



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 918274

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.10.78 (21) 2671127/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.04.82. Бюллетень № 13

Дата опубликования описания 07.04.82

(51) М. Кл.³

C 01 G 39/00
G 01 N 21/27

(53) УДК 543.42.
.062:546.77
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М. И. Забова и И. В. Проскурякова

(71) Заявитель

Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. А. М. Горького

(54) СПОСОБ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

1

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к фотометрическим методам определения больших содержаний молибдена, например в ферромолибдене.

Известные фотометрические методы определения молибдена с роданидом, фенилгидразином, дитиолом, тиооксином и другими реагентами используются для определения только малых количеств молибдена и с предварительным отделением его от мешающих элементов - железа, вольфрама, ванадия, меди, никеля и кобальта. Низкая селективность, плохая воспроизводимость, необходимость предварительного восстановления молибдена (VI) до более низких степеней окисления являются основными недостатками всех известных фотометрических методов определения молибдена.

Известен способ определения молибдена с органическим реагентом - 2,3,4-триокси-, 4'-сульфоазобензолом. Выполняется при кислотности от pH 0,1 до 0,05 н.

2

HCl, при концентрации молибдена 5-96 мкг/25 мл раствора, допустимы ограниченные количества мешающих элементов: 150-кратный - титан, 20-кратное - Fe (II), 5-кратное - Fe (III) и W(VI), 2-кратное - Cu [1].

Известен способ определения молибдена с органическим реагентом группы тиогидразидов - например, гидразид метокси-тиобензойной кислоты - используются при $C_{H^+} = 0,05 - 0,1$ н. HCl с экстракцией хлороформом. Рекомендуется для определения малых количеств молибдена в присутствии Ti, W. Допустимы ограниченные количества Fe, Ni, Co - до 500-кратности [2].

Известен способ экстракционно-фотометрического определения молибдена, основанный на образовании водонерастворимого комплексного соединения молибдена (VI) с реагентом N-бензоил-N-фенилгидроксиламино (БФГА) [3].

Соединение Mo^{VI} - БФГА образуется при 2,0-3,0 при концентрации молибдена.

(VI) 5–20 мкг/мл, так как мешают Fe, V, Ti, то может быть использовано в анализе только после их отделения.

Все указанные способы имеют следующие недостатки.

Интервал кислотности образования соединений Mo–R неширок. Это требует выполнения анализа при строгом контроле кислотности. Определение ведут при невысокой кислотности (pH 2,0–3,0), что не обеспечивает селективности определения.

Определению мешают большие количества железа, меди, хрома, ванадия, что препятствует широкому аналитическому использованию соединений Mo–R в анализе высоколегированных сплавов на железной основе.

Все перечисленные методы не применимы для определения больших содержаний молибдена (5–50%), так как требуют многократного разбавления исходных растворов Mo, что значительно увеличивает ошибку определения.

Известен способ перевода молибдена в комплексное соединение с N-бензол-2-натрий-сульфонат-N-фенилгидроксиламин (СБФГА) [4]. Указанный способ состоит в следующем: в водном растворе молибдена (VI), содержащем 300–1400 мкг молибдена, устанавливают pH 2,5–4,0, (т.е. C_{H^+} не более 0,01 г-ион/л), добавляя растворы 1%-ного едкого натрия или 10%-ной соляной кислоты, затем добавляют 8 мл 2%-ного водного раствора СБФГА, доводят объем до 25 мл водой. Через 20 мин измеряют поглощение раствора при 390 нм по отношению к воде. Недостатком этого способа является низкая селективность. Мешают определению молибдена, любые содержания железа (III) титана (IV), ванадия (V), урана (VI), золота (III), серебра (I), а также Cu (II) выше 200 мкг, Ni (II) – 200, Co (II) – 130, Fe (II) – 80, Pd (II) – 40, Ce (III) – 130, Cr (III) – 40 и др. Поэтому указанный способ не может быть использован как таковой для определения молибдена в сложных материалах, содержащих железо, титан, ванадий. Необходимость отделения молибдена от железа затруднит и удлинит способ определения молибдена, например, в сталях и сплавах на железной основе.

Целью изобретения является повышение селективности определения молибдена.

Цель достигается тем, что к водному раствору молибдена (VI) добавляют вод-

ный раствор N-бензол-2-натрий-сульфонат-N-фенилгидроксиламина (СБФГА) при концентрации H^+ ионов от 0,1 до 2 г-ион/л по HCl . При содержании большого количества железа, (10–80 мг в конечном объеме) реакцию проводят в присутствии солянокислого гидроксиламина.

При этом молибден (VI) образует с СБФГА окрашенное, растворимое в воде комплексное соединение ($\lambda_{max} = 340$ нм). Это максимальное поглощение комплекса отличается от прототипа ($\lambda = 390$ нм), что указывает на образование комплексного соединения другой структуры.

Выбранный интервал концентрации ионов водорода, 0,1–2,0 г-ион/л, соответствует оптимальным условиям образования комплекса молибден (VI)–СБФГА, а широта интервала исключает необходимость строго контроля за установлением оптимальной кислотности раствора, а также обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов анализа.

Оптимальное содержание реагента соответствует 60–80-кратному избытку (3–6 мл 2,5%-ного водного раствора СБФГА).

В выбранных условиях наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации молибдена в пределах от 100 до 2000 мкг в 25 мл конечного объема. Окраска комплекса Mo–СБФГА устойчива несколько суток.

В предлагаемом способе определению молибдена не мешают медь, никель, железо (II), кобальт, хром (III), вольфрам. Влияние больших количеств железа (III) было устранено добавлением в реакционную смесь 0,13–0,14 г солянокислого гидроксиламина (см. табл. 1).

В табл. 1 приведены данные о влиянии различных элементов на оптическую плотность растворов СБФГА.

$C_{H^+} = 1$ г-ион/л; 0,13 г – $NH_2OH \cdot HCl$, СБФГА – 2 мл 2,5%-го раствора СФ-4А; $\lambda = 340$ нм; $l = 1$ см; $V = 25$ мл.

Fe (II) не мешает в любых количествах, V (V) мешает при содержании более 500 мкг $T > 1000$ мкг.

Рассчитанный кажущийся молярный коэффициент погашения равен 2320.

Предлагаемый способ использован для определения молибдена в сложных сплавах на железной основе с высоким содержанием молибдена (50–60%), без отделения от железа и других сопутствующих элементов.

Пример. Определение молибдена в ферромolibдене.

Растворение сплава.

Навеску 0,1 г сплава помещают в стакан емкостью 300 мл, добавляют 10 мл азотной кислоты (1:1), нагревают до полного растворения пробы. Затем добавляют 10 мл серной кислоты (1:1), выпаривают до паров SO_3 , охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров серной кислоты. Эту операцию повторяют трижды для полного удаления азотной кислоты. Выпаривают до влажных солей, которые растворяют в 50 мл 4 н. HCl и переводят раствор в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят до метки водой.

Определение молибдена.

В мерную колбу емкостью 25 мл берут аликвотную часть, 2–5 мл, раствора ферросплава, добавляют 5 мл 3 н. соляной кислоты, 4,5 мл 3%-ного раствора солянокислого гидроксилamina ($NH_2OH \cdot HCl$ в 0,1 н. HCl), нагревают на кипящей водяной бане почти до кипения. Охлаждают. Добавляют 2 мл 2,5%-ного водного раствора СБФГА, доводят до метки раствором 1 н. HCl . Измеряют оптическую плотность растворов относительно воды на спектрофотометре (СФ-16 или СФ-4) в стеклянной кювете $l=1$ см при $\lambda_{эфф}$ -340 нм. Содержание молибдена в пробах рассчитывают по стандартному раствору молибдена (VI), к которому добавлено железо в количестве, равном его содержанию в ферромolibдене, и проведенному через весь ход анализа.

Для этого в стакан емкостью 300 мл берут 60 мл стандартного раствора молибдена (VI) ($T_{Mo} = 1$ мг/мл) добавляют 38–40 мл раствора железо-аммонийных квасцов ($T_{Fe} = 1$ мг/мл) добавляют по

10 мл азотной кислоты (1:1) и серной кислоты (1:1) и далее поступают как при анализе проб.

В табл. 2 приведены результаты определения молибдена в сплавах ферромolibдена, содержащих Fe (30–40%), Mo (50–60%), Cu (0,5–1%), Si (0,5–1%), P (0,05–0,06%), Sn (0,02%).

Как видно из табл. 2 метод обладает высокой точностью – относительная ошибка $\pm 0,1$ (доверительный интервал ξ_d от 0,2 до 0,35 при надежности $\alpha=0,95$), хорошей воспроизводимостью ($S_x=S_{y1} = 0,06-0,09$) и позволяет определять молибден в присутствии больших количеств железа.

Применение известного способа образования комплекса Mo-СБФГА – в той же области, а разделение этих элементов любым способом вызовет большую погрешность в анализе, а также значительно усложняет определение.

По сравнению со способами, используемыми в настоящее время в промышленных лабораториях, предлагаемый способ увеличивает производительность труда химика-аналитика в 10 раз (длительность анализа 10 проб 7–8 ч вместо 70–80 ч по пикометрическому способу).

Для промышленного внедрения предлагаемого способа необходимы промышленный выпуск реактива СБФГА и наличие основного сырья – ангидрида орто-сульфобензойной кислоты (ангидрид ОСБК) – для синтеза реактива СБФГА. Ранее ангидрид ОСБК выпускался Шосткинским заводом химреактивов.

Предлагаемый способ обладает высокой селективностью, экспрессностью и простотой исполнения (отсутствуют многочисленные операции разделения элементов).

Таблица 1

Взято	Добавление элемента, мкг	Оптическая плотность
1	2	3
СБФГА	-	0,050; 0,050; 0,045
+ Mo ^{VI}	600	0,240; 0,235; 0,240
Mo ^{VI} + Fe ^{III}	500	0,240; 0,245; 0,240
Mo ^{VI} + Fe ^{III}	1000	0,230; 0,235; 0,235
Mo ^{VI} + Cu ^{II}	50	0,238; 0,240; 0,240

1	2	3
Mo ^{VI} + Cu ^{II}	100	0,240; 0,245; 0,240
Mo ^{VI} + Cu ^{II}	500	0,240; 0,240; 0,245
Mo ^{VI} + W ^{VI}	100	0,240; 0,240; 0,230
Mo ^{VI} + W ^{VI}	1000	0,245; 0,240; 0,245
Mo ^{VI} + Ni ^{II} + Co ^{II}	1000+1000	0,245; 0,240; 0,240
Mo ^{VI} + V ^V	50	0,240; 0,235; 0,238
Mo ^{VI} + V ^V	500	0,245; 0,242; 0,240
Mo ^{VI} + Cr ^{III}	1000	0,240; 0,240; 0,230

Fe^{III} не мешает в любых количествах, V^V мешает при содержании более 500 мкг, Ti > 1000 мкг

Таблица 2

№ стандарта образца	Содержание Мо по свідетельству, %	Найдено, Мо, %	Относительная ошибка, %		Доверительный интервал $\bar{X} \pm E_d (d=0,95)$
			$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}$		
1	2	3	4	5	
168 ^а	60,28	60,24	0,07		
		60,24	0,07		
		60,24	0,07		
		60,24	0,07		
		60,24	0,07	0,20	60,29±
		60,24	0,07		±0,24
		60,24	0,07		
		60,48	0,33		
		60,48	0,33		
		60,24	0,07		

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
Среднее		60,29	Относительная ошибка среднего 0,02	
168 ⁶	57,45	57,60	0,26	
		57,60	0,26	
		57,36	0,16	
		57,36	0,16	
		57,36	0,16	0,28 57,50 ±
		57,36	0,16	±0,34
		57,36	0,16	
		57,88	0,74	
		57,54	0,16	
		57,54	0,16	
		57,50	Относит. ошибка среднего 0,09	

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

средняя квадратичная погрешность отдельного определения;

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

средняя квадратичная погрешность среднего определения;

$$\epsilon_{\alpha} = S_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha} K$$

максимальное вероятное отклонение, при $\alpha = 0,95$.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ фотометрического определения молибдена, включающий переводение молибдена в водорастворимое окрашенное комплексное соединение с помощью N-бензоил-2-натрий-сульфат-N-фенилгидроксиламина, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности определения, переводение молибдена в комплексное соединение осуществляют при концентрации ионов водорода 0,1-2,0 г. ион/л.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс осуществляют

в присутствии солянокислого гидроксиламина.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 559158, кл. G 01 N 21/24, 1977.

2. Авторское свидетельство СССР № 585124, кл. G 01 N 21/24, 1977.

3. Agrawal J.K. Mary P.S. "Z. anal. Chem.", 276, № 4, 300, 1975.

4. S.P. Bhargava, N.S. Sogani "Indian J. Appl. Chem.", № 4-6, 1972 (прототип).

ВНИИПИ

Заказ 2031/28

Тираж 514

Подписное

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