора в образце, полученные с применением восстановителя – аскорбиновой кислоты

Table 1. Results of determination of phosphorus in a sample obtained using a reducing agent – ascorbic acid

Номер пробы	Концентрация фосфора, мг/л	Содержание фосфора в образце, %
1	0,048	1,92
2	0,048	1,92
3	0,048	1,92
4	0,048	1,92
5	0,041	1,64
6	0,058	2,32
7	0,039	1,56
8	0,044	1,76
9	0,039	1,56
10	0,044	1,76
11	0,039	1,56
12	0,046	1,84
13	0,046	1,84
14	0,044	1,76
15	0,039	1,56
16	0,039	1,56
Среднее	0,044	1,78

Для оценки достоверности результатов нами были рассчитаны возможные промахи согласно критерию Смирнова. Для выявления грубых ошибок была принята нуль-гипотеза об отсутствии промахов и вычислены величины $\lambda_{\text{эксп}}$ по следующим формулам:

$$\lambda_{\text{эксп}}(n) = \frac{x_n - \bar{x}}{S_{f,\pi}}; \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{эксп}}(1) = \frac{\bar{x} - x_1}{S_{f,\pi}}, \quad (2)$$

где \bar{x} – среднее арифметическое выборки, включающей сомнительную варианту; $S_{f,\pi}$ – стандартное квадратичное отклонение; x_n и x_1 – сомнительные варианты.

Значения $\lambda_{\text{эксп}}$ сравнивали с значениями $\lambda_{\text{крит}}$, найденными по таблице критических значений критерия Смирнова [4]. В нашем эксперименте $\lambda_{\text{крит}} (n = 16; \alpha = 0,005)$ составило 2,523; $\lambda_{\text{эксп}(16)} = 2,639$. Согласно произведенным расчетам $\lambda_{\text{эксп}(16)} > \lambda_{\text{крит}}$, а значит, значение содержания фосфора равно 2,32% является промахом. Данное значение было исключено, расчет повторен, промахи не выявлены.

Среднее арифметическое значение содержания фосфора в образце составило

$$\bar{X} = \frac{26,13 \%}{15} = 1,74\%.$$

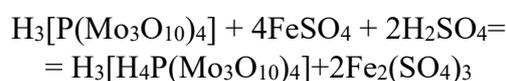
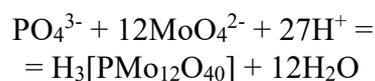
Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение определения содержания фосфора в исследуемом сплаве для спектрофотометрического метода анализа с использованием восстановителя – аскорбиновой кислоты составили: $S^2 = 0,023\%^2$; $S_{f,\pi} = 0,15\%$; $S_r = 8,62\%$.

Фотометрическое определение фосфора с применением восстановителя – соли Мора

Метод, впервые предложенный Осмондом и Дениже для количественного определения фосфора, основывается на восстановлении ФМК в комплексное со-

единение синего цвета. Для восстановления желтого комплексного соединения авторы методики использовали хлорид олова (II) [8]. В последующем были проведены исследования по использованию других восстановителей, таких как олово, оксалат олова, аскорбиновая кислота, серноокислый гидразин, гидрохинон, аминокнафтолсульфоновая кислота с гидросульфитом натрия, йодистый водород, *n*-метиламинофенолсульфат (метол), солянокислый гидросиламин, фенилтиосемикарбазид, *n*-фенилендиамин и др. В качестве мягких восстановителей, которые не восстанавливают избыток молибденовой кислоты, следует отметить аскорбиновую кислоту, гидросиламин и пр. [5]

Согласно методике, изложенной в ГОСТ 2604.4–87, в качестве восстановителя для получения фосфорно-молибденовой сини предложено использовать железозаммонийные квасцы. Однако в железозаммонийных квасцах железо имеет степень окисления +3, из чего можно сделать вывод, что данное вещество не подходит для восстановления фосфорно-молибденовой гетерополикислоты. Нами было сделано предположение о том, что замена железозаммонийных квасцов на соль Мора, в которой железо имеет степень окисления +2, позволит восстановить фосфорно-молибденовую гетерополикислоту в ходе реакций:



Построение градуировочного графика для фотометрического определения фосфора с применением восстановителя – соли Мора

Градуировочные растворы с концентрацией фосфора 0,00025; 0,0005; 0,00075; 0,001; 0,00125; 0,0015; 0,00175 и 0,002 г/л были приготовлены из стандартного раствора Б, содержащего дигидрофосфат

натрия с массовой концентрацией фосфора 0,01 г. В каждую колбу объемом 100 мл добавляли 20 мл воды, 10 мл 0,1 М раствора соли Мора, 5 мл раствора гидроксиламина гидрохлорида, 8 мл серно-молибдатного реактива. Спустя 45 мин измеряли

оптическую плотность растворов. По средним значениям трех параллельных измерений строили градуировочный график в координатах зависимости оптической плотности от концентрации фосфора (рис. 3).

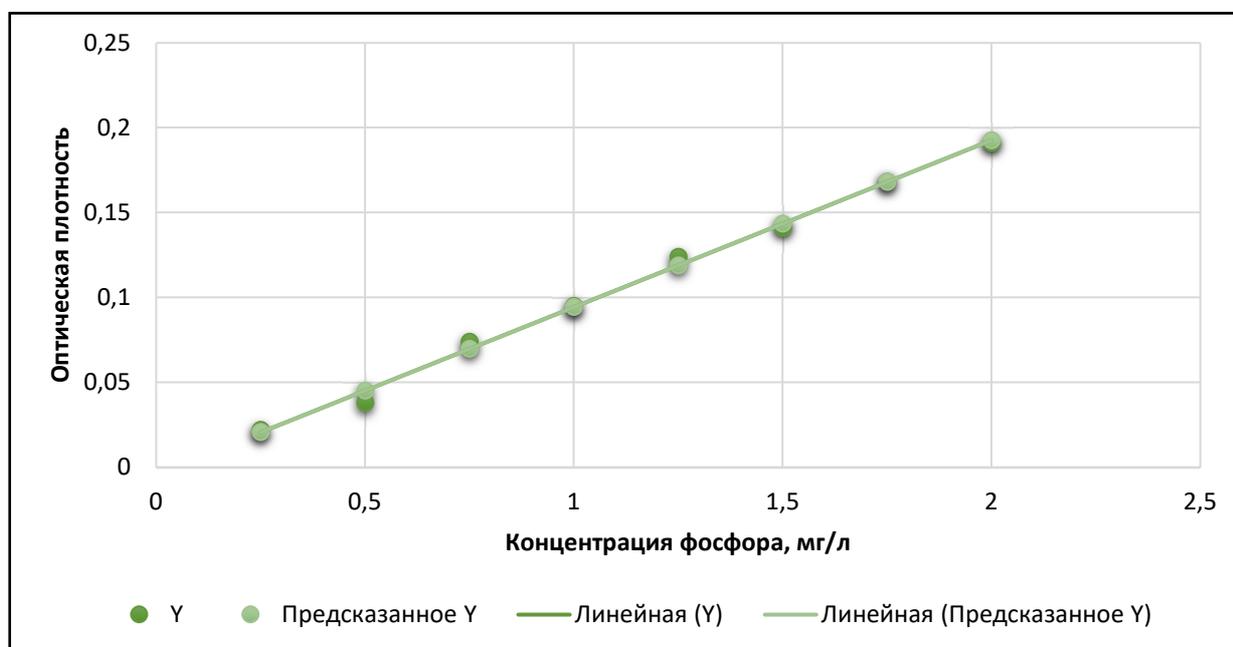


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации фосфора с использованием восстановителя – соли Мора

Fig. 3. Dependence of the optical density of solutions on phosphorus concentration using a reducing agent – Mohr's salt

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид

$$A = 0,098C - 0,0039.$$

Концентрацию фосфора в исследуемых растворах можно определить по уравнению регрессии

$$C = \frac{A + 0,0039}{0,098},$$

где C – концентрация фосфора в растворе; A – оптическая плотность раствора.

Фотометрическое определение содержания фосфора в железных сплавах с использованием восстановителя – соли Мора

Для определения содержания фосфора в пробе 0,0500 г железного сплава

растворяли при нагревании в 60 мл азотной кислоты (1:2), прибавляли раствор перманганата калия до выпадения бурого осадка оксида марганца (IV) и кипятили 1–2 мин. Раствор охлаждали, переносили в мерную колбу и доводили до 100 мл. Аликвоту в 25 мл переносили в химический стакан, при кипячении прибавляли по каплям раствор гидроксиламина гидрохлорида до полного просветления и кипятили до удаления оксидов азота. Полученный раствор переносили в колбу на 100 мл, доводили до метки и фильтровали, отбрасывая первые порции фильтра, предварительно ополоснув ими колбу. В химические стаканы переносили по 2 см³ полученного фильтрата, 20 см³ воды, 10 см³ раствора соли Мора и добавляли по кап-

лям аммиак до возникновения не исчезающей мути гидроксида железа, затем приливали 5 см³ раствора гидросиламина гидрохлорида, нагревали на водяной бане до обесцвечивания. Растворы переносили в мерные колбы на 100 мл, добавляли 8 см³ серномолибдатного реактива. Контрольные растворы вместо серно-молибдатного реактива содержали 8 см³ серной

кислоты с молярной концентрацией эквивалента 8 моль/дм³. Спустя 45 мин измеряли оптическую плотность растворов. Эксперимент проводили в шестнадцати повторностях. Полученные значения концентрации растворов и содержание фосфора в исследуемом образце представлены в таблице 2.

Таблица 2. Концентрации исследуемых растворов и содержание фосфора в образце, полученные с применением восстановителя – соли Мора

Table 2. Concentrations of the solutions under study and the phosphorus content in the sample, obtained using a reducing agent - Mohr's salt

Номер пробы	Концентрация фосфора, мг/л	Содержание фосфора в образце, %
1	0,25	2,00
2	0,26	2,08
3	0,19	1,52
4	0,19	1,52
5	0,19	1,52
6	0,19	1,52
7	0,22	1,76
8	0,19	1,52
9	0,21	1,68
10	0,18	1,44
11	0,23	1,84
12	0,19	1,52
13	0,19	1,52
14	0,24	1,92
15	0,26	2,08
16	0,25	2,00
Среднее	0,21	1,72

Для оценки достоверности результатов нами были рассчитаны возможные промахи согласно критерию Смирнова. Промахов в полученных результатах не выявлено.

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение определения содержания фосфора в исследуемом сплаве для спектрофотометрического метода анализа с использованием восстановителя – соли Мора составили: $S^2 = 0,06\%$; $S_{f,п} = 0,24\%$; $S_r = 13,95\%$. Таким

образом, применение соли Мора в качестве восстановителя для фосфорно-молибденовой гетерополикислоты показало удовлетворительные результаты, однако точность анализа в данном случае оказалась несколько ниже, чем при использовании аскорбиновой кислоты.

Для выявления влияния восстановителя на результаты определения фосфора был проведен однофакторный дисперсионный анализ [20]. При проведении ана-

лиза была принята следующая нуль-гипотеза: влияние восстановителя на определение содержания фосфора в образцах железных сплавов отсутствует.

Общее выборочное среднее, полученное в двух экспериментах, составило

$$\bar{y} = \frac{1,74 + 1,72}{2} = 1,73.$$

Суммы квадратов отклонений измерений от общего среднего Q_1 и Q_2 равны

$$Q_1 = 15 \cdot (1,74 - 1,73)^2 + 16 \cdot (1,72 - 1,73)^2 = 0,0031;$$

$$Q_2 = 0,323 + 0,832 = 1,155.$$

Факторная (межгрупповая) дисперсия равна:

$$S_1^2 = \frac{0,0031}{2 - 1} = 0,0031.$$

Остаточная дисперсия равна

$$S_2^2 = \frac{1,155}{31 - 2} = 0,0399.$$

Экспериментальная величина критерия Фишера равна

$$\lambda_{\text{эксп}} = \frac{0,0031}{0,0399} = 0,078.$$

Критическое значение критерия Фишера $\lambda_{\text{крит}} = F_{\text{крит}}$ для уровня значимости для степеней свободы $df_1 = 2 - 1 = 1$ и $df_2 = 31 - 2 = 29$ равняется 4,18 [4]. Отсюда можно сделать вывод, что $\lambda_{\text{эксп}} < \lambda_{\text{крит}}$, и нуль-гипотеза принимается, т.е. влияние восстановителя на определение содержания фосфора в исследуемом образце не выявлено. В дальнейших исследованиях возможно использование соли Мора в качестве восстановителя желтого фосфорно-молибденового комплекса в синюю форму гетерополикислоты при спектрофотометрическом определении фосфора.

Выводы

Таким образом, задачей нашего исследования был подбор условий для спектрофотометрического определения фосфора в археологических находках, представляющих собой предположительно железные сплавы. В ходе выполнения работы были подобраны условия растворения образцов: масса навески, необходимый объем азотной кислоты, разведение проб, объем реагентов для анализа. Эксперимент, направленный на поиск восстановителя желтого ФМК – соли двухвалентного железа, продемонстрировал удовлетворительные результаты при использовании соли Мора. Адекватность замены аскорбиновой кислоты на соль Мора доказывается близкими значениями содержания фосфора в исследуемых образцах: с использованием восстановителя аскорбиновой кислоты содержание фосфора составило $(1,74 \pm 0,15)\%$, а с использованием соли Мора – $(1,72 \pm 0,24)\%$. Из вышесказанного можно сделать вывод, что соль Мора может быть использована в качестве восстановителя при определении фосфора в виде синего ГПК в железных сплавах. Актуальность использования данного восстановителя объясняется также относительно низкой стоимостью и доступностью по сравнению с аскорбиновой кислотой.

Подобранные нами условия спектрофотометрического определения фосфора позволяют определять содержание фосфора спектрофотометрическим методом в археологических находках из железа. Количественный химический анализ находок в дальнейшем позволит составить статистическую базу данных по железолитейному и кузнечному ремесленному производству на Саловском I селище и в Верхнем Посурье в целом.

Список литературы

1. Волкова Н.В., Тюрин С., Белоусова М. Сравнительный анализ спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов определения общего железа в археологических находках болотной руды // Международный научно-исследовательский журнал. 2024. № 8 (146). URL: <http://research-journal.org/archive/8-146-2024-august/10.60797/IRJ.2024.146.B9>
2. Винничек В.А., Винничек К.М. Средневековые древности Никольского селища. Пенза: Институт регионального развития Пензенской области, 2023. 88 с.
3. Винничек В.А., Винничек К.М. Изучение чугунных котлов и шлаков с Саловского I селища // Поволжская археология. 2024. № 2 (48). 2024. С. 61–67.
4. Водясов Е.В., Зайцева О.В. Что может рассказать археологу железный шлак? // Вестник Томского государственного университета. История. 2017. № 47. С. 107–115.
5. Виноградов А.А. Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1974. 220 с.
6. Ядыкова Н.Ю. Фотометрическое определение фосфора в составе ионного ассоциата фосфорномодибденовой кислоты с малахитовым зеленым // Современные проблемы медицины и естественных наук: сборник статей Всероссийской научной конференции. Т. 7. Йошкар-Ола: Марийский гос. ун-т, 2018. С. 355–358.
7. Басова Е.М., Иванов В.М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2012. № 3. С. 165–180.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
9. Титриметрическое определение фосфора в водных растворах Мо-V-фосфорных гетерополикислот и катализаторах на их основе / В.Ф. Одяков, Е.Г. Жижина, М.В. Пантелеева, С.А. Воробьев, А.Н. Кокорина // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. № 1. С. 20–26.
10. Определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот методом ион-парной обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.В. Крохин, Д.Б. Дубовик, А.В. Иванов, О.А. Шпигун // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2002. Т. 43, № 1. С. 20–24.
11. Зубова Ж.Л., Какуркин Н.П., Лапина З.В. Определение фосфора в ферросплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25, №8 (124). С. 93–98.
12. Макаров В.А., Савостеенко Т.К. Определение массовой доли фосфора в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Литье и металлургия. 2021. № 1. С. 86–90.
13. Данилина Е.И., Орлова Н.Г. Совместное кинетическое определение фосфатов и силикатов в виде ванадомолибденовых гетерополикислот // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2011. № 33 (250). С. 61–67.
14. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ / М.И. Булатов, А.А. Ганеев, А.И. Дробышев [и др.]. СПб.: Лань, 2019. 584 с.
15. The Molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box / E.A. Nagul, I.D. McKelvie, P. Worsfold, S.D. Kolev // Anal. Chim. Acta. 2015. Vol. 890. P. 60–82.
16. Knochen M., Rodriguez-Silva J.C., Silva-Silva J. Exploitation of reaction mechanisms for sensitivity enhancement in the determination of phosphorus by sequential injection analysis // Talanta. 2020. Vol. 209. P. 120–145.
17. Волкова Н.В., Тюрин С.Д., Флягин А.А. Сравнительный анализ различных методов определения общего железа в болотной руде // Вестник Пензенского государственного университета. 2023. № 4 (44). С. 114–120.

18. Аналитическая химия. Химический анализ / И.Г. Зенкевич, С.С. Ермаков, Л.А. Карцова [и др.]. 2-е изд., стер. СПб.: Лань, 2022. 444 с.
19. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. СПб.: Лань, 2022. 236 с.
20. Аннаева М., Атанепесова А. Однофакторный дисперсионный анализ и применение в статистике // Всемирный ученый. 2023. № 9. С. 267–270.

References

1. Volkova N.V., Tyurin S., Belousova M. Comparative analysis of spectrophotometric and atomic absorption methods for determining total Iron in archaeological finds of bog ore. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal = International Scientific Research Journal*. 2024;(8). (In Russ.) Available at: <http://research-journal.org/archive/8-146-2024-august/10.60797/IRJ.2024.146.B9>
2. Vinnichuk V.A., Vinnichuk K.M. Medieval antiquities of the Nikolskoye settlement. Penza: Institut regional'nogo razvitiya Penzenskoi oblasti; 2023. 88 p. (In Russ.)
3. Vinnichuk V.A., Vinnichuk K.M. Study of cast-iron boilers and slags from the Salovskoye I settlement. *Povolzhskaya arkheologiya = Volga region archeology*. 2024;(2):61–67. (In Russ.)
4. Vodyasov E.V., Zaitseva O.V. What can iron slag tell an archaeologist? *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Istoriya = Bulletin of Tomsk State University. History*. 2017;(47):107–115. (In Russ.)
5. Vinogradov A.A. Analytical chemistry of phosphorus. Moscow: Nauka; 1974. 220 p. (In Russ.)
6. Yadykova N.Yu. Photometric determination of phosphorus in the composition of the ionic associate of phosphodibdic acid with malachite green. In: *Sovremennye problemy meditsiny i estestvennykh nauk: sbornik statei Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii = Modern problems of medicine and natural sciences: collection of articles from the All-Russian scientific conference*. Vol. 7. Yoshkar-Ola: Mariiskii gos. un-t; 2018. P. 355–358. (In Russ.)
7. Basova E.M., Ivanov V.M. Spectrophotometric determination of orthophosphate ions in formation waters for indicator studies. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya = Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry*. 2012;(3):165–180. (In Russ.)
8. Babko A.K., Pilipenko A.T. Photometric analysis. Methods for determining non-metals. Moscow: Chemistry; 1974. 360 p. (In Russ.)
9. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Panteleeva M.V., Vorobyov S.A., Kokorina A.N. Titrimetric determination of phosphorus in aqueous solutions of Mo-V-phosphorus heteropoly acids and catalysts based on them. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya = Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*. 2010;(1):20–26. (In Russ.)
10. Krohin O.V., Dubovik D.B., Ivanov A.V., Shpigun O.A. Determination of Silicon and Phosphorus in the form of Molybdenum heteropoly acids by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya = Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry*. 2002;43(1):20–24. (In Russ.)
11. Zubova Zh.L., Kakurkin N.P., Lapina Z.V. Determination of phosphorus in ferroalloys by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2011;25(8):93–98. (In Russ.)
12. Makarov V.A., Savosteyenko T.K. Determination of the mass fraction of phosphorus in steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Lit'e i metallurgiya = Casting and Metallurgy*. 2021;(1):86–90. (In Russ.)
13. Danilina E.I., Orlova N.G. Joint kinetic determination of phosphates and silicates in the form of vanadomolybdc heteropoly acids. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya = Bulletin of the South Ural State University. Series: Chemistry*. 2011;(33):61–67. (In Russ.)
14. Bulatov M.I., Ganeev A.A., Drobyshch A.I., et al. Analytical chemistry. Methods of identification and determination of substances. St. Petersburg: Lan, 2019. 584 p. (In Russ.)

15. Nagul E.A., McKelvie I.D., Worsfold P., Kolev S.D. The Molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Anal. Chim. Acta.* 2015;890:60–82.
16. Knochen M., Rodriguez-Silva J.C., Silva-Silva J. Exploitation of reaction mechanisms for sensitivity enhancement in the determination of phosphorus by sequential injection analysis. *Talanta.* 2020;209:120–145.
17. Volkova N.V., Tyurin S.D., Flyagin A.A. Comparative analysis of various methods for determining total Iron in bog ore. *Vestnik Penzenskogo gudarstvennogo universiteta = Bulletin of the Penza State University.* 2023;(4):114-120. (In Russ.)
18. Zenkevich I.G., Ermakov S.S., Kartsova L.A., et al. Analytical chemistry. Chemical analysis. 2nd ed., reprinted. St. Petersburg: Lan; 2022. 444 p. (In Russ.)
19. Vershinin V.I. Planning and mathematical processing of the results of a chemical experiment. St. Petersburg: Lan; 2022. 236 p. (In Russ.)
20. Annaeva M., Atanepesova A. One-factor analysis of variance and application in statistics. *Vsemirnyi uchenyi = World scientist.* 2023;(9):267–270. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Волкова Наталия Валентиновна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химия и методика обучения химии», Пензенский государственный университет, г. Пенза, Российская Федерация, e-mail: balikovan@mail.ru, ORCID: 0009-0009-8949-4791

Nataliya V. Volkova, Candidate of Sciences (Biology), Associate Professor of the Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, Penza State University, Penza, Russian Federation, e-mail: balikovan@mail.ru, ORCID: 0009-0009-8949-4791

Белюсова Маргарита Игоревна, студент факультета физико-математических и естественных наук, Пензенский государственный университет, г. Пенза, Российская Федерация, e-mail: belousovarita@yandex.ru

Margarita I. Belousova, Student of the Faculty of Physics, Mathematics and Natural Sciences, Penza State University, Penza, Russian Federation, e-mail: belousovarita@yandex.ru

Тюрин Сергей Дмитриевич, студент факультета физико-математических и естественных наук, Пензенский государственный университет, г. Пенза, Российская Федерация, e-mail: mr.serzh0202@mail.ru

Sergey D. Tyurin, Student of the Faculty of Physics, Mathematics and Natural Sciences, Penza State University, Penza, Russian Federation, e-mail: mr.serzh0202@mail.ru

Куприянова Екатерина Дмитриевна, студент факультета физико-математических и естественных наук, Пензенский государственный университет, г. Пенза, Российская Федерация, e-mail: kuprianova_k@mail.ru

Ekaterina D. Kupriyanova, Student of the Faculty of Physics, Mathematics and Natural Sciences, Penza State University, Penza, Russian Federation, e-mail: kuprianova_k@mail.ru