

## Потенциометрическое определение молибдена в сплавах

**\*А.А. Шабарин, Ю.И. Матюшкина**

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Российская Федерация, 430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68*

*\*Адрес для переписки: Шабарин Александр Александрович, E-mail: shab\_aa@mail.ru*

Поступила в редакцию 21 марта 2019 г., после доработки – 9 апреля 2019 г.

Описана методика потенциометрического анализа сплавов с высоким содержанием молибдена. В качестве индикаторного использован жидкостной ионоселективный электрод с мембраной на основе нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония. Изучены его основные электрохимические характеристики (диапазон линейности и крутизна ( $S$ ) электродной функции, нижний предел обнаружения) в растворах, содержащих ацидокомплексы молибдена (VI) с анионами органических кислот (молочной, лимонной, винной, щавелевой, янтарной). Показано, что во всех случаях наблюдается анионная функция с величиной  $S$ , близкой к теоретической для двухзарядных ионов и равной  $28 \pm 1$  мВ/рС. Исключение составляет сукцинатный комплекс молибдена (VI): для него  $S = 60 \pm 2$  мВ/рС. Оптимизированы условия проведения анализа. Установлено, что мешающее влияние анионов усиливается в ряду:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ . Катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  не мешают определению до 50-кратных их избытков,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$  до 5-кратных. Наиболее воспроизводимые и сходимые результаты получены при использовании в качестве лигандов оксалат- и сукцинат-ионов. Разработанная методика не требует длительной пробоподготовки, выгодно отличается экспрессностью и доступностью используемых реактивов и аппаратуры. Полученные результаты определения молибдена в сплавах ВМ1, ВМ3 и ВМ5 имеют удовлетворительные метрологические характеристики.

**Ключевые слова:** потенциометрическое определение, ионоселективный электрод, селективность определения, ацидокомплексы молибдена (VI), сплавы молибдена.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 216-222

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.005

## Potentiometric determination of molybdenum in alloys

**\*A.A. Shabarin, Yu.I. Matyushkina**

*Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, 430005, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Aleksandr A. Shabarin, E-mail: shab\_aa@mail.ru*

Submitted 21 March 2019, received in revised form 09 April 2019

A technique of potentiometric analysis of alloys with a high molybdenum content is described. A liquid ion-selective electrode (ISE) with a membrane based on a nitrobenzene solution of tetradecylammonium chloride was used as an indicator electrode. Electrode main electrochemical characteristics (range of linearity and slope ( $S$ ) of electrode function, lower detection limit) in solutions containing molybdenum (VI) acid complexes with anions of organic acids (lactic, citric, tartaric, oxalic, amber) were investigated. It was shown that in all cases an anionic function is observed with the  $S$  value close to the theoretical value for doubly charged ions and is equal to  $28 \pm 1$  mV / -lgC. The exception is the molybdenum (VI) succinate complex, for which  $S = 60 \pm 2$  mV / -lgC. The conditions of the analysis procedure were optimized. It was established that the interfering effect of anions is enhanced in the series:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ . The cations  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  do not interfere with the determination of their 50-fold excess, for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  up to 5-fold. The most reproducible and convergent results were obtained using oxalate and succinate ions as ligands. The developed technique does not require long-term sample preparation and is advantageously distinguished by the rapidity and availability of the reagents and the equipment. The obtained results for the determination of molybdenum in alloys ВМ1, ВМ3 and ВМ5 had satisfactory metrological characteristics.

**Keywords:** potentiometric determination, ion-selective electrode, determination selectivity, molybdenum (VI) acid complexes, molybdenum alloys.

## Введение

Сплавы с высоким содержанием молибдена находят применение для изготовления деталей специального назначения, а также в электротехнической промышленности и при производстве ламп накаливания [1]. К таким сплавам относятся ВМ1, ВМ3, ВМ5. Наиболее часто для анализа сталей и сплавов используют аттестованную фотометрическую (роданидную) методику определения молибдена. При реализации ее не всегда удается получить надежные и воспроизводимые результаты, особенно в присутствии вольфрама и других металлов, способных образовывать окрашенные комплексы [2, 3]. По этой причине предпринимаются попытки усовершенствования методик определения молибдена (VI): в спектрофотометрии – за счет применения специфических реагентов [4-6], в гравиметрии – за счет новых осадителей и подбора условий осаждения [7]. Следовательно, поиск простых и доступных в аппаратном оформлении способов определения молибдена является вполне оправданным. С этой точки зрения выгодно отличается потенциометрия с ионоселективными электродами (ИСЭ), позволяющая исследовать мутные и окрашенные растворы, не проводя дополнительных операций, связанных с пробоподготовкой [8, 9].

В разбавленных водных растворах молибден (VI) находится преимущественно в виде тетраоксомолибдат-ионов, которые относительно слабо экстрагируются высшими четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [10]. Определяющий вклад в возникновение потенциала на жидкостных мембранах ионоселективных электродов вносят экстракционные процессы и ионный обмен на границе раздела фаз мембрана–исследуемый раствор. Поэтому увеличением гидрофобности определяемого иона можно повысить селективность его ионометрического определения [11-13], что можно достигнуть переводом  $\text{MoO}_4^{2-}$  в пероксомолибдат-анион [14], или в гидрофобные анионные комплексы Mo (VI). Таким образом, целью исследования является изучение возможности потенциометрического определения молибдена в сплавах в виде его лактатных, цитратных, сукцинатных, тартратных и оксалатных комплексов.

## Экспериментальная часть

В работе использовали молибдат натрия («х.ч.», «Химреактив»), янтарную кислоту («ч.», 99.7 %, «Компонент-реактив»), щавелевую кислоту («ч.д.а.», «Компонент-реактив»), лимонную кислоту («ч.д.а.», «Компонент-реактив»), молочную кислоту («х.ч.», 80 %-ый раствор, «Компонент-реактив»), винную кислоту («ч.», 99.5 %, «Компонент-реактив»), азотную кислоту («х.ч.», «Компонент-реактив»), серную кислоту («х.ч.», «Компонент-реактив»), нитробензол («ч.д.а.»,

«Химреактив»), сульфат натрия («ос.ч.», «Компонент-реактив»), вольфрамат натрия («х.ч.», «Химреактив»), хлорид натрия («х.ч.», «Компонент-реактив»), бромид натрия («х.ч.», «Компонент-реактив»), нитрат калия («х.ч.», «Компонент-реактив»), иодид калия («х.ч.», «Компонент-реактив»). Исходные 0.05 М растворы молибдата натрия готовили растворением точной навески соли  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 0.05–0.6 М растворах молочной, лимонной, янтарной, винной и щавелевой кислот. Рабочие растворы молибдата натрия в интервале концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  моль/л получали последовательным разбавлением исходного (0.05 М) раствором кислоты соответствующей концентрации. Растворы молочной кислоты готовили разбавлением точной навески 80 %-го раствора с последующим титрованием 0.1 н раствором гидроксида натрия, приготовленного из фиксанала. Дополнительную очистку реактивов не проводили. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Потенциометрические измерения проводили с помощью потенциометра HI 2211 «HANNA» с электродной парой, состоящей из электрода сравнения (хлоридсеребряного ЭВЛ-1М3) и индикаторного электрода. В качестве последнего использовали ИСЭ с жидкостной мембраной. 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 тетрадециламмония. Электрод заполняли водным раствором хлорида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Токосъемником в ионоселективном электроде служил стандартный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3 [15]. Потенциометрические измерения проводили при постоянной ионной силе раствора, равной 0.3. Концентрацию Mo (VI) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода «ограничивающих растворов» [16].

## Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что при действии на молибдат-ионы концентрированными растворами щавелевой, молочной, лимонной, винной и янтарной кислот образуются гетерополианионы различного состава [17]. Поэтому изучена возможность ионометрического определения Mo (VI) в виде его гетерополисоединений, которые содержат в качестве координированных групп радикалы органических кислот. Градуировочные кривые, полученные по растворам Mo (VI) на фоне различных концентраций щавелевой, молочной, лимонной, винной и янтарной кислот, имеют вид, соответствующий анионам (рисунок). В большинстве случаев необходимым условием для ионометрических измерений является постоянство ионной силы растворов. В работе в качестве буферного раствора

одинаковой ионной силы (**БРОИС**) использован сульфат натрия. Предварительными опытами установлено, что целесообразно применять его 0.1 М фоновый раствор, создающий ионную силу, равную 0.3. На основе экспериментальных данных выбраны оптимальные концентрации кислот. Так, эффективное комплексообразование Mo (VI) осуществляется на фоне 0.5 М янтарной, 0.4 М молочной, 0.3 М щавелевой, 0.1 М лимонной, 0.1 винной кислот (табл. 1). В этих условиях крутизна электродной функции составляет  $28 \pm 1$  мВ/–lgC в растворах молочной, щавелевой, лимонной и винной кислот и  $60 \pm 2$  мВ/–lgC в растворе янтарной кислоты (рисунок). Это дает возможность предположить, что электрохимически активными являются двухзарядные ионы лактато-молибдата ( $[\text{MoO}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)]^{2-}$ ), оксалато-молибдата ( $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ ), цитратомолибдата ( $[\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]^{2-}$ ), тартратомолибдата ( $[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)]^{2-}$ ) и однозарядные ионы сукцинатомолибдата ( $[\text{HMoO}_3(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4)]^-$ ). Электродная функция  $E = f(-\lg C_{\text{Mo(VI)}})$  подчиняется уравнению Нернста в интервале 2.0–4.0 –lgC (в растворах молочной, винной и лимонной кислот) и 2.0–5.0 –lgC (в растворах щавелевой и янтарной кислот). Дальнейшее увеличение фоновой концентрации кислот нецелесообразно, поскольку оно

**Таблица 1**

Характеристики молибден(VI)–селективного электрода на фоне различных концентраций органических кислот в присутствии 0.1 М сульфата натрия

**Table 1**

Characteristics of molybdenum (VI) – selective electrode on the background of various concentrations of organic acids in the presence of 0.1 M sodium sulfate

Кислота	C, моль/л	S, мВ/–lgC	ДЛЭФ, –lgC	ПО, моль/л
Молочная	0.1	45 ± 2	2.0–3.0	3 × 10 <sup>–4</sup>
	0.2	44 ± 2	2.0–3.5	6 × 10 <sup>–5</sup>
	0.3	41 ± 2	2.0–3.5	7 × 10 <sup>–5</sup>
	0.4	32 ± 2	2.0–4.0	1 × 10 <sup>–5</sup>
	0.5	35 ± 2	2.0–4.0	4 × 10 <sup>–5</sup>
Щавелевая	0.1	24 ± 2	2.0–4.0	9 × 10 <sup>–6</sup>
	0.2	26 ± 2	2.0–4.5	6 × 10 <sup>–6</sup>
	0.3	29 ± 2	2.0–5.0	1 × 10 <sup>–6</sup>
	0.4	25 ± 2	2.0–4.5	5 × 10 <sup>–6</sup>
Лимонная	0.05	32 ± 2	2.0–4.0	5 × 10 <sup>–5</sup>
	0.1	29 ± 2	2.0–4.0	3 × 10 <sup>–5</sup>
	0.2	30 ± 2	2.0–3.5	8 × 10 <sup>–5</sup>
Винная	0.3	27 ± 2	2.0–3.5	9 × 10 <sup>–5</sup>
	0.05	30 ± 2	2.0–4.0	5 × 10 <sup>–5</sup>
	0.1	28 ± 2	2.0–4.0	3 × 10 <sup>–5</sup>
Янтарная	0.2	26 ± 2	2.0–3.5	8 × 10 <sup>–5</sup>
	0.3	25 ± 2	2.0–3.5	9 × 10 <sup>–5</sup>
	0.1	62 ± 2	2.0–4.0	9 × 10 <sup>–6</sup>
	0.2	62 ± 2	2.0–4.0	8 × 10 <sup>–6</sup>
	0.3	60 ± 2	2.0–4.0	8 × 10 <sup>–6</sup>
	0.4	61 ± 2	2.0–4.5	6 × 10 <sup>–6</sup>
	0.5	59 ± 2	2.0–5.0	2 × 10 <sup>–6</sup>
	0.6	55 ± 2	2.0–4.5	5 × 10 <sup>–6</sup>

сопровождается возрастанием нижнего предела обнаружения (**НПО**) и уменьшением диапазона линейности электродной функции (**ДЛЭФ**) (табл.1).

Потенциометрическая селективность определения Mo (VI) по отношению к ряду анионов (j-ионов) изучена методом “смешанных” растворов ( $C_j = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Установлено, что коэффициенты селективности ( $K_{ij}^{\text{пот}}$ ) увеличиваются в ряду  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ . Данная зависимость аналогична для всех рассмотренных анионных комплексов молибдена (VI) и согласуется с рядом селективности Гофмейстера [11–13]. Отрицательные логарифмы  $K_{ij}^{\text{пот}}$  представлены в табл. 2.

Характер воздействия анионов на электрохимические характеристики ИСЭ может быть обусловлен их гидрофобностью, а также способностью образовывать различные по составу и устойчивости комплексные соединения. Так,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  - ионы достаточно гидрофильные ( $DG_{\text{гидр}}$  равны, соответственно, –1043, –331 кДж/моль [15]), поэтому на результаты определения Mo (VI) существенного влияния не оказывают. Вольфрамат-ионы могут образовывать анионные комплексы аналогичного

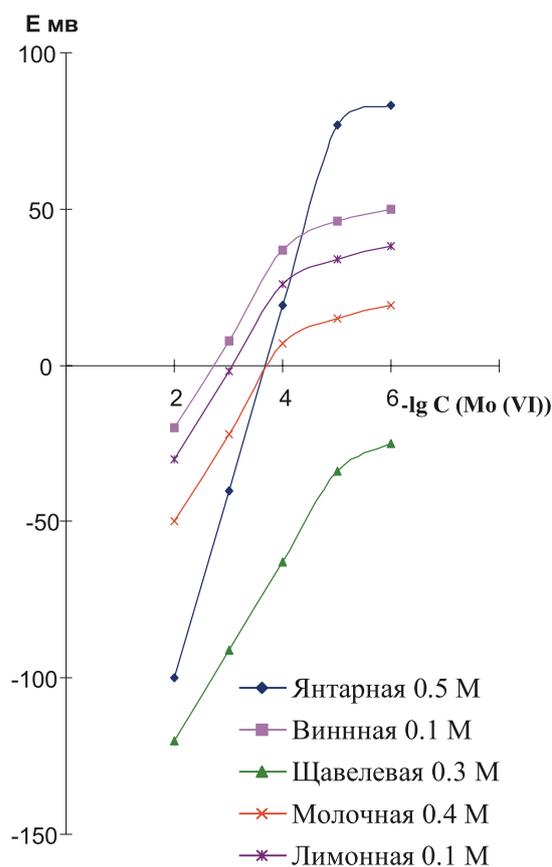


Рис. Электродные функции жидкостного ИСЭ на основе 0.01 М нитробензольного раствора тетрадециламмония в растворах молибдата натрия на фоне органических кислот

Fig. Electrode functions of fluid ISE based on 0.01 M nitrobenzene solution of tetradecylammonium chloride in insodium molybdate solutions on the background of organic acids.

Таблица 2

Кoeffициенты селективности жидкостного ИСЭ на основе хлорида тетрадецилammония

Table 2

Selectivity coefficients of liquid ISE based on the tetradecylammonium chloride

<i>i</i> -ионы	-lg $K_{ij}^{пот}$					
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
[HMoO <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>-</sup>	3.92	3.43	3.31	3.10	2.85	2.80
[MoO <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	3.81	3.41	3.25	3.08	2.83	2.77
[MoO <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	3.32	3.01	2.95	2.45	2.01	1.81
[MoO <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2-</sup>	3.11	2.91	2.73	2.33	1.90	1.67
[MoO <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	3.02	2.90	2.51	2.12	1.81	1.50

с Mo (VI) состава [17]. Поэтому в их присутствии электрохимические характеристики ИСЭ несколько ухудшаются. Значительное мешающее влияние оказывают бромид-, нитрат- и иодид-ионы, что объясняется их высокой гидрофобностью ( $\Delta G_{гидр.} (Br) = -301$  кДж/моль;  $\Delta G_{гидр.} (NO_3^-) = -289$  кДж/моль;  $\Delta G_{гидр.} (I^-) = -268$  кДж/моль) [18].

Качественная оценка селективности ионометрического определения молибдена (VI) в 0.5 М растворе янтарной кислоты в присутствии Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> проведена с использованием подхода Плеккета и Бармена [19]. В матрице планирования нижнему уровню отвечала нулевая концентрация мешающего компонента, верхнему – его 50-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<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> соответственно равны 0.67; 0.71; 0.80; 1.01; 1.11; 1.20 и только для ионов Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>  $t > 2.45$ . При использовании метода дисперсионного анализа [20] вычисленное предельное соотношение концентраций определяемого (Mo (VI)) и каждого из мешающих ионов (Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) составило 1:5. Влияние ионов меди (II), алюминия (III) и железа (III), возможно, связано с образованием их сукцинатных комплексов. Аналогичные результаты были получены в 0.4 М

молочной, 0.3 М щавелевой и 0.1 М лимонной и винной кислотах.

Выбор катионов металлов обусловлен тем, что они являются компонентами различных сплавов, а также способны образовывать оксалатные и тарtratные анионные комплексы [21]. Сведений об устойчивости сукцинатных, лактатных, цитратных анионных комплексов указанных металлов в литературе не найдено.

Методика определения молибдена (VI) опробована на искусственно приготовленных растворах. Результаты анализа, представленные в табл. 3, характеризуются хорошей воспроизводимостью и сходимостью. Некоторое завышение содержания Mo (VI) получено в присутствии вольфрамат-, бромид-, иодид- и нитрат-ионов. Селективность и метрологические характеристики определения оксалатных и сукцинатных анионных комплексов молибдена (VI) значительно выше по сравнению с аналогичными тарtratными, лактатными и цитратными комплексами. Поэтому при прочих равных условиях ионометрическое определение Mo (VI) более предпочтительно проводить при использовании щавелевой или янтарной кислоты в качестве комплексообразующего реагента.

Определение молибдена в сплавах проводили следующим образом: образец сплава растворяли в смеси кислот (V (56 % HNO<sub>3</sub>) : V (96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) =

Таблица 3

Результаты ионометрического определения молибдена (VI) в искусственно приготовленных растворах. Введено  $3.00 \times 10^{-4}$  моль/л Mo (VI),  $C_i : C_j = 1 : 30$  ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

Table 3

Results of ionometric determination of molybdenum (VI) in artificially prepared solutions.  $3.00 \times 10^{-4}$  mol / l Mo (VI) were introduced,  $C_i : C_j = 1 : 30$  ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

Посторонний <i>j</i> -ион	Найдено Mo (VI), (C ± ΔC) × 10 <sup>-4</sup> моль/л					
	Сукцинатный комплекс	S <sub>r</sub>	Оксалатный комплекс	S <sub>r</sub>	Цитратный комплекс	S <sub>r</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.02 ± 0.06	0.009	2.99 ± 0.07	0.010	3.01 ± 0.19	0.027
Cl <sup>-</sup>	3.02 ± 0.12	0.017	3.03 ± 0.12	0.017	3.05 ± 0.20	0.027
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.05 ± 0.20	0.027	3.10 ± 0.17	0.023	3.20 ± 0.17	0.03
Br <sup>-</sup>	3.08 ± 0.20	0.026	3.09 ± 0.20	0.026	3.4 ± 0.4	0.05
I <sup>-</sup>	3.15 ± 0.23	0.03	3.20 ± 0.24	0.03	3.5 ± 0.4	0.05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.20 ± 0.25	0.03	3.22 ± 0.28	0.04	3.7 ± 0.5	0.05

Таблица 4

Результаты определения молибдена в сплавах ( $n = 5, P = 0.95$ )

Table 4

Results of the determination of molybdenum in alloys ( $n = 5, P = 0.95$ )

Содержание Mo, % [23]	Метод определения	Найдено молибдена (VI), %	
		$\bar{x}$	$S_r$
Сплав BM1 Mo: $\geq 98,99$	Потенциометрический (в виде сукцинатного комплекса)	99.1 $\pm$ 0.9	0.007
	Потенциометрический (в виде оксалатного комплекса)	99.0 $\pm$ 1.0	0.008
	Потенциометрический (в виде тартратного комплекса)	98.6 $\pm$ 1.3	0.010
	Потенциометрический (в виде лактатного комплекса)	98.4 $\pm$ 1.2	0.010
	Потенциометрический (в виде цитратного комплекса)	98.4 $\pm$ 1.6	0.012
	Фотометрический (роданидный) [22]	99.2 $\pm$ 0.6	0.006
Сплав BM3 Mo: $\geq 96,65$	Потенциометрический (в виде сукцинатного комплекса)	96.4 $\pm$ 1.2	0.010
	Потенциометрический (в виде оксалатного комплекса)	96.5 $\pm$ 1.6	0.012
	Потенциометрический (в виде тартратного комплекса)	95.6 $\pm$ 1.5	0.012
	Потенциометрический (в виде лактатного комплекса)	95.4 $\pm$ 1.7	0.015
	Потенциометрический (в виде цитратного комплекса)	95.0 $\pm$ 1.5	0.013
	Фотометрический (роданидный) [22]	96.4 $\pm$ 1.0	0.008
Сплав BM5 Mo: $\geq 99,65$	Потенциометрический (в виде сукцинатного комплекса)	99.3 $\pm$ 0.7	0.007
	Потенциометрический (в виде оксалатного комплекса)	99.2 $\pm$ 0.7	0.007
	Потенциометрический (в виде тартратного комплекса)	98.5 $\pm$ 1.2	0.010
	Потенциометрический (в виде лактатного комплекса)	98.4 $\pm$ 1.2	0.010
	Потенциометрический (в виде цитратного комплекса)	98.4 $\pm$ 1.7	0.014
	Фотометрический (роданидный) [22]	99.4 $\pm$ 0.7	0.007

1 : 1). Для этого в химический термостойкий стакан (50 мл) помещали навеску молибденового сплава, добавляли 1.5 мл 56 %-го раствора азотной кислоты и 1.5 мл концентрированного раствора серной кислоты. При растворении сплава в смеси кислот большая часть металлов переходит в оксиды в их высших степенях окисления ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), другие металлы (Zn, Al, Ni, Mg, Fe), содержащиеся в незначительных количествах (менее 0.025 %), образуют сульфаты или нитраты. После проведения операции выпаривания из смеси удаляется вода и серная кислота, азотная кислота при этом разлагается на  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При прокаливании нитраты металлов разлагаются на оксиды,  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ , сульфаты указанных металлов остаются в неизменном состоянии. Таким образом, в сухом остатке находится смесь оксидов и сульфатов металлов. Полученный остаток растворяли в 0.5 М растворе янтарной кислоты, приготовленной на фоне 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , количественно переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили объем до метки (исследуемый раствор). Затем последовательно измеряли разность потенциалов электродов в растворе молибдата натрия с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л ( $E_n$ ), исследуемом растворе ( $E_x$ ) и растворе молибдата натрия с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л ( $E_b$ ). Градуировочные растворы молибдата натрия готовили растворением соли в 0.5 М растворе янтарной кислоты на фоне 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Определение молибдена в сплавах на фоне 0.3 М щавелевой, 0.4 М молочной, 0.1 М винной и 0.1 М лимонной кислот проводили

аналогичным образом. Концентрацию молибдена (VI) рассчитывали по формуле:

$$\lg C_x = (E_x - E_b) (\lg C_n - \lg C_b) / (E_n - E_b) + \lg C_b.$$

Результаты потенциометрического анализа, представленные в табл. 4, удовлетворительно согласуются с данными фотометрического (роданидного) метода [22].

В сплаве BM1 основным мешающим компонентом является вольфрам, однако его содержание незначительно ( $\geq 0.6$  %) [23], поэтому на результаты потенциометрического определения влияния не оказывает. Основными примесями сплава BM3 являются ниобий (до 1.8 %), цинк (до 0.85 %) и титан (до 0.4 %). В растворах органических кислот, являющихся аддентами (щавелевая, лимонная, винная и др.), соединения ниобия способны образовывать трехзарядные анионные комплексы [17], чувствительность ИСЭ к которым крайне мала. Примеси титана и гафния (в сплаве BM5) незначительны. Цинк определению не мешает до 50 кратных избытков.

## Выводы

Таким образом, потенциометрическое определение молибдена (VI) в виде анионных комплексов с лигандами органических кислот (щавелевой, молочной, лимонной, винной и янтарной) позволяет экспрессно и с хорошими метрологическими характеристиками (соизмеримыми с фотометрическим методом) анализировать сплавы с содержанием молибдена более 95 %. Разработанная методика менее трудоемка, требует минимального набора и расхода реактивов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ульмишек Л. Г. Производство электрических ламп накаливания. Л.: Энергия, 1966. 638 с.
2. Иванов В. М., Кочелаева Г. А., Прохорова Г. В. Методы определения молибдена // Ж. аналит. химии. 2002. Т.57, № 9. С. 902-917.
3. Мирзаева Х. А., Гамзаева У. Т. Спектрофотометрическое определение молибдена в черных и цветных сплавах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, №10. С. 26-28.
4. Иванов В. М., Кочелаева Г. А. Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения молибдена (VI) // Ж. аналит. химии. 2003. Т.58, № 1. С. 38-44.
5. Иванов В. М., Мамедова А. М. Рирогаллоловый красный и бромпирогаллоловый красный в новых оптических методах определения молибдена (VI) и вольфрама (VI) // Ж. аналит. химии. 2006. Т.61, № 3. С. 261-268.
6. Гамбаров Д. Г., Халилова Ф. Г., Нагиев Х. Д. Спектрофотометрическое определение молибдена (VI) бромпирогаллоловым красным в присутствии тритона х-114 // Ж. аналит. химии. 2006. Т.61, № 7. С. 694-696.
7. Мирзаева Х. Н., Микаилова З. Р., Бакмаева М. И. Гравиметрическое определение молибдена (VI) в концентратах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т.77, № 8. С. 8-10.
8. Рузиева К. Э. Место ионоселективных электродов в химическом анализе // Молодой ученый. 2016. № 21. С. 39-41. [Электронный ресурс] <https://moluch.ru/archive/125/34520/> (дата обращения: 01. 12. 2018).
9. Ионметрия в неорганическом анализе / Л. А. Демина [и др.]. М.: Химия, 1991. 192 с.
10. Рахман'ко Е. М., Слобода Н. А., Троско О. А. Анионообменная экстракция молибдена (VI) высшими четвертичными аммониевыми солями из перекисных сред // Ж. неорг. химии. 1992. Т.37, № 7. С.1652-1657.
11. Morf W.E. The principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport. Akademiai Kiado, Budapest, 1981. 432 p.
12. Bakker, E., Buhlmann, P., Pretsch, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulkoptodes. 1. General characteristics // Chem. Rev., 1997. V. 97. P. 3083-3112.
13. Mikhelson, K.N. Ion-selective Electrodes (Lecture Notes in Chemistry, Vol. 81), Springer, Heidelberg – New York – Dordrecht – London, 2013. 162 p.
14. Русяева Ю. И., Шабарин А. А., Лазарева О. П. Ионметрическое определение молибдена (VI) // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 12. С. 20-23.
15. Ионметрическое определение молибдена (VI) в растворах травления / А. А. Шабарин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т.82, № 4. С. 26-27.
16. Шабарин А. А., Сунин А. Н., Русяева Ю. И. Ионметрическое определение физиологически активных аминов хлоридселективными электродами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 12. С. 22-24.
17. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М. :Мир, 1972. Ч.2. 872 с.
18. Химия экстракции. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение. 1984. 256 с.
19. Чарыков А. К. Селективность методик химического анализа и способы ее численной оценки // Ж. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 9. С. 1708.
20. Чарыков А. К., Тихонова И. Б. Методы количественного оценивания селективности методик химического анализа // Ж. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 3. С. 398.

21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
22. ГОСТ 25278.6-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения молибдена. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 14 с.
23. [Электронный ресурс]: <http://www.auremo.org/materials/splav-vm3.html> / сайт фирмы "Auremo" (дата обращения 08.12 2018)

## REFERENCES

1. Ulmischek L.G. *Proizvodstvo elektricheskikh lamp nakalivaniia* [Production of electric incandescent lamps]. Leningrad, Energiia, 1966. 638 p. (in Russian)
2. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., and Prokhorov G.V. Methods for Determining Molybdenum. *Journal of Analytical chemistry*, 2002, vol. 57, no. 9, pp. 758-772. <https://doi.org/10.1023/A:102001552>
3. Mirzaeva Kh. A., Hamzayeva U.T. [Spectrophotometric determination of molybdenum in ferrous and non-ferrous alloys]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika moterialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2016, vol. 82, no. 10, pp. 26-28. (in Russian)
4. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A. Pyrocatechin Violet in New Optical Methods for Determining Molybdenum (VI). *Journal of Analytical chemistry*, 2003, vol. 58, no. 1, pp. 31-37. doi:10.1023/A:1021830013973
5. Ivanov V.M., Mamedova A.M. Pyrogallol red and bromopyrohalol red in new optical methods for the determination of molybdenum (VI) and tungsten (VI). *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, vol. 61, no. 3, pp. 242-249. doi:10.1134/S1061934806030087
6. Gambarov D.G., Khalilova F. G., Nagiev Kh. D. Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) with Bromopyrohalol red in the presence of triton x-114. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, vol. 61, no. 7, pp. 638-640. doi:10.1134/S1061934806070057
7. Mirzaeva Kh. N., Mikayilova Z. R., Bakmaeva M. I. Gravimetric determination of molybdenum (VI) in concentrates. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika moterialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2011, vol. 77, no. 8, pp. 8-10. (in Russian)
8. Ruzieva K.E. [Pozition of ion-selective electrodes in chemical analysis]. *Molodoi uchenyi* [Young Scientist]. 2016. no. 21. pp. 39-41. [Electronic resource] <https://moluch.ru/archive/125/34520/> (accessed: 01. 12. 2018) (in Russian)
9. Demina L. A., Krasnova N. B., Yurishcheva B. S., Chupakhin M. S. *Ionometriia v neorganicheskom analize* [Ionometry in inorganic analysis]. Moscow, Chemistry, 1991. 192 p. (in Russian)
10. Rakhman'ko E. M., Sloboda N. A., Trosko O. A. [Anion-exchange extraction of molybdenum (VI) by higher quaternary ammonium salts from peroxide media]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1992, vol. 37, no. 7, pp.1652-1657. (in Russian)
11. Morf W.E. *The principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport*. Akademiai Kiado, Budapest, 1981. 432 p.
12. Bakker, E., Buhlmann, P., Pretsch, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulkoptodes.1. General characteristics, Chem. Rev., 1997, vol. 97, pp. 3083-3112, doi:10.1021/cr 94394a
13. Mikhelson, K.N. Ion-selective Electrodes (Lecture Notes in Chemistry, Vol. 81), Springer, Heidelberg – New York – Dordrecht – London, 2013, 162 p. doi:10.1007/978-3-642-36886-8.

14. Rusyaeva Yu. I., Shabarin A. A., Lazareva O. P. [Ionomeric definition of molybdenum (VI)]. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2010, vol. 53, no. 12, pp. 20-23. (in Russian)
15. Shabarin A.A., Matyushkina Yu. I., Lazareva O.P., Belyanushkin A.V. [Ionomeric determination of molybdenum (VI) in etching solutions]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika moterialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2016, vol. 82, no. 4, pp. 26-27. (in Russian)
16. Shabarin A. A., Sunin A. N., Rusyaeva Yu. I. [Ionomeric determination of physiologically active amines with chloride selective electrodes]. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia* [Russian Journal of Chemistry and Chem. Technology], 2006, vol. 49, no. 12, pp. 22-24. (in Russian)
17. Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaiia khimiia* [Inorganic chemistry.] Moscow, Mir, 1972. Part 2. 872 p. (in Russian)
18. *Khimiia ekstraksii* [Chemistry of extraction] Novosibirsk, Science. Sibiriandepartament, 1984. 256 p. (in Russian)
19. Charykov A.K. [Selectivity of Chemical Analysis Techniques and Methods for Its Numerical Estimation]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1984 vol. 39, no. 9, p. 1708. (in Russian)
20. Charykov A.K., Tikhonova I.B. [Methods for the quantitative assessment of the selectivity of chemical analysis methods]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1987, vol. 42, no. 3, p. 398 (in Russian)
21. Lur'e Iu. Iu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Khimiia, 1989. 448 p. (in Russian)
22. GOST 25278.6-82. *Splavy i ligatury redkikh metallov. Metody opredeleniia molibdena* [GOST 25278.6-82. Alloys and master alloys of rare metals. Methods for the determination of molybdenum]. Moscow, Publishing house of standards, 1988, 14 p. (in Russian)
23. [Electronic resource]: <http://www.auremo.org/materials/splav-vm3.html> / website of the firm "Auremo" (accessed: 08.12. 2018) (in Russian)