

Е.А. Лейтес, Е.Ю. Шкарупина

Определение молибдена методом катодной вольтамперометрии

E.A. Leytes, E.Ju. Shkarupina

Determination of Molybdenum by Method of Cathodic Voltammetry

В результате исследования подобраны оптимальные условия и разработана новая методика определения молибдена (VI) на стеклоуглеродном электроде в присутствии диэтилдитиокарбамата методом катодной вольтамперометрии.

Ключевые слова: вольтамперометрия, катодная вольтамперометрия, восстановление молибдена (VI), диэтилдитиокарбамат, стеклоуглеродный электрод.

Широкое применение молибдена и его соединений издавна стимулировало разработку количественных определений этого элемента. В литературе немного методик по определению молибдена, в том числе и вольтамперометрических [1, с. 15; 2, с. 178; 3, с. 308].

Цель данной работы – исследование электрохимического поведения молибдена (VI) в присутствии различных веществ, образующих комплексные соединения с молибденом, методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде и подбор оптимальных условий определения.

Исследования проводились на универсальном полярографе с постояннотоковым режимом регистрации вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала. В двухэлектродной электрохимической ячейке в качестве рабочего был использован стеклоуглеродный электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (с насыщенным KCl), соединенный с ячейкой электролитическим ключом, заполненным KNO_3 .

Изучение электрохимического поведения молибдена проводили в присутствии различных хелатирующих лигандов: диантипирилметана, антипирина, этилендиаминтетраацетата, диэтилдитиокарбамата.

Аналитический сигнал молибдена с концентрацией (10^{-5} – 10^{-2}) М при использовании фосфатного буферного раствора с $\text{pH} = 2.4$, регистрируемый на стационарном ртутном электроде авторами [4, с. 73], на стеклоуглеродном электроде нами не обнаружен. В присутствии диэтилдитиокарбамата пиков молибдена также не было выявлено. В присутствии этилендиаминтетраацетата сигнал Mo(VI) удалось зарегистрировать, причем наблюдалось некоторое увеличение тока пика при увеличении его концентрации в растворе.

Далее изучение электрохимического поведения молибдена проводили на фоне ацетатного буферного

As a result of the study the authors select optimal conditions and develop a new method for determination of molybdenum (VI) with the addition of DDC on glass electrode by cathodic stripping voltammetry.

Key words: voltammetry, cathodic voltammetry, reduction of molybdenum (VI), diethyldithiocarbamate, glass carbon electrode.

раствора с $\text{pH} = 3.8$, в присутствии диэтилдитиокарбамата, согласно методике, предложенной авторами [5, с. 108–114]. Угольный пастовый электрод заменили на стеклоуглеродный. Определение молибдена в данных условиях в присутствии диэтилдитиокарбамата на стеклоуглеродном электроде возможно в интервале концентраций (10^{-5} – 10^{-2})М.

В присутствии диантипирилметана, антипирина и этилендиаминтетраацетата натрия на фоне ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 3.8$) аналитический сигнал Mo(VI) не регистрировался. В данных условиях стабильный аналитический сигнал молибдена регистрировали только в присутствии диэтилдитиокарбамата натрия, который и выбран в качестве комплексообразующего вещества для дальнейших определений.

При изучении электрохимического поведения молибдена в присутствии диэтилдитиокарбамата диапазоне $\text{pH} = (1.81 - 11.98)$ использован универсальный буферный раствор. Выявлено, что при $\text{pH} = 1.81$ пик тока молибдена наибольший. Ток пика при использовании фона 0.1M HCl с $\text{pH} = 1$ оказался меньше, чем при $\text{pH} 1.81$.

Поскольку величина тока пика молибдена на универсальном буферном растворе в 2–2,5 раза превышала величину тока пика на ацетатном буферном растворе, дальнейшие исследования проводили на универсальном буферном растворе.

Для оптимизации условий определения исследовали влияние на величину тока пика молибдена концентрации диэтилдитиокарбамата, начального потенциала, времени накопления, скорости развертки.

К раствору молибдена (VI) с концентрацией $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ добавляли различные концентрации диэтилдитиокарбамата в пределах от $1 \cdot 10^{-7}\text{M}$ до $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

При увеличении концентрации диэтилдитиокарбамата в исследуемом растворе происходило изменение величины тока пика молибдена без смещения потенциала пика.

При увеличении времени накопления до 180 секунд величина тока пика увеличивалась до постоянных величин. Этого времени достаточно для формирования на электроде монослоя продукта извлечения из раствора. Для определения относительно больших концентраций $\text{Mo} \sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{M}$ можно использовать время 40–60 с, но для определения более низких концентраций время накопления должно составлять не менее 180 с.

На фоне универсального буферного раствора зависимость величины тока пика от скорости развертки носит линейный характер. Максимальное значение тока достигается при $V = 100 \text{ мВ/с}$.

В отсутствие диэтилдитиокарбамата пик молибдена не проявляется, а в присутствии ток пика молибдена пропорционально возрастает с увеличением концентрации молибдена. Диэтилдитиокарбамат оказывает такое влияние из-за образования малорастворимого комплекса с молибденом и сорбцией его поверхностью электрода.

Зависимость тока восстановления молибдена от его концентрации в присутствии диэтилдитиокарбамата линейна. Методом «введено–найдено» проверена правильность методики на модельных растворах.

Таким образом, модифицирована методика определения молибдена (VI) методом катодной вольтамперометрии на стеклоглеродном электроде в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия.

Библиографический список

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М., 1962.
2. Monien H., Zinke K. Concentration and determination of tin (IV) in the presence of large amounts of lead in the form of surface-active complex with hematein // *Z. anal. Chem.* – 1970. – Bd. 250.
3. Иванов В.М., Прохорова Г.В., Кочелаева Г.А. Азосоединения как аналитические реагенты на молибден // *Вестник Моск. ун-та.* – М., 1998. – №5.
4. He H.B., Siow K.S., Chi H., Gao Z., Hsieh A. Determination of trace amounts of molybdenum by adsorptive stripping voltammetry using morin as chelating agent // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – №309.
5. Monien H., Jacob P., Janisch B. Organic reagents in inverse voltammetry // *Z. anal. Chem.* – 1973. – Bd. 267.