



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е И З О Б Р Е Т Е Н И Я

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 929568

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 26.11.80 (21) 3009356/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.05.82. Бюллетень № 19

Дата опубликования описания 23.05.82

(51) М. Кл.³

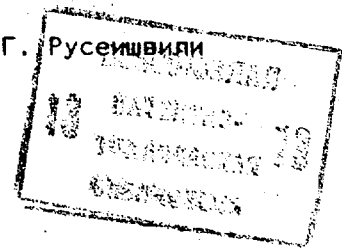
C 01 G 39/00
G 01 N 31/10

(53) УДК 542.97:
546.77
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

С.У. Крейнгольд, Н.Е. Дзоценидзе, Т.Г. Русеишвили
и И.М. Нелень

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

1

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к кинетическим методам определения молибдена.

Известны методы кинетического определения молибдена, основанные на окислении различных органических и неорганических веществ перекисью водорода, галогенат-ионами, а также реакции восстановления различных субстратов гидразином, титаном (III), оловом (II).

Известен чувствительный кинетический метод определения молибдена, основанный на окислении 2-окси-1-нафтиламинсульфокислоты бромат-ионами.

Определение молибдена, основанное на реакции окисления 2-окси-1-нафтиламинсульфокислоты броматом калия, проводят в кислой среде, при $\text{pH} = 2,3-3$. Предел обнаружения $0,001 \text{ мкг/мл Mo}$ [1].

2

Однако вследствие автокаталитического механизма реакции градуировочный график нелинеен, и измерение скорости реакции усложняется. Сильная зависимость скорости реакции от pH снижает воспроизводимость анализа. Влияние мешающих ионов не изучено, что затрудняет практическое применение этого метода.

Известен способ определения молибдена, основанный на реакции окисления гидрохинона йодатом калия, реакцию проводят в кислой среде ($\text{pH} = 4,0$) в присутствии оксалата калия. Судя по приведенным данным указанный авторами предел обнаружения $0,001 \text{ мкг/мл}$ практически недостижим, если относительное стандартное отклонение составляет $\text{Si} = 0,1$, фактический предел обнаружения молибдена для $\text{Si} = 0,1$ равен $0,01-0,02 \text{ мкг/мл}$ [2].

Однако избирательность этого метода невысокая, определению Mo мешают

ионы Al, Cu, Mn, Zn, W (VI), Cr (VI) в 100-кратном избытке.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому, является метод определения молибдена, основанный на окислении 1-нафтиламина броматом калия в кислой среде, при pH = 2 в 20%-ном водно-этанольном растворе [3].

Реакция протекает по автокаталитическому механизму. При окислении нафтиламина (НА) образуется хиноидный продукт, поглощающий в области 530 нм. Изменение оптической плотности растворов во времени описывается уравнением

$$\ln(A_2 - A_1) = (k_1 + k_2 [\text{Mo}]^{0,5} [\text{BrO}_3] \cdot [\text{НА}] \cdot t + \ln A_0,$$

где A_2 - оптическая плотность анализируемого раствора;

A_0 и A_1 - значения начальной и в данный момент t оптической плотности "холостого" раствора.

Как видно из уравнения, градуировочный график для определения полибдена нелинеен. Для спрямления графика измерение проводят на 17 минуте от начала реакции, что усложняет проведение серийных анализов.

Недостатком известного метода является также сильная зависимость скорости реакции от кислотности раствора. Определение проводят при pH = 2,1, незначительное изменение кислотности (pH = 2,3-2,0) приводит к тому, что скорость реакции увеличивается в 2 раза. Такая резкая зависимость от pH раствора снижает воспроизводимость анализов.

Определению молибдена мешают ионы ванадия, а также 10-кратные количества ионов Fe, Cu, W, Br⁻. Поскольку определение проводят в среде 20%-ного этанола, присутствие значительного количества солей недопустимо - они будут высаливать продукты реакции.

Таким образом, известный метод обладает рядом существенных недостатков, т.е. неудобством измерения скорости реакции вследствие автокаталитического характера, низкой воспроизводимостью вследствие сильной зависимости скорости реакции от pH, малой избирательностью. Длительность анализа превышает 1 ч

Цель изобретения - упрощение метода, повышение его точности, а также избирательности.

Указанная цель достигается кинетическим методом определения молибдена, основанным на окислении броматом органического реагента пиргаллола в среде 0,05-0,15 М хлорной или серной кислоты.

Предлагаемый метод характеризуется следующими зависимостями скорости реакции от концентраций реагентов и кислотности растворов.

На фиг. 1 приведена зависимость скорости окисления пирогаллола от концентрации кислоты; на фиг. 2 - то же от концентрации бромата калия; на фиг. 3 - то же от концентрации пирогаллола.

Изменение оптической плотности раствора во времени представляет собой прямую линию в широком интервале плотностей и концентраций реагентов и катализатора вследствие чего предлагаемый метод по сравнению с известным (реакцией окисления 1-нафтиламина) характеризуется простотой измерения скорости. Из данных фиг. 1 видно, что кислотность раствора в интервале 0,05-0,15 моль/л незначительно изменяет скорость реакции, что выгодно отличает предлагаемый метод от известного метода.

Определению молибдена предлагаемым методом не мешают 1 мг никеля, кобальта, марганца, магния, цинка, хрома (III); 100 мкг кальция, алюминия, меди, 10 мкг хрома (IV), вольфрама, 10 мкм железа в присутствии $22 \cdot 10^{-4}$ М раствора ЭДТА, а также 10^{-4} М растворы хлоридов и фторидов, 10^{-5} М растворы бромидов. Поскольку определение проводится в водных растворах, без применения органических растворителей, высаливающего действия солей не наблюдается даже при их концентрации 1 моль/л.

Таким образом, предлагаемый метод по избирательности превосходит известный в отношении к ионам W, Cu, а также к солям щелочных металлов. Мешающее влияние 10-кратных количеств железа можно замаскировать раствором ЭДТА. Мешающее влияние V, Cl⁻, Br⁻ в известном методе и предлагаемом методе примерно одинаково.

Указанные преимущества предлагаемого метода были реализованы при разработке кинетических методов определения молибдена в веществах особой чистоты и реактивах.

П р и м е р. Определение молибдена в сернокислом натрии.

Навеску натрия сернокислого $^{11}\text{хч}$ 0,5 г растворяют в 5 мл воды. Для анализа отбирают по 1 мл анализируемого раствора с соответственно 0; 0,3; 0,5 мл раствора с содержанием молибдена 1 мкг/мл. В каждую пробирку приливают по 0,5 мл 1 М раствора хлорной кислоты, 0,1 мл 0,01 М раствора ЭДТА, 0,4 мл 0,25 М раствора бромата калия. Доводит объем растворов водой до 5 мл. В каждую пробирку поочередно приливают 0,1 мл 1 М раствора пирогаллола и записывают кинетическую кривую (зависимость оптической плотности раствора от времени реакции) на фотокolorиметре с подключенным к нему самописцем (КСП-4). Содержание молибдена определяют графически, вносят поправку на содержание молибдена в контрольном опыте.

В образце натрия сернокислого $^{11}\text{хч}$ содержание молибдена $1 \cdot 10^{-5} \%$. Относительное стандартное отклонение не более $\pm 0,12$.

Метод прост. Время анализа 30 мин.

Предел обнаружения молибдена составляет 0,01 мкг/мл.

Преимущества предложенного способа использованы для решения практических задач, проведено определение молибдена в веществах особой чистоты и реактивов.

10

Формула изобретения

15

Способ кинетического определения молибдена по реакции окисления органического реагента броматом в кислой среде, отличающийся тем, что, с целью упрощения метода, повышения его точности, а также избирательности, в качестве органического реагента применяют пирогаллол и определение проводят в среде 0,05-0,15 М хлорной или серной кислоты.

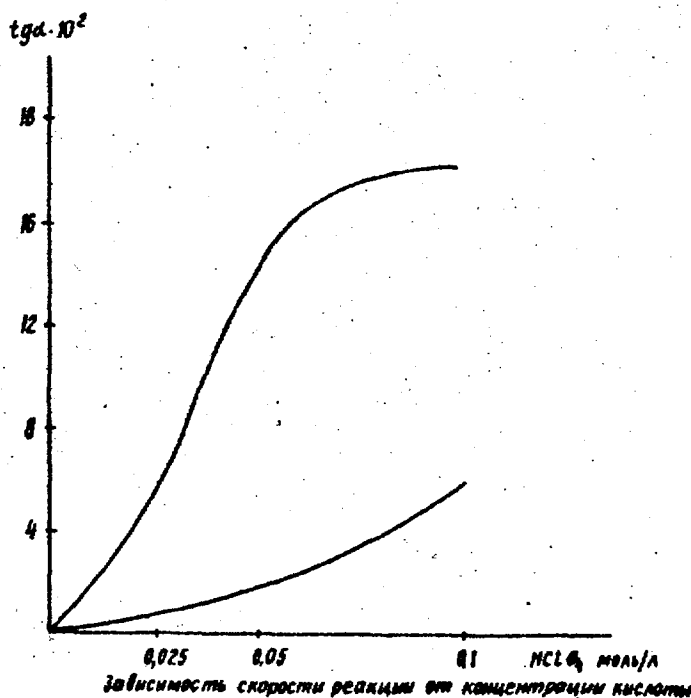
20

25

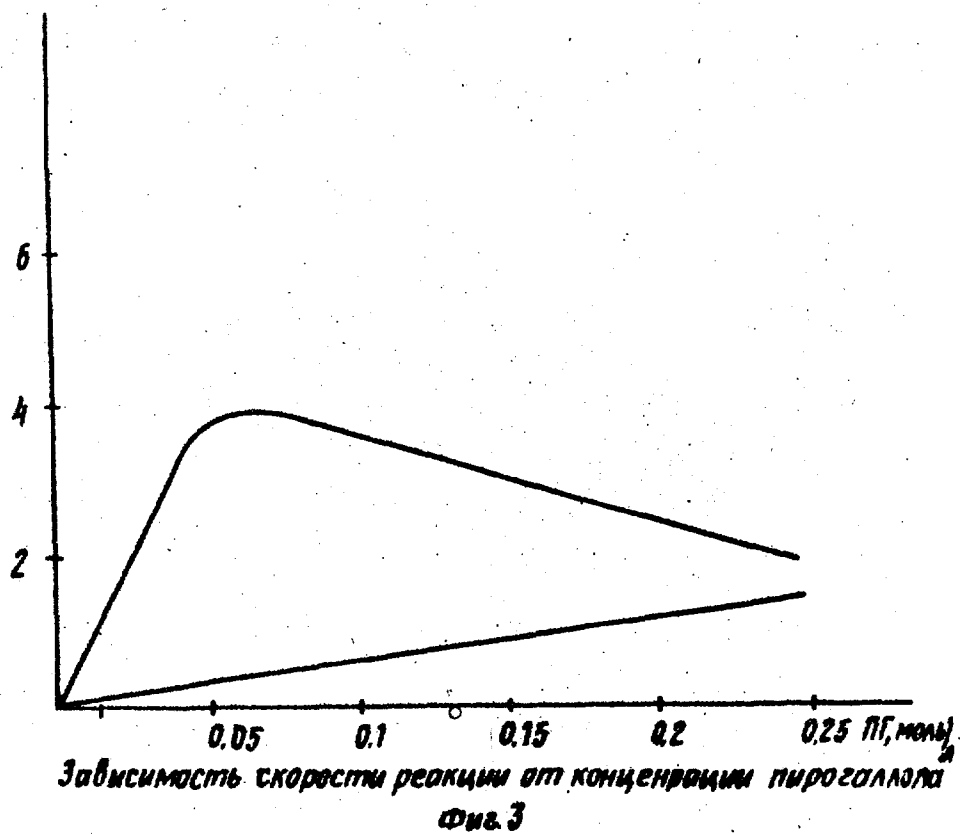
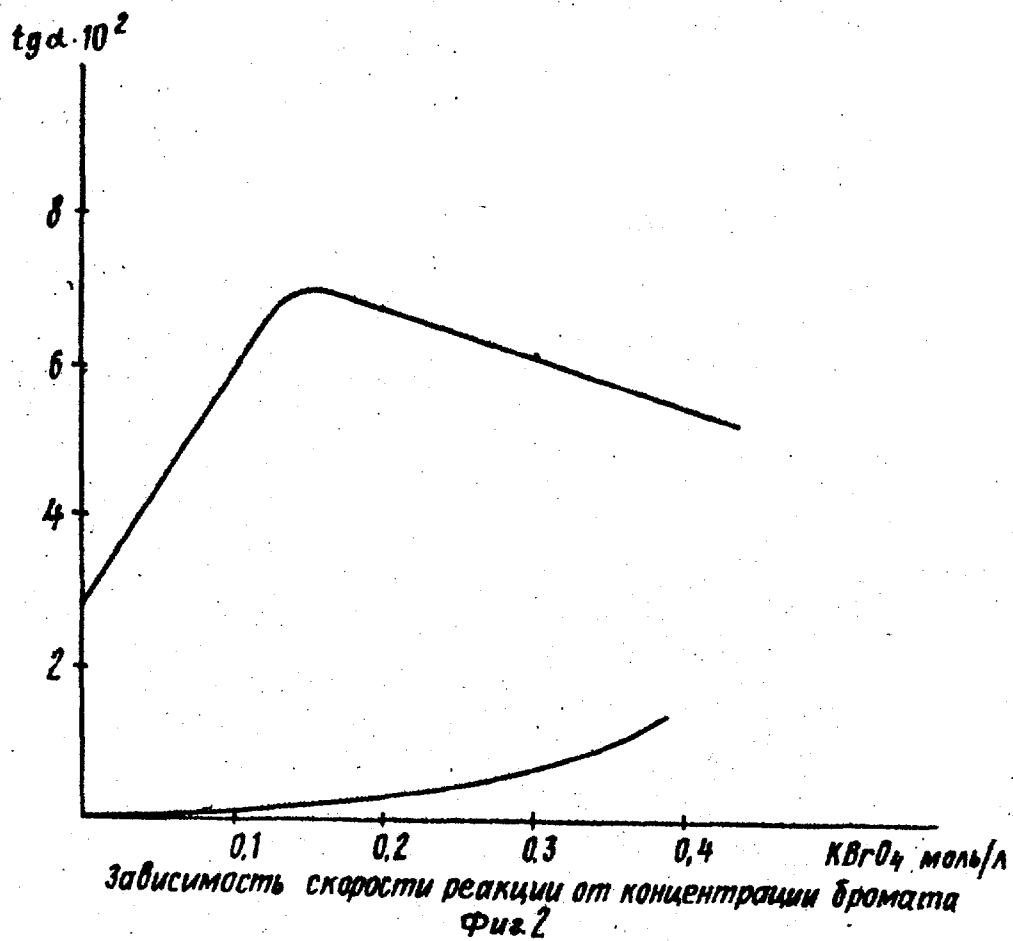
Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Яцимирский К.Б. и др. "Журнал неорганической химии", 1964, № 9, с. 2096.

30

2. Клячко Ю.А. и др. "Заводская лаборатория", 1972, № 38, с. 921.
3. Яцимирский К.Б., Филиппов А.П. "Кинетика и катализ", 1965, № 6, 674 (прототип).



Фиг. 1



ВНИИПИ Заказ 3397/28 Тираж 514 Подписное

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4