

**КОСВЕННОЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ МОЛИБДЕНА И МЕДИ**

М. А. СИРАКАНЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 24 V 2000

Разработаны методы косвенного кулонометрического титрования микроколичеств молибдена (в присутствии вольфрама) и меди электрогенерированным Pb(IV). Проведено осаждение указанных катионов тионалидом, растворение осадков в органических растворителях и кулонометрическое титрование стехиометрического количества тионалида электрохимически генерированным Pb(IV). Минимальное определяемое количество молибдена и меди составляет 1 и 0,1 мкг/мл, соответственно. Показана возможность селективного и точного определения этих металлов в различных объектах.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Ранее изучением электрохимического поведения (по кривым $E=f(i)$) редокс-системы Pb(IV)/Pb(II) на разных электродах и фоновых растворах нами установлены оптимальные условия, обеспечивающие электрогенерацию Pb(IV) со 100% выходом по току [1]. Было выявлено, что использование электрохимически синтезированного Pb(IV) в качестве кулонометрического титранта делает возможным определение микроколичеств органических веществ, растворимых в органических растворителях, что является преимуществом метода с целью выяснения ряда практических вопросов [2,3]. Кулонометрическое титрование гидрохинона электросинтезированным Pb(IV) в безводной уксусной кислоте было применено для изучения процесса гидрогенизации хинона водородом при каталитическом действии Os, Ru, Pd, Rh, Pt и Th. Разработанный метод определения тиолов использовали для контроля чистоты препаратов и определения числа меркаптогрупп в некоторых высокомолекулярных соединениях.

Определение с высокой точностью органических соединений, содержащих меркаптогруппы, кулонометрическим титрованием генерированным Pb(IV) [2],

на наш взгляд, представляет практический интерес также и для разработки методов косвенного кулонометрического определения металлов, способных образовывать с тиолами труднорастворимые соединения, экстрагируемые органическими растворителями. Это позволило бы заложить основы новых методов определения микроколичеств тяжелых металлов.

В данной работе предложены методы определения микроколичеств молибдена и меди после их осаждения тионалидом с последующими растворением осадков в органических растворителях и кулонометрическим титрованием генерированным $Pb(IV)$ тионалида, ранее входящего в состав тионалидатов этих металлов.

Экспериментальная часть

Электрохимическую генерацию $Pb(IV)$ проводили на аноде из двуокиси свинца, электроосажденной на никелевой пластинке, на фоне безводной уксусной кислоты, содержащей 0,6 М ацетата калия, 0,1 М диацетата свинца и 10% по объему уксусного ангидрида. Конечную точку титрования устанавливали амперометрически с двумя поляризованными (200 мВ) платиновыми электродами или потенциометрически с автоматической записью кривых потенциал (Е) – время генерации (β) на электронном самопишущем потенциометре "КСП-4".

Определение молибдена (6+). Количественное осаждение молибдена (6+) тионалидом происходит в минеральнокислом растворе при рН 1-3 [4]. Предложен метод [5] отделения тионалидом молибдена (6+) от вольфрама (6+) при определении вольфрама в бинарных сплавах этих элементов. Метод основан на предварительном удалении тионалидата молибдена с последующим определением вольфрама (6+) в фильтрате гравиметрически β -нафтохинолином или полярографически после разрушения тионалидата на фоне соляной кислоты.

Разработанная нами методика дает возможность после отделения молибдена (6+) от вольфрама (6+) определять молибден по следующей схеме: осаждают $Mo(6+)$ избытком уксуснокислого раствора тионалида, фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок промывают горячей водой до отрицательной реакции на тионалид (проба раствором йода), растворяют в ацетоне. Полученный раствор переносят в анодную камеру ячейки с соответствующим электролитом, необходимым для генерации $Pb(IV)$, и кулонометрически титруют тионалид, ранее входящий в состав осадка, с потенциометрической (автоматической записью кривых потенциал (Е) – время (τ)) или амперометрической (с двумя поляризованными электродами при $\Delta E = 200$ мВ) индикацией конечной точки титрования.

Результаты косвенного кулонометрического определения $Mo(6+)$ в модельных растворах представлены в табл. 1. Минимальное определяемое количество молибдена составляет 1 мкг/мл.

Таблица 1

Результаты определения молибдена (6+): $V_{\text{ж}}=60$ мл, $n = 6$, $P = 0,95$

Введено молибдена, мг	Найдено молибдена $\bar{C}_x \pm \delta$, мг	Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
2,80	2,76 $\pm$ 0,01	0,36
0,70	0,72 $\pm$ 0,02	2,78
0,28	0,30 $\pm$ 0,01	3,33
0,070	0,072 $\pm$ 0,003	4,17

Для проверки пригодности разработанной методики анализировали стандартные образцы на содержание молибдена. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения молибдена в стандартных образцах:
 $n=6$; $P=0,95$

Объект	Состав, %	Содержание молибдена, мг		Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
		введено	найдено $\bar{C}_x \pm \delta$	
Сталь 79 НМ	Ni 79,0; Mo 4,0; остальное железо	0,80	0,82 $\pm$ 0,02	2,43
Сталь 26-g	W 17,78; Cr 4,13; V 1,23; Mo 0,34; Ni 0,15; Si 0,37; Mn 0,22; C 0,79; P 0,026; S 0,009	0,68	0,67 $\pm$ 0,02	3,00
Образец № 689-525	C 0,05; S 0,05; Mn 1,25; Ni 79,6; Mo 5,0; Ti 2,9; Ce 0,003; остальное железо	1,00	1,05 $\pm$ 0,01	0,95

Определение меди. Медь количественно осаждается тионалидом в разбавленных азотной и сернокислых растворах с максимальной кислотностью 0,5 н в виде внутрикомплексного соединения. Известны гравиметрический и объемный методы определения. В объемном методе определяют количество тионалида, эквивалентное содержанию меди обычным йодометрическим методом [4].

Нами разработана более чувствительная, точная и экспрессная методика определения меди косвенным кулонометрическим способом осаждением

свежеприготовленным 1% спиртовым или уксуснокислым раствором тионалида. Во избежание возможного растворяющего действия применяемого растворителя на комплекс тионалида с медью количество органического растворителя, вводимого в раствор, должно быть таким, чтобы после осаждения комплекса концентрация его составляла бы 10–15%. После осаждения тионалидата меди осадок отфильтровывали бумажным фильтром, предварительно увлажненным горячей водой, промывали горячей водой, растворяли в ледяной уксусной кислоте. Выделившийся тионалид титровали электрогенерированным Pb(IV) аналогично определению молибдена. Минимальное определяемое количество составляет $0,10 \pm 0,03$ мкг/мл.

Определению не мешают щелочные и щелочно-земельные металлы, Al, Cr (III), Co, Fe(II), Pb, Mn(II), Tl, Ni, и Zn. Мешающие ионы могут быть удалены перед определением.

Разработанная методика применена для определения меди в стандартных образцах. Результаты анализов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения меди в стандартных образцах: n=6; P=0,95

Объект	Состав, %	Содержание молибдена, мг		Коэффициент вариации $\frac{\delta}{\bar{C}_x} \cdot 100\%$
		введено	найдено $\bar{C}_x \pm \delta$	
Образец № 47	Cu 0,24; SiO ₂ 35,60; Fe 30,56; CaO 5,32	1,20	$1,22 \pm 0,03$	2,46
Сплав SRM-629 NBS	Al 5,15; Pb 0,013; Fe 0,017; Sn 0,012; Cd 0,015; Mn 0,0017; Cr 0,0008; Si 0,078; Ni 0,0075; Mg 0,094; Cu 1,50	7,50	$7,45 \pm 0,03$	0,41

Полученные данные свидетельствуют о приемлемой точности результатов.

Предлагаемые методики высокочувствительны, их можно рекомендовать для косвенного кулонометрического экспрессного определения микроколичеств молибдена (в присутствии вольфрама) и меди.

Методика определения молибдена и меди в стандартных образцах.

Навеску стандартного образца растворяют при нагревании в 10-15 мл конц. HCl с добавкой 0,5 мл конц. HNO₃. Полученный раствор упаривают практически досуха; в ряде случаев к остатку добавляют 10 мл конц. HCl. Раствор разбавляют водой, фильтруют, переносят в мерную колбу и доводят водой до метки. Необходимый объем раствора переносят для анализа в стакан и далее проводят определение по вышеуказанной схеме.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՆՈՒՂՂԱԿԻ ԿՈՒԼՈՆԱՉԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Ա. ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ

Մշակվել են մոլիբդենի (վոլֆրամի ներկայությամբ) և պղնձի միկրոքանակների անուղղակի կուլոնաչափական տիտրման որոշման եղանակներ: Առաջարկված է որոշումների հետևյալ սխեման՝ նշված մետաղները նստեցնում են թիոնալիդով, անջատում են նստվածքը և լուծում օրգանական լուծիչում: Թիոնալիդի տարրաչափական քանակությունը որոշում են կուլոնաչափական տիտրումով էլեկտրասինթեզված Pb(IV)-ով: Որոշումների արդյունքների ճշտությունը ստուգվել է ստանդարտ նմուշների անալիզը զուգահեռաբար կատարելու միջոցով: Առաջարկված մեթոդները հնարավորություն են տալիս մեծ ճշտությամբ որոշել մոլիբդենը և պղինձը:

THE INDIRECT COULONOMETRIC DEFINITION OF MICROQUANTITIES OF MOLYBDEN AND CUPROUS

M. A. SIRAKANYAN

The methods of indirect coulometric titration are worked out by electrogenerated Pb(IV) of microquantities of Mo (in presence of Wo) and Cu. The sedimentation of the indicated cations by means of thionallid, the dissolution of sediments in organic solvents and coulometric titration of stoichiometric amount of thionallid for the lead (IV) electrogeneration are carried out. Electrosynthesis of Pb(IV) is accomplished on the anode from PbO₂, which is electrosedimented on the nickel plate. On the background of non-aqueous acetic acid containing 0,6M potassium acetate and 0,1M lead diacetate.

The final point of titration is established potentiometrically with automatic record of curves of potential (E) -electrogeneration time (τ), or amperometrically with two polarized electrodes.

The minimum defined quantity of Mo is 1 μ /ml and 0,1 μ /ml for cuprous.

The possibility of selective and exact definition of these metals in different objects are shown.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Агасян П. К., Сиракян М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №5, с. 992.
- [2] Агасян П. К., Сиракян М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №7, с. 1404.
- [3] Агасян П. К., Сиракян М. А. // ЖАХ, 1971, т. 26, №8, с. 1599.
- [4] Яковлев П.Я., Малинина Р.Д. Тионалид в анализе металлов. М., Металлургия, 1969.
- [5] Мухина З.С., Ильина Л.И. Методы анализа металлов и сплавов. М., ОНТИ, 1966, с. 156.