

УДК 543.421/424.546.77
МРНТИ 31.19.15

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

А. ДЖЕКШЕМБЕККЫЗЫ, А.Г. ИСМАИЛОВА

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: Выбирая методику анализа, сначала необходимо знать задачи и цели, достоинства и недостатки методики выполнения анализа. Основными факторами при выборе метода и методики являются предел определения, чувствительность и воспроизводимость. С целью определения данных характеристик и выбора наиболее подходящей методики анализа был проведен ряд исследований. Для определения молибдена (VI) использованы роданидный, пероксидный методы, и методика определения в УФ области. Для каждой методики выполнена серия анализов и были построены градуировочные графики, найдены коэффициенты достоверности аппроксимаций. Проверено определение молибдена в УФ области и получены спектры молибдена при разных концентрациях. Сравнение методик определения молибдена (VI) осуществлялось путем нахождения минимальных концентраций и коэффициентов чувствительности. На основе сопоставления чувствительности различных методик и оценки содержания металла в исследуемом образце была выбрана наиболее оптимальная методика.

Ключевые слова: молибден, фотометрия, молекулярная спектроскопия, роданид аммония, хлорид олова (II), йодид калия, тиомочевина, стандартный раствор молибдена

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CHARACTERISTICS OF THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM

Abstract: When choosing a method of analysis, you first need to know the tasks and goals, the advantages and disadvantages of the method of analysis. The main factors when choosing a method and methodology are the limit of definition, sensitivity and reproducibility. In order to determine these characteristics and select the most appropriate analysis methodology, a number of studies were conducted. To determine molybdenum (VI), the rhodanide, peroxide methods, and the method of determination in the UV region were used. For each technique, a series of analyzes was performed and calibration graphs were constructed, and the coefficients of confidence of the approximation were found. The determination of molybdenum in the UV region was checked and the spectra of molybdenum were obtained at various concentrations. Comparison of methods for determining molybdenum (VI) was carried out by finding the minimum concentration and sensitivity coefficients. Based on a comparison of the sensitivity of different methods and the assessment of the metal content in the sample under investigation, the most optimal method was chosen.

Keywords: molybdenum, photometry, molecular spectroscopy, ammonium rhodium, tin (II) chloride, potassium iodide, thiourea, standard molybdenum solution

МОЛИБДЕНДІ ФОТОМЕТРЛІК ЖОЛМЕН АНЫҚТАУДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУ

Аңдатпа: Талдауда пайдаланылатын әдістемені таңдаудың алдында, оның мақсаттары мен міндеттерін, артықшылықтары мен кемшіліктерін біліп алу қажет. Әдіс пен әдістемені таңдауға ықпалын тигізетін ең басты шамалар – анықталу шегі, сезімталдық және қайталампаздық болып табылады. Осы шамаларды және ең тиімді әдістемені таңдау мақсатында бірқатар зерттеулер жүргізілді. Молибденді (VI) айқындау үшін роданидті, пероксидті әдістері және УК аумақта анықтау әдістемесі қолданылды. Әрбір әдістеме үшін талдау топтамасы жүргізіліп, градуирлеу қисықтары тұрғызылды, аппроксимацияның дұрыстылық коэффициенттері есептелді. Молибденді УК аумақта айқындау зерттелді және әртүрлі концентрациядағы молибденнің спектрлері түсірілді. Молибденді (VI) анықтау әдістемелерін салыстырылуы минималды концентрация мен сезімталдық коэффициенттерін

есептеу арқылы жүзеге асырылды. Әрбір әдістеменің сезімталдылықтарын сәйкестендіре отырып және зерттелетін үлгідегі металдың мөлшерін бағалау арқылы ең тиімді әдіс таңдалды.

Түйінді сөздер: молибден, фотометрия, молекулалық спектроскопия, аммоний роданиді, қалайы (II) хлориді, калий йодиді, тиомочевина, молибденнің стандартты ерітіндісі

Введение

Важные химические и физические свойства молибдена обуславливают его широкое применение в различных областях современной промышленности. Разработано множество методик определения молибдена (VI). Каждая методика имеет свое предназначение и свои преимущества. Наряду с электрохимическими, хроматографическими методами, спектрофотометрические методы определения молибдена имеют широкое применение. Среди них большую роль играют фотометрические методы анализа. Известно множество методик фотометрического определения молибдена. Среди них широко распространен роданидный метод, что обусловлено высокой чувствительностью, воспроизводимостью и доступностью необходимых реагентов. Основной процесс, происходящий в данном методе – восстановление шестивалентного молибдена до пентавалентного. Различие этих методик заключается в используемом восстановителе. В качестве восстановителя могут применяться йодид калия [11], хлорид олова [12], тиомочевина [13], аскорбиновая кислота [14] и т.д. Кроме этого, в настоящее время процессы экстракции и сорбции применяют совместно с фотометрическим методом [1-9].

Обработка результатов химического анализа является важным этапом аналитического определения. При помощи метрологии появляется обоснование методом обработки, которая позволяет получать наиболее точное представление результата [10].

Разнообразие методик определения молибдена фотометрическим методом усложняет выбор самой точной методики. С помощью ряда метрологических обработок можно решить эту проблему.

Целью работы является сравнение разных методик определения молибдена фотометрическим методом.

Эксперимент

В работе использовались стандартные растворы молибдена. Для приготовления стандартного раствора молибдена навеску 0,184 г (молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) растворяют водой в мерной колбе емкостью 1 л и доливают водой до метки. В 1 мл раствора содержится 0,01 моль/л молибдена.

Рабочие растворы готовили путем разбавления стандартного раствора до нужной концентрации. Использовали свежеприготовленные растворы.

Контроль содержания молибдена в растворах осуществляли методами фотоколориметрии и молекулярной спектроскопии на фотоколориметре «КФК – 2МП» (Производитель: Россия, «Загорский оптико-механический завод», рабочие условия определения: $\lambda=400-540$ нм, $l=1$ см) и спектрофотометре «LEKI SS1207 UV» (Производитель: Финляндия, «LEKI Instruments», рабочие условия определения: $\lambda=200-230$ нм, $l=5$ мм).

Также в работе были использованы ряд реагентов (таблица 1):

Таблица 1 – Перечень использованных реагентов

№	Название	Концентрация
1	Роданид калия (или аммония) (х.ч.)	20%-ный или 25%-ный раствор
2	Соляная кислота (х.ч.)	Раствор 1:3
3	Сульфит натрия (х.ч.)	1%-ный раствор
4	Хлорид (III) железа (х.ч.)	10%-ный раствор
5	Тиомочевина (х.ч.)	10%-ный раствор
6	Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)	25%-ный раствор
7	Серная кислота (х.ч.)	Раствор 1:2
8	Пероксид водорода (х.ч.)	3%-ный раствор

Результаты и их обсуждение

Способ 1. Определение молибдена (VI) роданидным методом (восстановитель – йодид калия)

Главный процесс данной методики – восстановление молибдена шестивалентного до пятивалентного. Роданид применяется для того, чтобы образовалось комплексное соединение молибдена. Йодид калия выполняет роль восстановителя, а прибавление сульфата натрия предотвращает образование побочных соединений (низшие соединения молибдена).

Для колориметрирования берут аликвотную часть раствора. То есть, берут 2–5–10 мл, чтобы содержание молибдена было в пределах $6,25 \cdot 10^{-4}$ – $6,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, если есть необходимость, то делают предварительное разбавление. Аликвот переносят в мерную колбу или цилиндр вместимостью 50 мл, прибавляют 35 мл соляной кислоты (1:3), 3 мл 20%-ного раствора роданида, 1 г йодида калия и 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора сульфата натрия.

После прибавления каждого из реагентов, доводят до метки раствором соляной кислоты (1:3) и колориметруют через 10 минут. Измерения проводят путем применения зеленого светофильтра (520–560 нм). Количество

молибдена находят по заранее построенной калибровочной кривой.

По полученным данным были построены градуировочные графики. Результаты исследования показаны в табл.2.

Способ 2. Определение молибдена (VI) роданидным методом (восстановитель – хлорид олова (II))

В данной методике хлорид (II) олова выступает как восстановитель. Роль хлорида олова очень важна, большая часть хлорида (II) олова расходуется на восстановление Fe (III) до Fe (II), и в растворе образуется достаточное количество SnCl_4 .

В мерную колбу вместимостью 25 мл переводят раствор, чтобы содержание молибдена в 15 мл исследуемого раствора было $1,04 \cdot 10^{-4}$ – $7,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л, затем прибавляют 7 мл от смеси кислот, несколько капель хлорида (III) железа, 2 мл раствора роданида и 2 мл хлорида (II) олова. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность. Содержание молибдена определяют по калибровочной кривой.

По полученным данным были построены градуировочные графики. Результаты исследования показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики градуировочного графика

Методики	C, моль/л	λ , нм	l, см	Величина достоверности аппроксимации	Уравнение
М – 1 (Роданидный метод, восстановитель – KI)	10^{-4}	540	1	$R^2=0,9997$	$y=0,2101x + 0,0014$
М – 2 (Роданидный метод, восстановитель – SnCl_2)	10^{-5}	400	1	$R^2=0,9995$	$y=0,2731x - 0,0023$

Способ 3. Определение молибдена (VI) роданидным методом (восстановитель – тиомочевина)

В данной методике для образования комплексного соединения используется роданид аммония. Восстановитель – тиомочевина. Отличие данной методики от других – это использование катализатора. Сульфат меди выступает в качестве катализатора. В случае без катализатора реакция идет очень медленно и

есть возможность того, что комплексное соединение молибдена не образуется.

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 5 мл исследуемого раствора, прибавляют 7 мл серной кислоты, 2 мл сульфата меди и 5 мл тиомочевины. Через 5 минут с помощью пипетки прибавляют 1,5 мл роданида аммония и доводят до метки дистиллированной водой. После прибавления каждого реагента содержимое колбы тщательно перемешивают.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора в спектрофотометре с толщиной слоя 2 см, при длине волны 440-470 нм по отношению к дистиллированной воде.

По полученным данным были построены градуировочные графики. Результаты исследования показаны в табл.3.

Способ 4. Определение молибдена (VI) пероксидом водорода

Данный способ является экономичным по расходу реагентов. Пероксид водорода применяется для образования комплекса, а кислота для создания кислой среды.

В исследуемый раствор, содержащий соль молибдена (VI), прибавляют 10 мл со-

ляной кислоты, 2 мл раствора пероксида водорода и доводят до 50 мл дистиллированной водой. После перемешивания раствора фотометрируют с выбранным светофильтром по отношению к раствору сравнения. Измерения проводят 5 раз. По средней величине светопоглощения, используя градуировочный график, находят содержание молибдена (VI) в исследуемом растворе. По методу наименьших квадратов находят доверительный интервал и стандартное отклонение.

По полученным данным были построены градуировочные графики. Результаты исследования показаны в табл.3.

Таблица 3 – Характеристики градуировочного графика

Методики	C, моль/л	λ , нм	l, см	Величина достоверности аппроксимации	Уравнение
М – 3 (Роданидный метод, восстановитель – тиомочевина)	10^{-4}	440	2	$R^2=0,9991$	$y=0,4799x + 0,0152$
М – 4 (Определение пероксидом водорода)	10^{-4}	400	1	$R^2=0,9998$	$y=0,0926x + 0,0004$

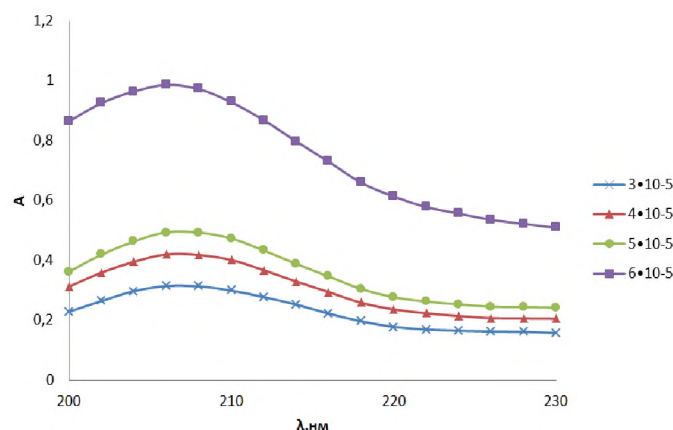


Рис. 1 – Изменение оптических плотностей стандартных растворов молибдена при разных значениях длины волны

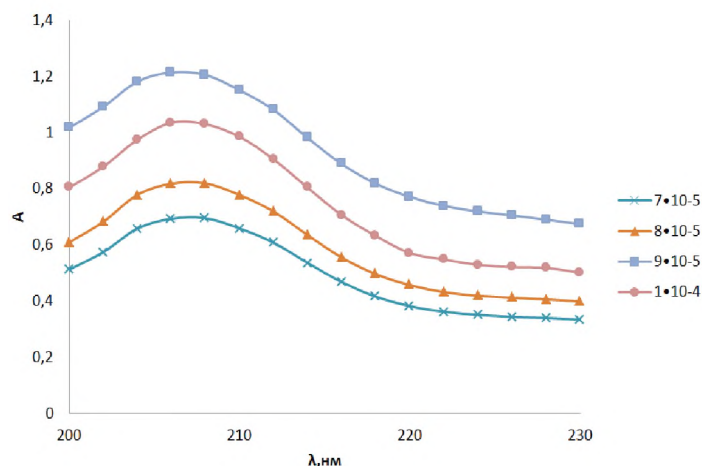


Рис. 2 – Изменение оптических плотностей стандартных растворов молибдена при разных значениях длины волны

Как видно из графиков, при определенных условиях для каждой методики достигается максимально хороший результат. Линии прямолинейны.

Получение спектров молибдена при разных концентрациях

Спектроскопическое определение молибдена в ультрафиолетовой области мало изучено. Существует несколько методик, в которых применяется стандартный раствор молибдена и гидроксид натрия, а также другие реактивы. В других методиках используется серная кислота.

В данной статье было изучено определение молибдена в УФ области, в котором применяется только стандартный раствор молибдена. Для этого были приготовлены стандартные растворы молибдена при разных концентрациях. Спектры получены в спектрофотометре LEKI SS1207 UV.

По полученным данным были построены

графики. Результаты исследования показаны на рисунках 1-2.

По полученным спектрам молибдена было определено, что максимальное поглощение происходит при длине волны 206 нм. Эти данные использовались для дальнейшего определения содержания молибдена в УФ области.

Способ 5. Спектроскопическое определение молибдена в УФ области

Исследуемый раствор, содержащий соль молибдена (VI), помещают в кварцевые кюветы с толщиной слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность раствора в спектрофотометре. Измерения проводят 5 раз. По средней величине светопоглощения, используя градуировочный график, находят содержание молибдена (VI) в исследуемом растворе.

По полученным данным были построены градуировочные графики. Результаты исследования показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика градуировочного графика

Методики	C, моль/л	λ , нм	l, см	Величина достоверности аппроксимации	Уравнение
М – 5 (Определение в УФ области)	10^{-4}	206	1	$R^2=0,9997$	$y=0,6529x - 0,0011$

Метрологическая обработка

Для сравнения методик фотометрического определения молибдена были найдены минимальные концентрации и коэффициенты чувствительности методик.

Пределом определения называют наименьшую концентрацию, которая может быть определена при помощи данной методики с погрешностью, не превышающей 0,2%. Для определения минимальной концентрации методик необходимо градуировочные кривые объединить в один график. Далее нужно найти общую оптическую плотность, в данной

работе общая оптическая плотность равна 0,200. По найденному значению оптической плотности параллельно к оси абсцисс проводят линию. По месту пересечения прямых и линии рисуют параллель к оси ординат. Были найдены минимальные концентрации методик. Найденные значения показывают чувствительность методик.

Результаты исследования приведены на рисунке 3 и обобщены в таблице 5, приведена чувствительность методик.

В таблице 5 показаны точные значения чувствительности методик.

Таблица 5 – Определяемая минимальная концентрация методик

Методики	C_{min} , моль/л
М – 1 (Роданидный метод, восстановитель – KI)	$1,02 \cdot 10^{-4}$
М – 2 (Роданидный метод, восстановитель – SnCl_2)	$0,08 \cdot 10^{-4}$
М – 3 (Роданидный метод, восстановитель – тиомочевина)	$0,40 \cdot 10^{-4}$
М – 4 (Определение пероксидом водорода)	$2,27 \cdot 10^{-4}$
М – 5 (Определение в УФ области)	$0,35 \cdot 10^{-4}$

По этой таблице можно сделать такой вывод: самой чувствительной методикой является роданидный метод определения (восстановитель – хлорид олова) (М-2).

Как видно на данном рисунке, роданидный метод определения молибдена с использованием в качестве восстановителя хлорида (II) олова более чувствителен по сравнению с другими методиками, так как наклон графика зависимости величины аналитического сигнала от содержания молибдена самый крутой.

Чувствительностью называют степень изменения аналитического сигнала при изменении концентрации вещества. Чем выше наклон градуировочной кривой, тем выше чувствительность методики. То есть, и по этому определению можно сказать, что данная методика самая чувствительная.

Угол наклона калибровочной прямой указывает на чувствительность определения, чем больше $\text{tg } \alpha$, тем чувствительнее метод определения. Результаты определения $\text{tg } \alpha$ показаны в таблице 6.

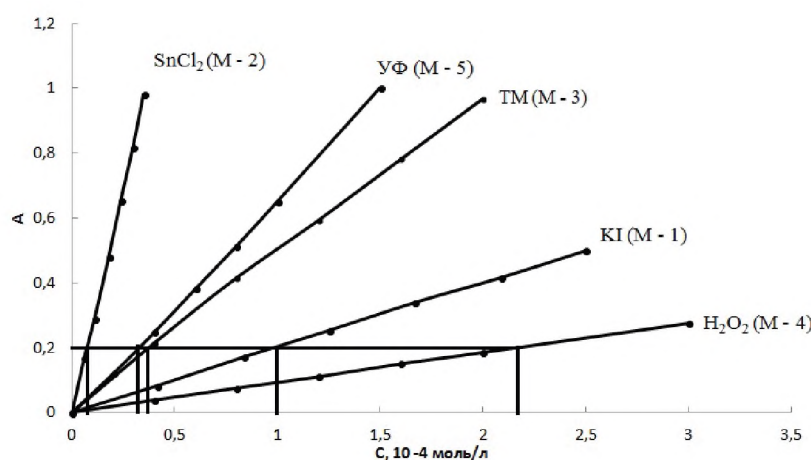


Рис. 3 – Чувствительность фотометрического метода определения молибдена

Таблица 6 – Тангенс углов градуировочных кривых

Методики	$\text{tg } \alpha$
М – 1 (Роданидный метод, восстановитель – KI)	0,87
М – 2 (Роданидный метод, восстановитель – SnCl ₂)	1,615
М – 3 (Роданидный метод, восстановитель – тиомочевина)	1,00
М – 4 (Определение пероксидом водорода)	0,685
М – 5 (Определение в УФ области)	1,30

Как видно из таблицы 3, самой чувствительной методикой является роданидный метод определения (SnCl₂).

Выводы

Для сравнительного анализа характеристик фотометрического определения молибдена были испытаны пять разных методик (роданидные методы, пероксидный метод и метод определения в УФ области) и были построены градуировочные графики, средняя величина достоверности аппроксимации равна $R^2 = 0,9996$.

Для сравнения методик фотометрического определения молибдена были найдены минимальные концентрации и коэффициенты чувствительности методик.

Для определения минимальной концентрации методик был построен сравнительный градуировочный график. По графику определена минимальная концентрация $C_{\min} = 8,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л для методики с использованием в качестве восстановителя хлорида (II) олова.

Для сравнения чувствительности методик были найдены тангенс углы градуировочных кривых.

Самой чувствительной методикой является роданидный метод определения (восстано-

витель – хлорид олова) (М-2), так как наклон графика зависимости величины аналитического сигнала от содержания молибдена самый крутой, а чем выше наклон градуировочной кривой, тем выше чувствительность методики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаева К.С. Концентрирование и определение микроколичеств молибдена (VI) комплексообразующим полимерным сорбентом // *Kimya problemləri*. – 2016. – №2. – С.158-163.
2. R. Dass, J.K. Kapoor, S. Gambhir. Spectrophotometric determination of molybdenum using surfactant-mediated liquid-liquid extraction// *Turk J Chem*, 38. –2014. Pp. 328-337.
3. K.P. Satheesh, S. Ravichandran, V. Suryanarayana Rao, N. Devanna and K.B. Chandrasekhar. Spectrophotometric Determination of Trace amounts of Molybdenum(VI) Using 4-Hydroxybenzaldehydethiosemicarbazone // *International Journal of ChemTech Research*. Vol. 3, No.4, Pp 1740-1746, Oct-Dec 2011.
4. K. Pyrzynska. Determination of molybdenum in environmental samples // *Analytica Chimica Acta* 590. – 2007. Pp. 40–48.
5. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Гусейнова А.Р. Комплексообразование в системе молибден (VI) – 3,5 – ди – Вг – ПААФ – гидроксилламин в растворе и на сорбенте // *Вестник Московского ун-та*. – 2002. – Т. 23. – № 3. – С. 155-162.
6. Кулиев К.А., Гаджиева А.Б. Спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов молибдена с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // *Kimya Problemleri*. – 2015. – №1(13). – С. 30-38.
7. Мирзаева Х.А., Ахмедов С.А., Бабуев М.А. Спектрофотометрическое определение молибдена в виде комплекса с бромпирогаллоловым красным и димедролом в присутствии ОП-7 // *Вестник Дагестанского научного центра*. – 2011. – №40. – С. 20-23.
8. Мирзаева Х.А., Ахмедов С.А., Бабуев М.А., Кимпаева М.М. Исследование реакции взаимодействия молибдена (VI) с бромпирогаллоловым красным и димедролом в мицеллярной среде неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7 // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2012. – №1. – С. 228-232.
9. Руденко Э.И., Зайцева М.В., Цыбуляк О.Д., Данилина Е.И. Влияние ОП-7 и ОП-10 на образование салицилфлуороната молибдена (VI) // *Вестник ЮУрГУ*. – 2012. – №1. – С. 9-16.
10. Иняев И.В. Метрологическая обработка результатов химического анализа. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – С.65.
11. Заводская лаборатория, № 9, 1998. – 544 с.
12. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1968. – С.135-137.
13. Алесковский В.Б. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Изд.2-е. пер. и испр. – Л.: Химия, 1971. – С. 102-103.
14. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Издательство академии наук СССР. – 1969. – С. 208-209.