

3. Maslova I. P. Khimicheskie dobavki k polimeram [Chemical additives for polymers]. — Moscow: Khimiya, 1973. — 272 p. [in Russian].
4. La Mantia F. (ed.). Handbook of plastics recycling. — Shawbury: Rapra technology limited, 2002. — 421 p.
5. Otmakhov V. I., Petrova E. V. Optimizatsiya uslovii provedeniya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoi osnove [Direct atomic emission spectral analysis of tungsten oxide using a direct current arc and a two-jet arc plasma] / Analit. Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
6. Akhsanova O. L., Gilaeva G. V., Zagitov R. M., Nikanorova V. N. O nekotorykh vozmozhnostyakh uluchsheniya metrologicheskikh kharakteristik metodiki atomno-émissionnogo analiza donnykh otlozhenii [On the capabilities of improving metrological characteristics of atomic-emission analysis of bottom sediments] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 16 – 18 [in Russian].
7. Komissarova L. N., Moiseenko E. P., Zaksas N. P., Saprykin A. I. Pryamoi atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz oksida vol'frama s ispol'zovaniem dugi postoyannogo toka i dvukhstruinoi dugovoi plazmy / Analitika Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
8. Zilbershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [The spectral analysis of pure substances]. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 415 p. [in Russian].
9. RF State Standard GOST R 50019.1–92. Grafit. Metod opredeleniya nasypnoi plotnosti [Graphite. A method of definition of bulk density]. — Moscow, 1992. — 4 p. [in Russian].
10. Kyuregyan S. K. Émissionnyi spektral'nyi analiz nefteproduktov [The emission spectral analysis of oil products]. — Moscow: Khimiya, 1969. — 296 p. [in Russian].
11. Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 254 – 260.
12. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Standartnye obrabotki sostava grafitovogo kollektora mikroprimesei: sintez, attestatsiya, primenenie [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis certification, application] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].

УДК 543.554.6:546.77

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ ТРАВЛЕНИЯ

© А. А. Шабарин, Ю. И. Матюшкина, О. П. Лазарева, А. В. Белянушкин¹

Статья поступила 8 октября 2015 г.

Описана методика ионометрического определения молибдена (VI) в растворах травления молибденовых кернов и пластин, применяемых в светотехнической промышленности. В качестве индикаторного использован жидкостной электрод с мембраной на основе нитробензольного раствора хлорида тетрадециллония. Оптимизированы условия проведения анализа. Определению молибдена (VI) не мешают кратные избытки: 100 — Zn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺; 5 — Cu²⁺, Fe³⁺. Мешающее влияние анионов усиливается в ряду: SO₄²⁻ < CH₃COO⁻ < Cl⁻ < Cr₂O₇²⁻ < WO₄²⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < Γ. Относительное стандартное отклонение при определении молибдена (VI) на уровне 3,0 · 10⁻⁵ моль/л не превышает 0,05.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; селективность определения; молибден (VI); раствор травления.

Металлический молибден широко применяется в электротехнической промышленности. Поскольку данный металл относится к дорогостоящим, а его соединения в высшей степени окисления являются токсичными (ПДК в водоемах нормируется на уровне 0,5 мг/л), то своевременный и надежный контроль его содержания в отработанных электролитах и природных объектах является важной экономической и экологической задачей. Наиболее часто молибден в растворах определяют колориметрическим роданидным методом [1]. Однако его применение в присутствии W (VI) и окрашенных ионов предполагает отделение определяемого и маскирование мешающих компонентов, что ухудшает метрологические параметры методики, замедляет и затрудняет анализ. В работе [2] для определения молибдена (VI) описан более простой

и экспрессный ионометрический метод, при использовании которого удалось улучшить селективность определения переводом MoO₄²⁻ в пероксомолибдат-анион. В настоящей работе, являющейся продолжением исследований, опубликованных ранее, предложен способ ионометрического определения молибдена (VI) в виде его оксалатного комплекса в отработанных электролитах травления молибденовых пластин и кернов.

В качестве индикаторного использовали жидкостной ионоселективный электрод (ИСЭ). Для его изготовления применяли полиэтиленовый наконечник с диаметром активной зоны 2 мм, в нижний конец которого помещали пористый фторопласт, пропитанный 0,01 М нитробензольным раствором хлорида тетрадециллония. Электрод заполняли водным раствором хлорида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Токо-съемником в ИСЭ служил стандартный хлоридсереб-

¹ Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия; e-mail: shab_aa@mail.ru

Таблица 1. Характеристики молибден (VI)-селективного электрода на фоне различных концентраций щавелевой кислоты в присутствии сульфата натрия

Концентрация, моль/л		Линейный динамический диапазон, ед. рС	ПО, моль/л	S, мВ/рС
H ₂ C ₂ O ₄	Na ₂ SO ₄			
0,1	1,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	5 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	3,0 · 10 ⁻²	2,5 – 4,5	6 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	5,0 · 10 ⁻²	2,5 – 4,5	6 · 10 ⁻⁵	27 ± 2
	1,0 · 10 ⁻¹	2,5 – 4,5	8 · 10 ⁻⁵	28 ± 2
0,2	1,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	8 · 10 ⁻⁵	22 ± 2
	3,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	9 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	5,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	8 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	1,0 · 10 ⁻¹	2,0 – 4,5	8 · 10 ⁻⁵	26 ± 2
0,3	1,0 · 10 ⁻²	2,0 – 5,0	7 · 10 ⁻⁶	28 ± 2
	3,0 · 10 ⁻²	2,0 – 5,0	6 · 10 ⁻⁶	28 ± 2
	5,0 · 10 ⁻²	2,0 – 5,0	1 · 10 ⁻⁶	29 ± 2
	1,0 · 10 ⁻¹	2,0 – 5,0	5 · 10 ⁻⁶	28 ± 2
0,4	1,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	5 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	3,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	6 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	5,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,5	6 · 10 ⁻⁵	25 ± 2
	1,0 · 10 ⁻¹	2,0 – 4,5	8 · 10 ⁻⁵	25 ± 2
0,5	1,0 · 10 ⁻²	2,0 – 3,5	8 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	3,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,0	1 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	5,0 · 10 ⁻²	2,0 – 4,0	1 · 10 ⁻⁵	24 ± 2
	1,0 · 10 ⁻¹	2,0 – 4,5	1 · 10 ⁻⁵	24 ± 2

ряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ. В качестве электрода сравнения в общей измерительной схеме также использовали стандартный хлоридсеребряный электрод указанной выше марки. Необходимым условием продолжительной работы ИСЭ (в течение одного года) является постоянная подпитка мембраны ионным ассоциатом. Предлагаемый ионоселективный электрод обратим к оксалатному комплексу молибдена (VI), который образуется при введении в анализируемый раствор избытка щавелевой кислоты. Изменение потенциала фиксировали с помощью потенциометра HI 2211 «HANNA».

В растворах щавелевой кислоты молибдат-ионы способны образовывать оксалатомолибдаты [3], к которым обратим предлагаемый жидкостной ИСЭ. Экспериментально установлено, что ионометрические измерения оптимально проводить на фоне 0,3 М щавелевой кислоты в присутствии 0,05 М раствора сульфата натрия (табл. 1). В данных условиях крутизна (S) электродной функции $\Delta E = f(\lg C_{\text{Mo(VI)}})$ близка к теоретической для двухзарядных ионов и составляет 29 ± 2 мВ/рС, линейный динамический диапазон — 2,0 – 5,0 ед. рС, предел обнаружения (ПО) равен $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Потенциометрическая селективность определения Мо (VI) по отношению к ряду катионов и анионов (j-ионов) изучена методами «смешанных» растворов ($C_j = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при следующих параметрах: $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,3$ моль/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/л. Установлено, что коэффициенты потен-

Таблица 2. Результаты ионометрического определения молибдена (VI) в присутствии различных ионов ($n = 3$; $P = 0,95$)

Молярное соотношение Мо (VI)/ион	Концентрация Мо (VI), моль/л		S _r
	введено	найдено	
SO ₄ ²⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,07 ± 0,11) · 10 ⁻³	0,014
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,05 ± 0,19) · 10 ⁻⁴	0,025
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,12 ± 0,11) · 10 ⁻⁵	0,014
Cl ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,05 ± 0,10) · 10 ⁻³	0,013
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(2,97 ± 0,20) · 10 ⁻⁴	0,027
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,50 ± 0,36) · 10 ⁻⁵	0,04
WO ₄ ²⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(3,07 ± 0,11) · 10 ⁻³	0,014
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(2,90 ± 0,16) · 10 ⁻⁴	0,022
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(3,60 ± 0,40) · 10 ⁻⁵	0,05
NO ₃ ⁻			
1:3	3,00 · 10 ⁻³	(2,9 ± 0,20) · 10 ⁻³	0,027
1:30	3,00 · 10 ⁻⁴	(2,96 ± 0,36) · 10 ⁻⁴	0,05
1:300	3,00 · 10 ⁻⁵	(4,99 ± 0,68) · 10 ⁻⁵	0,05
Ni ²⁺ (1:1)	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,07 ± 0,04) · 10 ⁻⁴	0,005
Cu ²⁺ (1:1)	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,04 ± 0,05) · 10 ⁻⁴	0,007
Fe ³⁺ (1:1)	3,00 · 10 ⁻⁴	(3,05 ± 0,09) · 10 ⁻⁴	0,012

циометрической селективности ($K_{ij}^{\text{пот}}$) увеличиваются в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{WO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ и соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,1 \cdot 10^{-4}$; $1,3 \cdot 10^{-4}$; $6,6 \cdot 10^{-4}$; $7,0 \cdot 10^{-4}$; $8,8 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$. Для однозарядных ионов $K_{ij}^{\text{пот}}$ условны, поскольку величину заряда при расчете не учитывали. Таким образом, ИСЭ проявляет минимальную селективность к ионам SO_4^{2-} , поэтому мешающее влияние катионов целесообразно изучать в виде их сульфатов.

Качественная оценка селективности ионометрического определения молибдена (VI) в присутствии сульфатов Zn, Mg, Co (II), Mn (II), Fe (II), (III), Ni (II), Cu (II) проведена с использованием подхода Плеккета и Бармена [4]. В матрице планирования нижнему уровню отвечала нулевая концентрация мешающего компонента, верхнему — его 100-кратный избыток. Теоретическое значение критерия Стьюдента (t) ($P = 0,95$, $f = 6$) для восьми опытов и трех реально действующих факторов (три посторонних иона) составляет 2,45. Рассчитанные значения t для Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} соответственно равны 0,97; 1,11; 1,59; 2,01; 2,11; 2,20, и только для ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} $t > 2,45$. При использовании метода дисперсионного анализа [5] вычисленное предельное соотношение концентраций определяемого (Мо (VI)) и каждого из мешающих ионов (Cu^{2+} , Fe^{3+}) составило 1:5. Влияние ионов меди (II) и железа (III), возможно, связано с образованием их оксалатных комплексов.

Методика ионометрического определения молибдена (VI) была апробирована на модельных растворах (табл. 2). Видно, что при молярном соотношении определяемого и мешающего ионов 1:300 на результаты

Таблица 3. Результаты определения Мо (VI) в растворах травления молибденовых кернов и пластин * ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл}} = 6,39$; $t_{\text{табл}} = 2,31$)

Объект	Найдено Мо (VI), г/л				$F_{\text{расчет}}$	$t_{\text{расчет}}$
	Ионометрический метод	S_r	Колориметрический метод	S_r		
Раствор № 1	37,0 ± 1,1	0,024	37,3 ± 0,9	0,019	1,6	0,6
Раствор № 2	38,3 ± 0,9	0,019	38,2 ± 0,6	0,012	2,5	0,3
Раствор * № 1	17,7 ± 0,5	0,021	17,3 ± 0,4	0,016	1,8	1,9
Раствор * № 2	18,7 ± 0,4	0,017	18,5 ± 0,3	0,014	1,6	1,1

анализа оказывают влияние хлориды, вольфраматы и нитраты. Однако в отработанных электролитах травления молибденовых кернов молярное соотношение Мо (VI): NO_3^- не превышает 1:20, а содержание Cl^- и WO_4^{2-} несоизмеримо меньше. Относительное стандартное отклонение при определении $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л не превышает 0,05. Концентрацию Мо (VI) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода «ограничивающих растворов» [6].

Анализ раствора травления молибденовых кернов. Исходный травильный раствор содержит 32 % азотной кислоты, 32 % серной кислоты и 36 % воды [7]. Поскольку раствор травления используют многократно, то в нем содержится достаточно большое количество молибдена (VI). Установлено, что существенное влияние на результаты анализа оказывают нитрат-ионы, однако в процессе травления их содержание значительно уменьшается и при разбавлении отработанного раствора в 1000 раз их мешающее воздействие практически отсутствует.

1,00 мл раствора травления помещали в мерную колбу вместимостью 1 л и доводили до метки 0,3 М щавелевой кислотой, приготовленной на фоне 0,05 М раствора Na_2SO_4 . Затем последовательно измеряли разность потенциалов электродов в растворе молибдата натрия с концентрацией 10^{-3} моль/л ($E_{\text{н}}$), растворе травления (E_{x}) и растворе молибдата натрия с концентрацией 10^{-2} моль/л ($E_{\text{в}}$). Градуировочные растворы готовили на фоне щавелевой кислоты с концентрацией 0,3 моль/л в присутствии 0,05 М раствора Na_2SO_4 . Концентрацию молибдена (VI) рассчитывали по формуле:

$$\lg C_x = (\text{p}C_{\text{в}} - \text{p}C_{\text{н}}) \frac{E_{\text{x}} - E_{\text{в}}}{E_{\text{н}} - E_{\text{в}}} - \text{p}C_{\text{в}}$$

Результаты представлены в табл. 3.

Анализ раствора травления молибденовых пластин. Для снятия оксида молибдена (VI) с поверхности молибденовых пластин используют раствор NaOH ($\rho = 1,17 - 1,21$ г/см³). Раствор щелочи также применяется многократно, поэтому он содержит значительное количество Мо (VI).

1,00 мл отработанного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и доводили до метки 0,3 М щавелевой кислотой, приготовленной на фоне 0,05 М раствора Na_2SO_4 . Измерение проводили аналогичным образом. Результаты анализа, представ-

ленные в табл. 3, по F - и t -критериям имеют одинаковую точность и хорошую сходимость с результатами колориметрического метода.

Таким образом, предлагаемая методика ионометрического определения Мо (VI) более экспрессна (до 25 определений в час), чем методика колориметрического анализа (не более 3 определений), не уступает ей по метрологическим характеристикам, менее трудоемка, требует минимального набора и расхода реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. М., Кочелаяева Г. А., Прохорова Г. В. Методы определения молибдена / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 9. С. 902 – 917.
2. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. ИонOMETрическое определение молибдена (VI) / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 12. С. 20 – 23.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Ч. 2. — М.: Мир, 1972. — 872 с.
4. Чарыков А. К. Селективность методик химического анализа и способы ее численной оценки / Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 9. С. 1708.
5. Чарыков А. К., Тихонова И. Б. Методы количественного оценивания селективности методик химического анализа / Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 3. С. 398.
6. Шабарин А. А., Сунин А. Н., Русяева Ю. И. ИонOMETрическое определение физиологически активных аминов хлоридселективными электродами / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 12. С. 22 – 24.
7. Ульмишек Л. Г. Производство электрических ламп накаливания. — М., Л.: Государственное энергетическое изд-во, 1958. — 536 с.

REFERENCES

1. Ivanov V. M., Kochelayeva G. A., Prokhorova G. V. Methods for determining molybdenum / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 9. P. 758 – 772.
2. Rusyaeva Yu. I., Shabarin A. A., Lazareva O. P. IonOMETricheкое opredelenie molibdena (VI) [Potentiometric determination of molybdenum (VI)] / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2010. Vol. 53. N 12. P. 20 – 23 [in Russian].
3. Ripan R., Chetyanu I. Neorganicheskaya kchmiya [Inorganic Chemistry]. Part 2. — Moscow: Mir, 1972. — 872 p. [Russian translation].
4. Tcharykov A. K. Selectivnost' metodik khimicheskogo analiza i sposoby chislennoi otsenki [Selectivity of analytical methods and ways of their quantitative estimation] / Zh. Analit. Khimii. 1984. Vol. 39. N 9. P. 1708 [in Russian].
5. Tcharykov A. K., Tikhonova I. B. Metody kolichestvennogo otsenivaniya selektivnosti metodik khimicheskogo analiza [Methods for the quantitative estimation of selectivity chemical analysis methods] / Zh. Analit. Khimii. 1987. Vol. 42. N 3. P. 398 [in Russian].
6. Shabarin A. A., Sunin A. N., Rusyaeva Yu. I. IonOMETricheкое opredelenie fiziologicheskii aktivnykh aminov khloridselektivnymi elektrodami [Potentiometric determination of physiologically active amines with Chloride Selective Electrode] / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 2006. Vol. 49. N 12. P. 22 – 24 [in Russian].
7. Ulmishok L. G. Proizvodstvo elektricheskikh lamp nakalivaniya [Production of electric bulbs]. — Moscow, Leningrad: Gosudarstvennoe energeticheskoe izd-vo, 1958. — 536 p. [in Russian].