

УДК 543.421/424

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

Саламов А.Х., Алакаева Л.А.

ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: rus_lan58@mail.ru

Показана возможность фотометрического определения молибдена в состоянии Mo^{6+} в присутствии вольфрама в природных и промышленных объектах в комплексе с фенилфлуороном (ФФ). Изучены оптимальные условия взаимодействия Мо с ФФ, а также оптические свойства образующихся комплексов. Исследовано влияние различных факторов на интенсивность поглощения световой энергии растворами комплекса Мо с ФФ. В частности pH и время поглощения. Исследовано влияние W на интенсивность поглощения растворов комплекса Мо с ФФ. Показано, что растворы Мо с ФФ поглощают световую энергию в интервале спектра 420–600 нм и имеют два максимума поглощения. Полученные данные используются для определения малых концентраций Мо в комплексе с ФФ в присутствии W в промышленных пробах.

Ключевые слова: фотометрия, элементы, реагент, спектры поглощения, состав, свойства, комплексы

DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN THE PRESENCE OF TUNGSTEN IN THE VARIOUS OBJECTS

Salamov A.K., Alakaeva L.A.

FGBOU VPO «Ingush State University», Nazran, e-mail: rus_lan58@mail.ru

The possibility of photometric determination of molybdenum in the state of Mo^{6+} in the presence of tungsten in natural and industrial facilities in the complex with phenylfluorone (FF). The optimal conditions for interaction with Mo FF, and optical properties of the resulting complexes. The influence of various factors on the intensity of the absorption of light energy solutions to the complex Mo FF. In particular pH and absorption time. The effect of W on the intensity of the absorption of solutions of the complex Mo with FF. It is shown that solutions with Mo PF absorb light energy in the spectral range 420–600 nm has two absorption maxima. These data are used to determine low concentrations of Mo in combination with W in the presence of FF in industrial samples.

Keywords: photometry elements reagent absorption spectra of the composition, properties and complexes

Проблемой аналитической химии редких элементов является определение малых концентраций в природных и промышленных объектах.

Во второй половине 20 века для обнаружения и определения редких элементов в различных объектах широкое распространение получили комплексы с органическими реагентами различных классов. В частности, нашли применение реактивы группы триоксифлуоронов. Впервые 9-метил-2,3,7-триоксифлуороном был предложен в 1937 г. швейцарскими химиками Венчером и Дукертом как реагент на сурьму [4].

Впоследствии были синтезированы [5] и использованы в анализе множество производных триоксифлуорона с различными заместителями в положении – R (рис. 1).

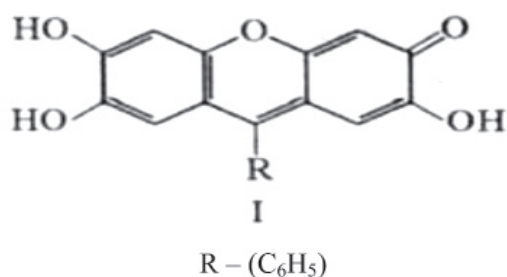


Рис. 1. Формула R-триоксифлуорона
R – C₁₃H₃O₅

В случае фенилфлуорона положение R-замещен группой фенила – C₆H₅.

В промышленных условиях различные содержания молибдена чаще определяют колориметрически визуально в виде роданидного комплекса при восстановлении его до Mo^{4+} в присутствии вольфрама [1].

Недостатком роданидного определения молибдена является малая чувствительность, что приводит к необходимости отделения молибдена от элементов, мешающих собственным светопоглощением в области поглощения молибдена. Процесс восстановления Mo^{6+} до Mo^{4+} неустойчивый, динамичный и зависит от условий восстановления.

Растворы комплексы молибдена с роданидом нельзя подвергать измерению поглощательной способности световой энергии через оптические приборы (ФЭК, СФ и др.), так как при разложении пробы молибден может находиться в растворе в различных ионных состояниях, с которыми роданидный комплекс может давать опалесценцию, невидимую для глаза, но приборы будут фиксировать резкое увеличение оптической плотности раствора [3].

Присутствие вольфрама осложняет анализ роданидным методом. Если от большинства мешающих элементов можно избавиться при разложении анализируемого материала либо кислым гидролизом, либо

сплавлением со щелочами, либо отделением экстракцией, то вольфрам всюду сопутствует молибдену. Поэтому задача определения молибдена в присутствии вольфрама весьма актуальна.

В данной работе показана возможность фотометрического определения молибдена в состоянии Mo^{6+} в присутствии вольфрама в природных и промышленных объектах в комплексе с фенилфлуороном (ФФ) [2].

Экспериментальная часть

Исходные 0,01 М растворы молибдена и вольфрама готовили растворением в воде $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ «чда» и $Na_2W_4 \cdot 2H_2O$ «чда». Рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов. Фенилфлуорон применяли марки «чда». Растворы ФФ 0,001 М готовили растворением точной навески в этиловом спирте с добавлением 1 мл 8 н HCl и доводили до соответствующего объема этиловым спиртом. Оптимальные значения pH создавали растворами едкого калия и соляной кислоты и контролировали стеклянным электродом с использова-

нием иономера универсального ЭВ-74, прокалированного по стандартным буферным растворам.

Спектры поглощения растворов молибдена, вольфрама, реагента ФФ и комплексов Mo и W регистрировали в участке спектра 250–700 нм с помощью спектрофотометра СФ-26.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования возможности использования комплексообразования молибдена с фенилфлуороном в анализе промышленных объектов предварительно были изучены оптимальные условия взаимодействия Mo с ФФ, а также оптические свойства образующихся комплексов.

Предварительно проведенным поиском было установлено, что при добавлении раствора ФФ к раствору Mo и создании оптимальных условий раствор ФФ из желтой окраски переходит в красную.

Спектры поглощения растворов Mo, W и ФФ в интервале длин волн 270–620 нм представлены на рис. 2.

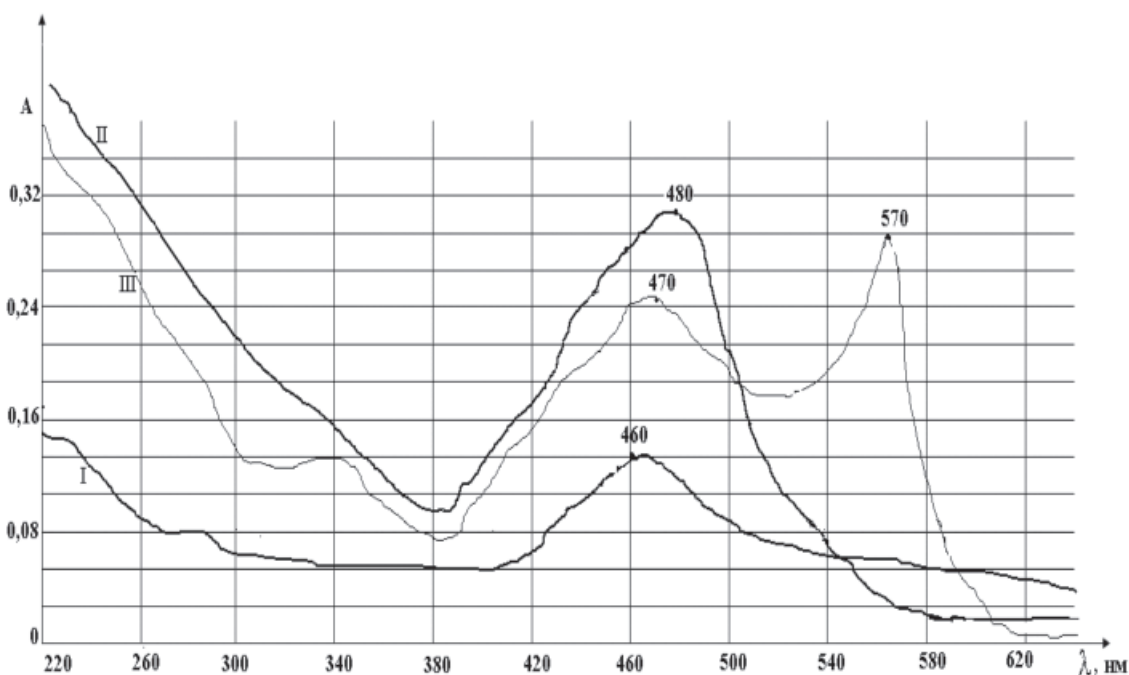


Рис. 2. Спектры поглощения растворов:
 I – Раствор ФФ; II – Раствор комплекса W с ФФ; III – Раствор Mo с ФФ.
 $C_{Mo} = C_W = C_{ФФ} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}, V = 10 \text{ мл}, pH = 1,75$

Как видно из рис. 2, раствор фенилфлуорона поглощает световую энергию в области 420–500 нм с максимумом 460 нм. При комплексообразовании Mo, W с ФФ наблюдается сдвиг максимумов в более длинноволновую область спектра по сравнению с максимумом поглощения самого реакти-

ва, а также увеличение по интенсивности поглощения световой энергии.

Растворы W с ФФ поглощают световую энергию в той же области, как и растворы реагента в интервале 420–500 нм, только с максимумом поглощения при $\lambda = 480 \text{ нм}$.

Растворы Мо с ФФ поглощают световую энергию в интервале спектра 420–600 нм и имеют два максимума поглощения при $\lambda_1 = 470$ нм, $\lambda_2 = 570$ нм. Оба максимума по своей интенсивности выше интенсивности

поглощения растворов самого реактива. При максимальном поглощении растворов комплекса Мо с ФФ при $\lambda_2 = 570$ нм интенсивность поглощения световой энергии комплексов *W* и ФФ минимальное (рис. 3).

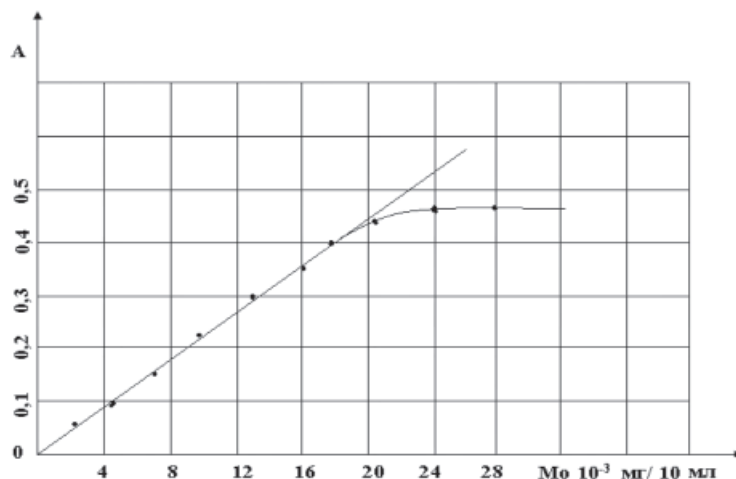


Рис. 3. Калибровочный график зависимости *A* от C_{Mo} , $C_{Mo} = n \cdot 10^{-3}$ мг/мл, $C_{ФФ} = 2 \cdot 10^{-4}$ м, рН = 2,5, $V = 10$ мл

Методами молярных отношений и изо-молярных серий установлено соотношение Мо:ФФ = 1:1.

Подобраны оптимальные условия фотометрирования реакции молибдена с фенилфлуороном. Для этого исследовано влияние различных факторов на интенсивность поглощения световой энергии растворами комплекса Мо с ФФ.

Растворы комплексов Мо с ФФ максимально поглощают световую энергию в области рН 2,0–3,5 с максимумом при рН 2,5; вольфрама – при рН 3–4 с максимумом 3,5. Растворы комплекса Мо с ФФ достигают максимального поглощения через 30 мин после их приготовления и остаются постоянными в течение 5 часов.

В подобранных оптимальных условиях растворы комплексов Мо с ФФ подчиняются закону светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера в интервале концентрации Мо от 0,003 до 0,20 мг в 10 мл раствора (рис. 4).

Исследовано влияние *W* на интенсивность поглощения растворов комплекса Мо с ФФ. Для этого брали растворы с постоянными концентрациями Мо и ФФ и, добавляя различные концентрации *W*, создавали рН 2,5 в $V = 10$ мл и через 30 мин фотометрировали на СФ-26.

Как видно из рис. 4, до соотношения Мо: *W* = 1:1 наблюдается увеличение оптической плотности, при дальнейшем увеличении C_W раствора – снижение.

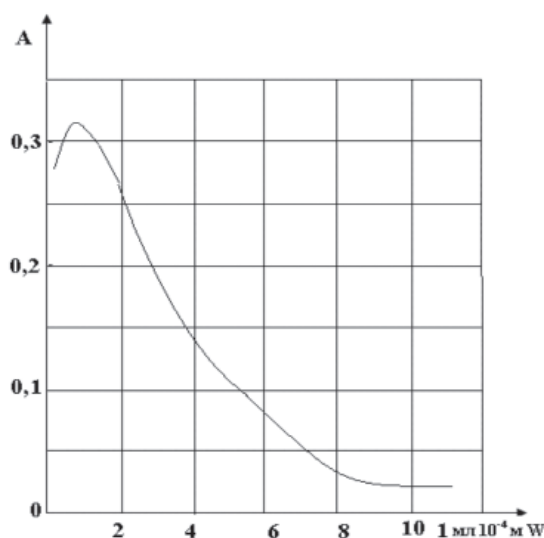


Рис. 4. Влияние *W* на *A* комплекса Мо с ФФ. $C_{Mo} = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ м}$, $C_W = 1 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ м}$, $C_{ФФ} = 2 \text{ мл} \cdot 10^{-4} \text{ м}$

В результате проведенных экспериментов по поиску замаскирования *W* реактивами винной, лимонной кислотами, пирофосфатом натрия и др., с которыми *W* образует бесцветные комплексы, установлено, что пирофосфат натрия в условиях эксперимента устраняет влияние *W* на *A* раствора комплекса Мо с ФФ.

Полученные данные были использованы для определения малых концентраций Мо в комплексе с ФФ в присутствии

W в промышленных пробах (сухие пробы переводили в раствор сплавлением с NaOH).

Строили калибровочный график по Mo 0,003–0,2 мг, добавляли по 2 мл·10⁻⁴ м ФФ,

щепотку пирофосфата натрия, создавали рН 2,5 и объем доводили до 10 мл и через 30 мин фотометрировали на СФ-26 на содержание Mo в промышленных пробах на фоне W (таблица).

Определение молибдена в присутствии вольфрама в промышленных пробах НГМЗ

Номер проб	Mo мг/мл	W, мг/мл	Найдено Mo, мг/мл	Разница
2873	сл	0,008	0,0041	–
2865	сл	0,003	0,003	–
2952	0,009	0,006	0,0091	+0,0001
3004	0,005	0,005	0,0041	–0,0009

Результаты по определению Mo в комплексе с ФФ в присутствии различных концентраций W были подвергнуты статистической обработке. Коэффициент вариации не превышает 0,5%.

Нижний предел обнаружения молибдена в комплексе с ФФ в промышленных пробах составляет 5·10⁻⁹ г/мл Mo.

Список литературы

1. Анализ минерального сырья / под ред. Ю.Н. Книпович и Ю.В. Морачевского. – М.: Изд-во З.Л. Госхимиздат, 1959. – 875 с.
2. Борцова Г.П., Столяров К.П. Вопросы аналитической химии минеральных веществ: сб. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1966. – 212 с.
3. Быкова В.С., Скрижинская В.И. Методы определения и анализа редких элементов: сб. – М.: Изд. АН СССР, 1965. – 410 с.
4. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуориды. – М.: Изд-во «Наука», 1973.
5. Методы получения химических реактивов и препаратов: сб. / В.А. Назаренко, Н.В. Лебедева, М.П. Шустова, Е.А. Бирюк. – М.: Изд-во НРЕА, 1963. – Вып. 7. – С. 21.

References

1. Analysis of mineral raw materials. Under edition Y.N. Knipovich and B.B. Century Morachevsky. Prod. Z.L. Goskhimizdat, 1959, 875 p.
2. Bortsova G.P., Joiners To. Item, Sb. Questions of analytical chemistry of mineral substances. Prod. I LIE, 1966, 212 p.
3. Bykova B.S., Skrizhinskaya V.I., Methods of definition and analysis of rare elements», M.Izd. Academy of Sciences of the USSR, 1965, 410 p.
4. Nazarenko V.A. Antonovich of Accusative, Trioksifluorona. Prod. Science, Moscow, 1973.
5. Nazarenko V.A. Lebedev N.V., Shustov of L.S., Bi-ryuk E.A., Methods of receiving chemical reactants and preparations, M, Prod. NREA, Vol. 7. 1963, pp. 21.

Рецензенты:

Качкаров Ж.А., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии, КБГУ, г. Нальчик;
 Султыгова З.Х., д.х.н., профессор кафедры химии, ИнГГУ, г. Назрань.
 Работа поступила в редакцию 18.07.2013.