

УДК 546.77.543.42

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ СПЛАВАХ

© Х. А. Мирзаева<sup>1</sup>, У. Г. Гамзаева<sup>2</sup>*Статья поступила 12 марта 2016 г.*

Разработана методика спектрофотометрического определения молибдена в цветных и черных сплавах на основе реакции его взаимодействия с бромпирогаллоловым красным в присутствии катионного ПАВ хлорида цетилпиридиния. Осуществление определения в сильноокислой среде не требует строгого соблюдения pH раствора, исключает ошибку, связанную с отклонениями при небольших изменениях кислотности среды. Метод высокоизбирателен, не требует выполнения дополнительных операций по устранению мешающего влияния сопутствующих компонентов, в том числе в присутствии элемента-аналога — вольфрама. Методика отличается экспрессностью и доступностью используемых реактивов и аппаратуры. Результаты характеризуются хорошей сходимостью и правильностью.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия; определение молибдена в присутствии вольфрама; избирательность; цветные и черные сплавы.

Молибден применяют в основном для изготовления специальных сплавов и сталей в целях повышения их жаропрочности, тугоплавкости и коррозионной устойчивости. Наиболее часто для анализа сталей и сплавов цветных металлов используют аттестованную методику определения молибдена в виде роданидного комплекса. Однако при этом не всегда удается получить хорошо воспроизводимые и надежные результаты, так как количественное восстановление Mo (VI) до Mo (V) при получении роданидных соединений трудно контролировать, малая чувствительность роданидного определения приводит к необходимости отделения или маскирования мешающих компонентов. Кроме того, в сплавах молибден часто присутствует совместно с элементом-аналогом — вольфрамом. Известно, что определение элементов-аналогов (молибдена и вольфрама, кобальта и никеля, ванадия и титана) является достаточно сложной аналитической задачей, так как они практически одинаково взаимодействуют с органическими аналитическими реагентами, образуя окрашенные соединения со сходными свойствами. Поэтому определение молибдена в присутствии вольфрама представляет определенные трудности [1, 2].

Разработка легко осуществляемых, экономически целесообразных методов определения относится к приоритетным проблемам химического анализа, решение которых возможно путем поиска новых подходов к расширению аналитических возможностей известных реагентов. В этой связи интерес представляют реагенты трифенилметанового ряда как одни

из наиболее широко применяемых в аналитической практике. Переход от двух- к трехкомпонентным системам с участием ПАВ способствует модификации свойств реагентов и улучшению контрастности и избирательности спектрофотометрических реакций, а также чувствительности определения [3 – 5].

В этом отношении перспективно использование реакции бромпирогаллолового красного (БПК) с Mo (VI) в присутствии катионного ПАВ хлорида цетилпиридиния (ЦП). Введение ЦП способствует смещению pH комплексообразования в кислую область с одновременным повышением контрастности реакции и интенсивности окраски образующегося комплекса. Реакция применена для определения Mo (VI) на уровне ПДК в объектах окружающей среды с привлечением сорбционных методов концентрирования [6, 7].

Целью данной работы является разработка методики прямого спектрофотометрического определения молибдена в черных и цветных сплавах на основе реакции его взаимодействия с БПК в присутствии ЦП. Этот выбор обусловлен хорошей растворимостью образующегося комплекса, высокой чувствительностью определения по данной реакции и ее практически абсолютной избирательностью по отношению к молибдену.

В работе использовали стандартный раствор молибдена (1 мг/мл), полученный растворением точной навески молибдата аммония в воде;  $1 \cdot 10^{-3}$  М водно-спиртовой раствор БПК производства «Хемапол»; 0,1 %-ный водный раствор ЦП.

Установлено, что БПК взаимодействует с Mo (VI) с образованием комплекса в соотношении 1:2 и максимальным выходом при pH = 3,0 – 4,0. Введение ЦП способствует смещению pH комплексообразова-

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия.

<sup>2</sup> Дагестанская государственная медицинская академия, г. Махачкала, Россия; e-mail: ulzana\_g@mail.ru

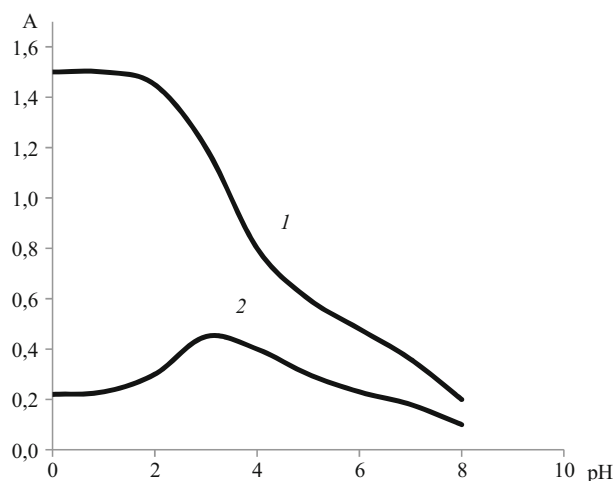


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплексов от pH: 1 — Мо-БПК-ЦП ( $\lambda_{\max} = 640$  нм); 2 — Мо-БПК ( $\lambda_{\max} = 560$  нм)

ния в кислую область (pH 0 – 2) с одновременным повышением интенсивности окраски (рис. 1). Проведение реакции в кислой среде обеспечивает высокую избирательность реакции по отношению к Мо (VI) и определяет перспективность комплекса Мо-БПК-ЦП для разработки методов определения молибдена в различных объектах.

Светопоглощение комплекса Мо-БПК-ЦП максимально при 640 нм, реагента — при 520 нм ( $\Delta\lambda = 120$  нм). Присутствие ЦП способствует также увеличению чувствительности определения в 10 раз ( $\epsilon = 62\,000$ ). Синяя окраска комплекса развивается практически сразу при смешивании компонентов и стабильна в течение длительного времени (более 48 ч). Результаты воспроизводимы при комнатной температуре, увеличение температуры выше  $80^\circ\text{C}$  приводит к ослаблению окраски.

Одним из основных факторов, определяющих практическую значимость спектрофотометрических реакций, является их избирательность по отношению к определяемому элементу. Избирательность исследуемой реакции по отношению к молибдену определяли с учетом состава анализируемых сплавов (табл. 1). По результатам проведенных исследований (pH = 1,  $\lambda = 640$  нм,  $l = 1$  см,  $c(\text{Mo}) = 1,04 \cdot 10^{-5}$  моль/л) допустимые кратные количества элементов, сопутствующих молибдену в анализируемых образцах, составляют: W (VI), V (V), Co (II),

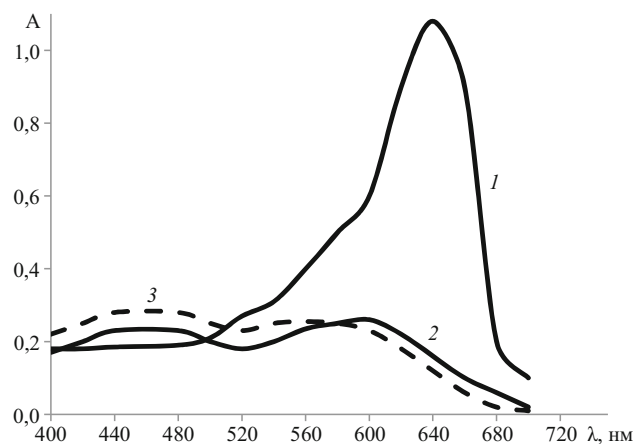


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов: 1 — Мо-БПК-ЦП; 2 — W-БПК-ЦП; 3 — БПК-ЦП (0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Ti (IV), Cd, Pb (II) — 20; Cr (III), Cu (II) — 100; Ni (II), Fe (III), Mn (II) — 200; Fe (II) — 500.

Экспериментальные данные показывают, что реакция взаимодействия молибдена с БПК и ЦП характеризуется почти абсолютной избирательностью по отношению к молибдену, определению которого не мешают более чем стократные избытки хрома, никеля, марганца, железа (II) и (III), меди; двадцатикратные избытки вольфрама, кобальта, титана, кадмия, свинца, ванадия. Анионы минеральных кислот также не мешают определению, что расширяет выбор растворителей при пробоподготовке. Образцы могут быть переведены в раствор серной, азотной, соляной, фосфорной кислотами или их смесями.

Устойчивость окраски комплекса к действию минеральных кислот и высокая избирательность реакции Мо с БПК и ЦП расширяют возможности использования данной реакции для анализа реальных объектов на содержание Мо (VI). Основной закон светопоглощения соблюдается в области концентраций металла 0,4 – 4 мкг/мл.

Результаты проведенных исследований позволили разработать экспрессную и высокоизбирательную методику определения молибдена в вольфрамсодержащих сталях без его отделения. Мешающее влияние вольфрама устраняют созданием сильноокислой среды (0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Как видно из рис. 2, в такой среде спектры поглощения БПК-ЦП и W-БПК-ЦП практически совпадают, а комплекс молибдена образуется максимально.

Таблица 1. Химический состав стандартных образцов сплавов

Номер стандартного образца	Массовая доля элементов, %							
	Ni	Cr	V	Mn	W	Ti	Cu	Mo
236	0,18	2,71	—	0,39	0,50	—	—	0,43
264	0,21	1,34	1,18	0,30	—	—	0,18	0,42
296	3,24	18,51	—	0,13	2,59	2,58	—	10,09
259	0,11	5,61	0,55	0,18	0,68	—	—	0,58
102	71,0	15,6	—	0,89	—	1,41	—	4,10

*Построение градуировочного графика.* В мерные колбы емкостью 25 мл вводили от 1 до 5 мл стандартного раствора молибдена с концентрацией 10 мкг/мл, 1 мл 0,1 %-ного раствора ЦП и 3 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М водно-спиртового раствора БПК, доводили объем полученного раствора до метки 0,1 М  $H_2SO_4$  и фотометрировали при 640 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали раствор реактива в присутствии ЦП при условиях комплексобразования.

*Спектрофотометрическое определение молибдена в сталях и сплавах.* Навеску образца массой 0,2 г растворяли в 10 мл смеси серной и фосфорной кислот (к 50 мл дистиллированной воды прибавляли 2,3 мл концентрированной фосфорной и 15 мл серной кислоты). После растворения навески добавляли 1 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали. После прекращения выделения бурых паров раствор переносили в мерную колбу емкостью 100 мл и доводили его объем до метки дистиллированной водой. Для анализа аликвотную часть раствора образца переносили в колбу на 25 мл и обрабатывали его по методике построения градуировочного графика.

Содержание молибдена рассчитывали по формуле:

$$w(\text{Mo}) = \frac{cV_{\text{общ}}}{V_a m_n} \cdot 100,$$

где  $c$  — содержание молибдена, найденное по градуировочному графику, мкг;  $V_{\text{общ}}$  — общий объем анализируемого раствора образца, мл;  $V_a$  — аликвота раствора образца, взятая для получения фотометрируемого раствора, мл;  $m_n$  — масса навески образца, мг.

Точность результатов анализа оценивали сравнением полученных данных с аттестованным содержанием молибдена в стандартном образце. Результаты определения представлены в табл. 2, из которой видно, что они совпадают с аттестованным содержанием молибдена.

Таким образом, разработанная методика имеет ряд преимуществ, главным из которых является высокая избирательность, которая намного превосходит избирательность абсолютного большинства других известных из литературы методов определения молибдена. Селективность обусловлена осуществлением реакции в кислой среде и достаточна для непосредственного определения молибдена в различных объектах. Определение молибдена возможно в присутствии элемента-аналога вольфрама. Немаловажным преимуществом являются экспрессность и простота проведения анализа, доступность используемых реактивов и аппаратуры, а результаты, полученные при этом, характеризуются хорошей сходимостью и правильностью.

**Таблица 2.** Результаты определения молибдена в стандартных образцах цветных и черных сплавов ( $n = 6$ ,  $P = 0,95$ ,  $t_p = 2,57$ )

Номер стандартного образца	Аттестованное содержание Мо, %	Абсолютная погрешность аттестации Мо, %	Найдено $\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$ , %	$S_r$
236	0,43	0,02	$0,43 \pm 0,02$	0,04
264	0,42	0,02	$0,41 \pm 0,02$	0,04
296	10,09	0,07	$10,06 \pm 0,06$	0,006
259	0,58	0,03	$0,56 \pm 0,02$	0,03
102	4,10	0,04	$4,09 \pm 0,03$	0,007

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 25278.6–82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения молибдена. — М.: Издательство стандартов, 1988. — 14 с.
- Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. — М.: Изд. АН СССР, 1962. — 386 с.
- Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. — М.: Наука, 1991. — 251 с.
- Мамедова А. М., Иванов В. М., Ахмедов С. А. Взаимодействие вольфрама (VI) и ванадия (V) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2004. Т. 45. № 2. С. 117 – 123.
- Мирзаева Х. А., Бюрниева У. Г., Микаилова З. Р. и др. Комплексообразование некоторых элементов с пирогаллоловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния / Вестн. Дагестанского гос. ун-та. 2013. Вып. 1. С. 171 – 183.
- Мирзаева Х. А., Бюрниева У. Г., Гамзатова П. А. Ионнообменное концентрирование и спектрофотометрическое определение молибдена в морской воде / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 4. С. 12 – 14.
- Мирзаева Х. А., Бюрниева У. Г. Тест-метод определения молибдена (VI) в объектах окружающей среды / Вестн. Дагестанского гос. ун-та. 2015. Т. 30. Вып. 1. С. 87 – 92.

## REFERENCES

- RF State Standard GOST 25278.6–82. Splavy i ligatury redkikh metallov. Metody opredeleniya molibdena [Alloys and foundry alloys of rare metals. Methods for determination of molybdenum]. — Moscow: Izd-vo standartov, 1988. — 14 p. [in Russian].
- Busev A. I. Analiticheskaya khimiya molibdena [Analytical chemistry of molybdenum]. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1962. — 386 p. [in Russian].
- Savvin S. B., Chernova R. K., Shtykov S. N. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva [Surface-active substances]. — Moscow: Nauka, 1991. — 251 p. [in Russian].
- Mamedova A. M., Ivanov V. M., Akhmedov S. A. Vzaimodeystvie vol'frama (VI) i vanadiya (V) s pirogallolovym krasnym i brompirogallolovym krasnym v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Interaction of tungsten (VI) and vanadium (V) with pirogallolovy red and brompirogallolovy red in the presence of surface-active substances] / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2004. Vol. 45. N 2. P. 117 – 123 [in Russian].
- Mirzaeva Kh. A., Byurnieva U. G., Mikailova Z. R., et al. Kompleksobrazovanie nekotorykh elementov s pirogallolovym krasnym v prisutstvii khlorida tsetilpiridiniya [Formation of a complex of some elements with pirogallolovy red in the presence of chloride cetilpiridine] / Vestn. Dagestan. Gos. Univ. 2013. Issue 1. P. 171 – 183 [in Russian].
- Mirzaeva Kh. A., Byurnieva U. G., Gamzatova P. A. Ionoobmennoe kontsentrirovanie i spektrofotometricheskoe opredelenie molibdena v morskoi vode [Ion-exchange concentration and spectrophotometric definition of molybdenum in sea water] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 4. P. 12 – 14 [in Russian].
- Mirzaeva Kh. A., Byurnieva U. G. Test-metod opredeleniya molibdena (VI) v ob"ektakh okruzhayushchei sredy [Test-metod of definition of molybdenum (VI) in objects environment] / Vestn. Dagestan. Gos. Univ. 2015. Vol. 30. Issue 1. P. 87 – 92 [in Russian].