

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

**КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АЛЬ-ФАРАБИ**

**VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ БЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД ПО
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Сборник докладов международного съезда
(9-10 октября 2014 года)

Часть 1

Усть-Каменогорск
2014

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА

Исмаилова А.Г.

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Разработка новых методов определения молибдена, отличающихся селективностью, экспрессностью, доступностью, возможностью анализировать металл в широком диапазоне концентраций является важной задачей аналитической химии молибдена. Возрастающая роль молибдена в науке и технике, необходимость разработки новых месторождений, контроля содержания металла в сплавах, объектах окружающей среды, биологических материалах, продуктах питания вызывает необходимость в целом ряде методик определения Мо, обладающих лучшими метрологическими характеристиками.

В статье [3] приведен обзор методов определения молибдена, относящиеся преимущественно к периоду 1988-1994 гг. Нами проведен анализ работ, опубликованных за последние 10 лет, и рассмотрены основные тенденции, характерные для современных методов определения молибдена.

Выбор метода анализа зависит от целей эксперимента, содержания молибдена, предыстории объекта, сведений о его составе, окружающих условиях (полевой или лабораторный анализ), квалификации исследователей, оснащённости приборами и реактивами, экспрессности определения, количества объекта, отобранного на анализ, возможности проведения той или иной пробоподготовки.

Разнообразие методов определения молибдена объясняется особенностями его физико-химических свойств и строением атома. Для определения молибдена возможно использование всех типов реакций: кислотно-основных, комплексообразования, осаждения, окислительно - восстановительных. В большинстве известных методик молибден стабилизируют в виде Мо (VI) в слабощелочной среде.

С неорганическими и органическими реагентами молибден образует малорастворимые соединения, составляющие основу не только гравиметрических методов, но и методов концентрирования и отделения,

таких как экстракция и хроматография [1].

Высокое координационное число молибдена, его склонность к образованию комплексов типа хелатов и ионных ассоциатов определяют многообразие окрашенных соединений молибдена.

Способность Мо (VI) катализировать реакции окисления многих органических веществ используется для разработки методик кинетического спектрофотометрического /2, 1-18/ или флуориметрического /5/ определения следовых количеств молибдена в природных и сточных водах /3, 4, 5, 7, 9, 11/, продуктах питания /7,8,9,5/, сплавах /8/. Методики, основанные на каталитическом эффекте в системе пероксид водорода и о-аминофенол /1-3, 19/, родамин В /7/, нильский голубой /8/, конго красный /9/, а также соли гидразина и Lauth's фиолетовый /10/, толуидиновый синий /11/, отличаются простотой, высокой селективностью и чувствительностью.

При содержании молибдена 1-50% его определяют гравиметрически, 0,5-5% - титриметрически, а меньше 0,1% - физико-химическими и физическими методами, часто в сочетании с предварительным концентрированием [3, 20-21].

Чаще других методов для определения молибдена используется спектрофотометрия (СФМ), которая до сих пор остается одним из самых доступных и надежных методов.

Молибден (VI) образует наиболее прочные комплексы с органическими реагентами, содержащими в качестве донорных атомов преимущественно атомы кислорода, молибден (V) – с серосодержащими реагентами. Реакции с молибденом (V) менее чувствительны, но более селективны.

В СФМ используются двухкомпонентные и трехкомпонентные комплексы молибдена. Окрашенные соединения в виде ионных ассоциатов и смешанолигандных комплексов образуются с реагентами классов гидроксамовых кислот, флуоронов, пирокатехинов, гидразонов альдегидов, моно- и бисазопроизводных [4].

Для повышения чувствительности и селективности при определении молибдена в различных природных и промышленных объектах фотометрическое определение сочетают с предварительным экстрагированием окрашенных комплексов.

Важную роль приобретает переход от лабораторного анализа к анализу в тех местах, где находится исследуемый объект. Потребность в анализе «на месте», *on site* велика и постоянно растет. Поэтому в практику передвижных лабораторий широко внедряются экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения молибдена - тест-методы [4]. Общий принцип тест-методов – это использование реакции с хромогенными реагентами в условиях и в форме, обеспечивающих визуально наблюдаемый эффект. Тест-методы не требуют значительной подготовки пробы, использования громоздких приборов, сложного лабораторного оборудования, а также обученного персонала.

Молибден (VI) относится к элементам, непригодным для электролитического концентрирования, однако он электроактивен на ртутном электроде.

Велика доля электрохимических методов определения молибдена, особенно вольтамперометрических. Молибден (VI) электроактивен на ртутном электроде только в кислой среде [5, 6, 7]. Реакции восстановления протекают в две стадии $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ и $Mo(V) \rightarrow Mo(III)$ и являются необратимыми.

Для снижения предела обнаружения молибдена предложено использовать каталитические токи в присутствии окислителей. Это оказалось оптимальным для таких разновидностей вольтамперометрии, как вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала [5] и дифференциальная импульсная.

Комплексные соединения молибдена (VI) со многими органическими реагентами являются поверхностно-активными. Они способны сорбироваться на поверхности ртутной капли. Это позволяет совместить процессы концентрирования микроколичеств молибдена с его дальнейшим определением [4].

Современные электрохимические методы отличаются новыми аппаратными

возможностями: созданием ультрамикро-электродов, применением электроники и компьютеров.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) [8, 24] и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) [9, 23] относятся к наиболее распространенным методам определения молибдена.

При определении молибдена ААС использованы пламенная атомизация [12-14] и электротермическая атомизация [10, 21, 22, 23]. Для увеличения чувствительности определения в растворы молибдена предложено добавлять Triton X-100 [16, 17], триэтанолламин и хлорид додецилтриметиламмония [12]. Низкие концентрации молибдена предложено определять после его осаждения на различных коллекторах или экстракционного концентрирования [18].

В методе АЭС экстракцию и сорбцию также использовали для концентрирования молибдена на стадии пробоподготовки.

Методы АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) [11] и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) [26-30] позволяют определять ультраследовые количества молибдена в биожидкостях организма человека, продуктах питания, питьевой воде.

Увеличилась роль физических методов анализа. Возросло число работ по нейтронно-активационному и рентгенофлуоресцентному определению молибдена. Эти методы чаще всего используют после концентрирования молибдена и отделения его от матрицы. Ограничение применения этих методов обусловлено длительностью, громоздкостью аппаратуры, особыми требованиями к технике безопасности, высокой квалификации обслуживающего персонала.

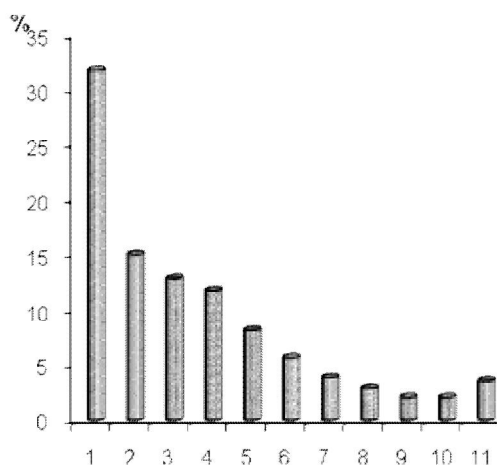
Для экспрессности определений особое значение приобрели проточные варианты лабораторного анализа, прежде всего проточно-инжекционный анализ (ПИА) [12, 29]. В таких системах в автоматическом режиме реализованы разные стадии пробоподготовки. ПИА при определении молибдена комбинировали с методами СФМ, ААС и МС [13].

Анализ научных исследований, посвященных разработке новых методик определения молибдена, показал, что в по-

следнее десятилетие изменился перечень объектов анализа. Примерно до конца 80-х годов наибольший интерес вызывало определение молибдена в минеральном сырье и промышленных объектах. В настоящее время большее число работ нацелено на анализ молибдена в объектах окружающей среды, питьевой воде, продуктах питания, тканях животных и человека. Однако не

потеряли актуальность и разработки методик определения молибдена в сталях, сплавах и геологических объектах.

Процентное соотношение методов определения молибдена в различных промышленных и природных образцах по материалам научных исследований, опубликованных за последние года, представлены в виде гистограммы на рисунке 1.



Методы анализа:

- 1 – спектрофотометрия
- 2 – электрохимические методы
- 3 – атомно-эмиссионная спектроскопия
- 4 – атомно-абсорбционная спектроскопия
- 5 – масс-спектрометрия
- 6 – кинетико-каталитические методы
- 7 – хроматография
- 8 – рентгеноспектральные методы
- 9 – тест-методы
- 10 – нейтронно-активационный анализ
- 11 – другие методы

Рисунок 1 - Процентное соотношение основных методов определения молибдена в промышленных и природных объектах

Особое значение приобретает разработка и внедрение современных методик определения молибдена в практику казахстанских аналитических лабораторий, связанных с анализом молибдена в минеральном сырье, промышленных продуктах, объектах окружающей среды. В настоящее время обязателен контроль содержания молибдена в пищевых продуктах.

Определение концентраций молибдена в природных и сточных водах осуществляют в основном с использованием фотометрического метода. ГОСТом рекомендован роданидный метод, который недостаточно селективен и чувствителен.

До распада СССР выпускаемая молибденовая продукция была ориентирована на внутреннее потребление, преимущественно для нужд военно-промышленного комплекса. С выходом на мировой рынок обнаружилось низкое качество и узкий ассортимент выпускаемых молибденовых продуктов. В работе [31] приведены данные о нормируемых примесях в молибдате аммония (АМК) и молибденовом порошке,

производимых в странах СНГ и за рубежом, и по данным качество АМК и молибденового порошка существенно ниже мировых стандартов. Следует отметить, что по ГОСТу и ТУ примеси вольфрама в молибденовой продукции не нормируются, однако зарубежный рынок выставляет жесткие ограничения на концентрацию вольфрама – не выше 0,05-0,1% [14]. Поэтому определение малых концентраций примесей в соединениях молибдена также является актуальной задачей его аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большова Т.А., Басова Е.М., Малыхин А.Ю., Поплавская Е.Н. Определение молибдена и вольфрама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии, 1988, Т.63, Вып.12, С. 2229-2233.
2. Алексеева И.И., Рузинов Л.П., Е.Г. Хачатурян, Чернышова Л.М. Определение молибдена (VI) и вольфрама (VI) при совместном присутствии кинетическом ме-

- тодом // Журн. аналит. химии, 1980, Т. 35, Вып.1, С. 60-63.
- Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. Методы определения молибдена // Журн. неорганической химии, 2002, Т. 47, №9, С. 902-917.
 - Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Мельников В.В., Гусейнова А.Р. Тест – определение молибдена б(+). // Всероссийский симпозиум «Тест-методы химического анализа», 28-30 ноября, М. – 2001. – Ч.1. – С.16.
 - Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. Определение молибдена в сталях, почве и морской воде спектроскопическими методами и методом адсорбционной вольтамперометрии. // Журн. неорганической химии, 2001, Т.46, №8, с.860-866.
 - Прохорова Г.В., Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Азосоединения-реагенты для вольтамперометрического определения молибдена(VI) // Журн. аналит. химии, 2000, Т. 55, № 7, С. 745-749.
 - De Andrade Jaao Carlos., De Almeida Alex M., Aleixo Luiz M., Coscione Aline Renee., De Abreu Monica. Direct voltammetric determination of Mo(VI) in plants; the need for a multivariate study of interferences. // Anal.Chim.acta. – 2003. - №2. – P.243-248.
 - Hilda C., Korn Maria G.A., Ferreira Sergio L.C. Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP-AES using calmagite and activated carbon. // Anal.chim.acta. – 2001. - №1. – P.426.
 - Canfranc E., Abarca A., Sierra J., Marina M.L. Determination of iron and molybdenum in a dietetic preparation by flame AAS after dry ashing. // J. Pharm. And Biomed. Anal. – 2001. -25, №1. –P.103-108.
 - Пилипенко А.Т., Самчук А.И., Зульфигаров О.С. Экстракция и атомно-абсорбционное определение молибдена с применением N-бензоилфенилгидроксиламина // Журн. аналит. химии, 1984, Т.39, Вып.11, С. 2051-2054.
 - Sievers E, Schleyerbahc U., Arpe T., Garbe Schonberg D., Schaub J. Plasma concentration of molybdenum (Mo) in infancy: Abstr. 5th Int. Conf. Int.Soc.Trace Elem. Res. Hum. ISTERH, Lyon, Sept.26-30, 1988 // ICP Inf. Newslett. – 1999. – 24, №8. – P.680.
 - Barakat Salem, Mahmoud Tarig. Determination of molybdenum by flow-injection analysis.// J. Acta. Chim. Sloven.- 2003. – 50, №4. – P.799-806.
 - Azeredo Laerte da C., Azeredo Maria Aparecida A., Castro Rosane N., Coelho Ana Paula A., Teixeira Geraldo A., Saldanha Marcelo F. C. Preconcentration and determination of molybdenum in soybean by ICP-AES using column packed with α -benzoinoxime immobilized on silica gel // Abstr. 5th Rio Symp. Atom. Spectrom., Cancun, Mex., Oct. 4-10, 1998, ICP Inf. Newslett. - 1999. - 24, 8. - P. 664-665.
 - Алакаева Л.А., Султыгова З.Х., Уисахова Л.Я., Жамбеева М.Х., Темеркеева М.М. Сорбционно-фотометрическое определение молибдена // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: Материалы 3 Всероссийского симпозиума. Краснодар, 2-8 окт., 2011.- Краснодар, 2011.- С. 219.
 - Liu Ying, Wu Di, Li Jingfeng, Ga Ridi Спектрофотометрическое определение следов железа (3+) и молибдена (6+) в грунтовых водах при помощи пирокатехина в вязе смолы // Spectrosc. And Spectral Anal. - 1999.- 19,5.- С. 694-696.
 - Гамбаров Г.Д., Чырагов Ф.М., Наниев Х.Д., Мугалова Г.Р., Имамвердиева Ф.Б. Фотометрическое определение молибдена в природных и промышленных объектах // Всерос. конф. «Хим. анал. веществ и матер.», Москва, 16-21 апр., 2000: Тез. докл.- М., 2000.- С.258.
 - Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – Бинном. Лаборатория знаний.- Москва, 2007.
 - Малик А.К., Рао Л.Д. Спектрофотометрическое определение кобальта, никеля, палладия, меди, рутения и молибдена после экстракции их изоамилксантогенов расплавленным нафталином // Журн. анал. химии, 2000. – Т. 55. №8. – С. 830-833.
 - Rezvanianzadeh Mohammad Reza, Yamini Yadollah, Khanchi Ali Reza, Ash-tari Parviz, Ghannadi-Maragheh Mohammad. Высокоселективный и эффективный мембранный перенос молибдена с использованием ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты в качестве носителя.

- Highly selective and efficient membrane transport of molybdenum using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier // *Separ. Sci. and Technol.* – 2000. – 35,12. – С. 1939-1949.
20. Мирзаева Х.А., Микаилова З.Р., Бамаева М.И. Гравиметрическое определение молибдена (VI) в концентратах // *Завод. лабор. Диагностика материалов.* – 2011. – Т.77. №8. – с. 8-10.
 21. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Лумпов А.А., Маширов Л.Г., Сидоренко Г.В. Спектроскопическое исследование экстрактов молибдена в органических растворах дибутилфосфорной кислоты, равновесных с водными азотнокислыми растворами // *Радиохимия.* – 2011. – 53, №6. – С. 522-533.
 22. Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистого оксида молибдена (VI) методом атомно-абсорбционной спектрометрии // *Аналитика и контроль.* – 2011. – 15, №4. – С. 386-390.
 23. Ляпин С.Б., Штырлов П.Ю., Рахматкариев Г.У. Атомно-абсорбционное определение молибдена в продуктах переработки вторичного сырья и бедных промпродуктах // *Узб. Хим. Ж.* – 2009. – № 2. – С. 28-31.
 24. Юлдашходжаев А.И. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии при анализе сырья и продуктов медно-молибденового производства // *Химическая технология: Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07, Москва, 17-23 июня, 2007 и Региональной Центрально-Азиатской международной конференции по химической технологии, Ташкент, 6-8 июня, 2007 (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М. Жаворонкова).* Т. 5. – М., 2007. – С. 369.
 25. Sun Ying, Li Yan-Ling, Quan Xin-jun, Liao Wu-Ping. Синергентная экстракция молибдена с использованием смешанных кислотно-основных экстрагентов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (P204) и триалкиламина (N235). // *Yingyong Huaxue=Chin. J. Appl. Chem.* – 2009. – 26, № 11. – С. 1353-1356.
 26. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Шмидт О.В., Ахматов А.А., Инькова Е.Н., Голецкий Н.Д. Экстракция ТПЭ, РЗЭ и Мо из азотной кислоты с раствором циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты // *Радиохимия.* – 2000. – 42,4. – С. 338-343.
 27. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Новосенко С.В. Анализ оксида молибдена методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *ЖАХ.* – 2011. – Т.66. №1. – с. 40-46.
 28. Суярова О.В., Сугюшев С.Р., Тебеньков А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ ядерного материала на редкометаллических месторождениях Казахстана. – Алматы, 1990. – С. 20.
 29. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И., Лосев Н.Ф. Рентгенфлуоресцентный анализ. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1991. – 169 с.
 30. Машин Н.И., Леонтьева А.А., Туманов А.Н., Лебедева Р.В., Ершов А.А. Рентгенфлуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo / Cr // *ЖАХ.* – 2011. – Т.66. №2. – с. 182-186.
 31. Гедгаров Э.И., Бессер А.Д. Российская Федерация как часть мирового рынка сырья, содержащего тугоплавкие металлы, и пути повышения качества товарных соединений (на примере вольфрама, молибдена и рения) // *Химическая технология, 2000.* – № 1. – С. 15-23.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ РУД Чурсин А.С.	123
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПРИБАЛХАШСКОЙ ЭКОСИСТЕМЕ Романова С.М., Куншыгар Д.Ж., Казангапова Н.Б., Бацанов А.С.	126
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А.	131
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА Шаихова Ж.Е., Маукенова А.Н., Таусарова Б.Р.	134
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 0,5%Pd/CaCO ₃ - КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ПАК-С6 В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ДИЕНОВЫЙ СПИРТ Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш.	136
ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Исаева А.Б., Бергенева Н.С., Жылыбаева Н.К.	139
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТИ Оспанов Х.К.	141
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА СУХОЖИЛИЙ МАРАЛА НА СОДЕРЖАНИЕ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ Афанасенкова И.В., Канопиянова С.М., Калиева А.О.	146
ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ СУКЦИНАТОВ МЕДИ, ЦИНКА И БАРИЯ Фомин В.Н., Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Алдабергенова С.К., Дремалин А.А.	149
РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСЕЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ Адилбекова А.О., Омарова К.И., Мусабеков К.Б., Карайтова М., Каракулова А.	153
О СОЗДАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТИДЕПРЕССАНТОВ МЕТОДОМ «TOP-DOWN» Капасова Р.К., Калиуллаев Б.Е.	157
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА Исмаилова А.Г.	159
ДВОЙНОЙ ТЕЛЛУРИТ ЦЕРИЯ: РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Фомин В.Н., Бектурганова А.Ж., Махатова Н.А.	164