



Journal of Natural Science

№4
(2021)

<http://natscience.jspi.uz>



<u>ТАХРИР ХАЙЪАТИ</u>	<u>ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ</u>
<p>Бош муҳаррир – У.О.Худанов т.ф.н., доц.</p> <p>Бош муҳаррир ёрдамчиси-Д.К.Мурадова, PhD, доц.</p> <p>Масъул котиб- Д.К.Мурадова</p>	<ol style="list-style-type: none">1. Худанов У – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.2. Шылова О.А.-д.х.н., профессор Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)3. Кодиров Т- к.ф.д, профессор4. Абдурахмонов Э – к.ф.д., профессор5. Султонов М-к.ф.д, доц6. Рахмонкулов У-б.ф.д., проф.7. Хакимов К –г.ф.н., доц.8. Азимова Д- б.ф.н.9. Мавлонов Х- б.ф.д., доц10. Юнусова Зебо – к.ф.н., доц.11. Гудалов М- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)12. Мухаммедов О- г.ф.н., доц13. Хамраева Н- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)14. Рашидова К- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц15. Мурадова Д- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD), доц
<p>Муассис-Жиззах давлат педагогика институти</p>	
<p>Журнал 4 марта чиқарилади (хар чоракда)</p>	
<p>Журналда чоп этилган маълумотлар аниқлиги ва тўғрилиги учун муаллифлар масъул</p>	
<p>Журналдан кўчириб босилганда манбаа аниқ кўрсатилиши шарт</p>	

Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факултети

Табиий фанлар-Journal of Natural Science-электрон журнали

[/http://www.natscience.jspi.uz](http://www.natscience.jspi.uz)

**ПРИМЕНЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ МОЛИБДЕНА (VI)**

Бакахонов Анвар Ақобирович, докторант,
Яхшиева Зухра Зиятовна, доктор хим. наук, профессор
yaxshiyeva67@mail.ru

Джизакский государственный педагогический институт

Аннотация. В работе приведены условия и возможность амперометрического титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана при оптимальных условиях титрования на различных по кислотно-основным свойствам буферных смесей и фоновых электролитах. Получены кривые титрования на буферных смесей, обладающих явно выраженными кислотными свойствами. Разработаны амперометрические методики определения Mo(VI) раствором бензолазоэтана отличающихся метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Ключевые слова: *органические реагенты, азосоединения, электропроводность, природные объекты, правильность, воспроизводимость, оптимизация, селективность, амперометрическое титрование.*

Соединения молибдена находят широкое применение в качестве каталитически активных материалов в процессах окисления [1], катодных материалов в химических источниках тока [2], оптических устройств [3], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [4] и, кроме того, существенно увеличивают коррозионную стойкость и защитную способность в ряде коррозионных сред. Оксиды молибдена нашли применение в качестве материалов селективных поверхностно – ионизационных источников ионов органических соединений в приборах газового анализа – для детектирования наркотических и физиологически опасных веществ, для экологического мониторинга окружающей среды, систем охранной и пожарной безопасности [5,6].

Среди оксидов переходных металлов особенно привлекательны композиционные покрытия на основе оксидов молибдена из-за их нетипичной химии, обусловленной многочисленными валентными состояниями. Кроме того, они стабильны, обладают значительной активностью и селективностью в различных процессах [7]. Оксидные соединения молибдена могут быть получены гидротермальным методом [8], пиролизом различных оксидорганических прекурсоров соединений молибдена [9], химической дегидратацией коллоидных растворов [10], а также электрохимическим методом с использованием постоянного тока из растворов молибдатов [11].

Разработка методики определения ионов молибдена с лучшими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами, особенно важны, поскольку актуальность проблемы анализа объектов окружающей среды с высоким содержанием молибдена(VI) возрастает из-за увеличения потребности промышленности в этом металле и его сплавах [12]. Нами, наряду с экспрессностью определения, ставилась задача определения микроколичеств ионов молибдена с разработкой методов определения отличающихся точностью, правильностью и воспроизводимостью.

При проведении экспериментов нами изучены условия и возможность амперометрического титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана в широких диапазонах их концентраций с целью повышения чувствительности и высокоизбирательности выбранного метода. При определении микро- и следовых концентраций Mo(VI) раствором бензолазоэтана получены различные по форме и характеру кривые амперометрического титрования, где конечная точка титрования при молярном соотношении компонентов реакции, равна 1:1. Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов наилучшие кривые титрования получаются в кислых средах (рН 3,2). Было изучено влияние потенциала, подаваемого на индикаторные электроды (0,45-1,0 В), на форму кривых и результаты амперометрического титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана.

Получены оптимальные по форме кривые титрования при разности потенциалов ($\Delta E=0,85$ В) на индикаторном электроде с нижней границей определяемых содержаний Mo(VI) равной до 5,60 ppm в 10 мл исследуемого раствора с максимальной погрешностью ($\pm 2\%$). Также исследовалась интерференция различных ионов. Методика оценена метрологически (селективность, чувствительность, быстрота выполнения и экономичность).

Сведений об амперометрическом определении Mo(VI) раствором бензолазоэтана и его производных в мировой литературе отсутствуют. Поэтому нами было предпринято исследовать и показать возможность использования бензолазоэтана в качестве селективного аналитического реагента на металлы Mo(VI), тем самым показать один из путей развития аналитической химии серосодержащих реагентов.

Цель проведённой работы – установление возможности и подбор оптимальных условий амперометрического титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана с двумя платиновыми индикаторными электродами в водных средах по току окисления реагента и восстановления определяемого катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения Mo(VI) раствором бензолазоэтана. Стандартный раствор Mo(VI) получили растворением их солей в 20,0 миллилитрах HNO_3 , и

дальнейшим разбавлением в 0,1 N соляной кислоте, с доведением объемов полученных растворов бидистиллированной водой до метки в колбах (250 мл).

Универсальную буферную смесь с необходимыми значениями pH готовили смешиванием 0,04 M растворов фосфорной, уксусной и борной кислот в 0,2 M NaOH.

Раствор бензолазоэтана, готовили ежедневно и стандартизировали. Для титрования раствором бензолазоэтана пользовались поршневой микробюреткой (2,0 мл), которая позволяет дозировать титрант с точностью до 0,001 мл.

Опыты показали, что 0,005-0,1 M растворы бензолазоэтана практически не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоду) [13].

Используемые приборы и растворы. Для оптимизации условий титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана были установлены pH среды с помощью иономера универсального ЭВ-74 и pH-метра pH/mV/TEMP Meter P 25 EcoMet корейского производства.

Все применяемые реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.». Стандартные растворы Mo(VI) с концентрацией 1,0 мг/дм³ готовили растворением навесок их солей в бидистиллированной воде и соответствующих кислотах. Рабочие же (слабые) растворы используемых металлов получали последовательным разбавлением их исходных крепких растворов перед началом проведения эксперимента [14].

Результаты и их обсуждение

При определении микро- и следовых содержаний Mo(VI) раствором бензолазоэтана, получили различные по форме и характеру кривые амперометрического титрования, где конечная точка титрования наблюдается при соотношении компонентов в комплексе 1:1.

Титрование в анодной среде ясно показало уменьшение Mo(VI) за счет образования металлокомплекса, откуда можно сделать вывод, что MoO₃ - окислитель. Амперометрическое титрование в анодной среде проводили при -0,45 В и -1,00 В. Из полученных кривых титрования (рис.1) видно, что остаточный ток получен при сокращении тока в нулевой точке и это равно -0,45 В.

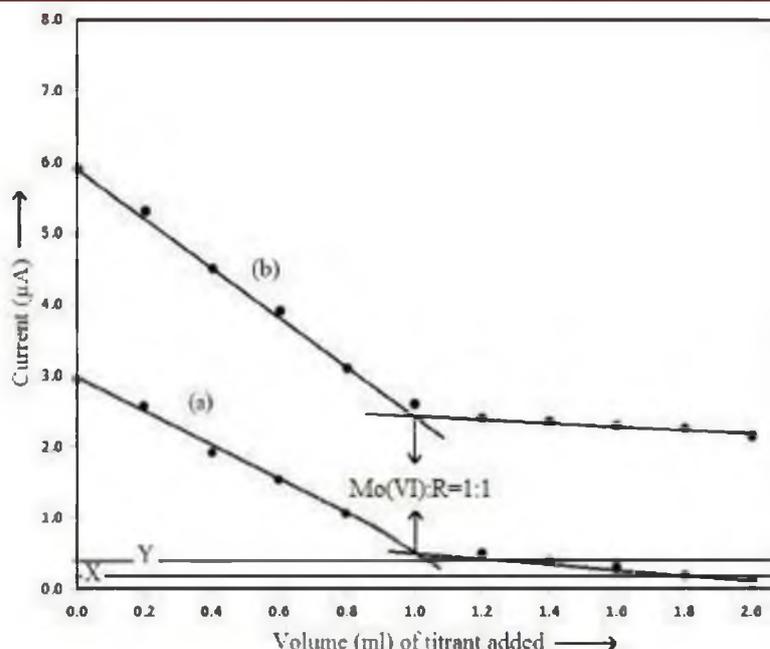


Рис. 1 Кривая амперометрического титрования Мо (VI) раствором бензолазоэтан в среде 0,2 М NaOH

Напряжение титрования: (а) -0,45 В (б) -1,00 В

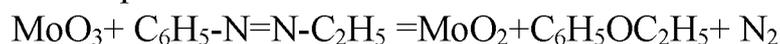
C_M Мо (VI): 0,50 мм

C_M реагента в растворе титранта: 1,00 мМ

X = остаточный ток при -0,45 В

Y = остаточный ток при -1,00 В

Следующая реакция может быть предложена для объяснения титриметрического молярного отношения Мо:R = 1:1:

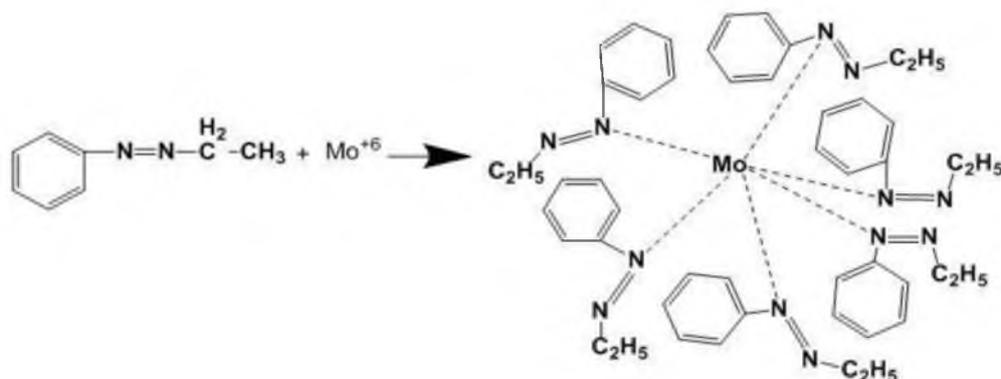


Восстановление Мо(VI) до Мо(IV) было установлено из того факта, что всякий раз, когда катодное титрование проводилось при -1,00 В в этой среде (0,2 М NaOH), диффузионный ток оставался ненейтрализованным в нулевой точке и всегда был равен таковой второй волне Мо(VI), которая, как известно, появляется в результате электровосстановления Мо(IV). При проведении эксперимента, титрование при -0,45 В всегда давало только близкий к нулю диффузионный ток в нулевой точке в анодной среде. Можно еще раз упомянуть, что катодный ток молибдена при этом напряжении в данной среде появляется за счет электровосстановления Мо (VI) до Мо (IV).

Для улучшения формы кривых и повышения электропроводности титруемой среды определения Мо(VI) раствором бензолазоэтана нами изучено влияние различных концентраций буферных смесей и фоновых электролитов, значительно повышающих правильность и воспроизводимость полученных данных. Было изучено влияние различных фонов в диапазоне рН 1,6-12,55, при этом нами установлено, что при переходе от нейтральной среды

к кислой наблюдаются различные по форме кривые, но лучшие результаты при титровании Mo(VI) дает кислый фон универсального буфера Бриттона – Робинсона (рН 3,62), образуя комплексные соединения.

При изучении механизма электродного процесса окисления реагента приведена схема их электроокисления:



При изучении интерференции посторонних катионов были выбраны ионы сопутствующих металлов, наиболее часто и широко встречающихся в природе, сплавах, рудах и производственных материалах вместе с молибденом. Некоторые из полученных результатов по установлению предельно допустимых содержаний посторонних катионов, не оказывающих мешающего влияния на определение ионов молибдена раствором бензолазоэтана приведены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что количества в два и выше раз исследованных катионов не оказывают мешающего влияния, определению молибдена в рудах, сплавах и других природных материалах, что дает возможность предположить о применении разработанных нами амперометрических методик определения Mo(VI) раствором бензолазоэтана к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, реальных промышленных материалов и природных объектов.

Таблица 1.

Результаты влияния посторонних сопутствующих и мешающих катионов на правильность и воспроизводимость амперометрического определения Mo(VI) 0,2 М раствором бензолазоэтана ($\Delta E = 0,85$ В; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Введено металла 10 мкг	Посторонний катион; [x];(мкг)	Найдено ме- таллов; мкг	n	S	S _r
Mo(VI)	Ni (60)	10,05±0,15	3	0,14	0,014
	Cd (20)	10,08±0,25	4	0,16	0,019
	Mn (40)	9,99±0,32	4	0,23,	0,020
	Co (20)	10,03±0,30	4	0,19	0,019
	Fe (80)	10,16±0,32	3	0,13	0,013

С целью оценки степени селективности предлагаемого метода амперометрического определения Mo(VI) раствором бензолазоэтана, была проведена серия экспериментов в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях при оптимизированных нами ранее условиях. Чтобы избежать перенасыщения раствора при изучении селективности нами была взята концентрация раствора 0,25 мМ. Некоторые из полученных результатов возможности проведения амперометрического титрования Mo(VI) раствором бензолазоэтана в модельных, бинарных, тройных и более сложных смесях приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты амперометрического титрования Mo(VI) 0,2 М раствором бензолазоэтана в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях ($\Delta E = 0,85$ В; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

№ n/n	Состав анализируемой смеси и концентрация компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
Mo	Mo (8,4)+Zn(50,0)+Bi(20,0);	8,28±0,25	4	0,16	0,019
	Mo (3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	3,54±0,20	3	0,08	0,023
	Mo (2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+ +Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
	Mo(26,5)+Rn(60,0)+Th(5,0)+Fe(40,0)+ +Bi(15,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011
	Mo(24,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+Cu(30,0)+ +Bi(15,0)+Zn(40,0);	26,0±0,28	5	0,26	0,010
	Mo(20,0)+Rn(40,0)+Cd(50,0)+Cu(30,0)+ +Th(15,0)+Bi(10,0);	20,0± 0,29	4	0,18	0,009

Полученные в таблице результаты свидетельствуют о том, что разработанные амперометрические методики определения Mo(VI) раствором бензолазоэтана отличаются метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов, О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О.В. Крылов, В.Ф.Киселев. - М.: Химия, 1981. - 288 с.
2. Temperoni, G. Non-stoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells: Part III. cells based on Mo18O52 / G. Temperoni, P. Gignini, M. Icovi, S. Panero // J. Electroanal. Chem. - 1980. - V. 108. - N. 2. - P. 169 – 180.
3. Li, Y.B. Field emission from MoO₃ nanobelts / Y.B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurasima // Appl. Phys. Lett. - 2002. - V. 81. - P. 5048-5052.

4. Ressler, T. Structure and properties of a supported MoO₃–SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene / T. Ressler, A. Walter, Z.D. Huang, W. Bensch // *Journal of catalysis*. - 2008. - V. 254. - N. 2. - P. 170 - 179.
5. Солнцев, С.А. Влияние температуры и точечных дефектов на поверхностно-ионизационные свойства оксидов переходных металлов: дис. канд. физ.-мат. наук / С.А. Солнцев. – Москва, 2011. – 131 с.
6. Долуда, Ю.В. Физикохимия наночастиц металлов платиновой группы импрегнированных в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола для глубокого окисления фенола: дис. канд. хим. наук / Ю.В. Долуда. – Иваново, 2008. – 148 с.
7. Gervasini, A. Property and activity of molybdates dispersed on silica obtained from various synthetic procedures / A. Gervasini, L. Wahba, M.D. Finol, J.-F. Lamonier // *Materials Sciences and Applications*. - 2012. - № 3. – P. 195 – 212.
8. Wang, G. Synthesis of molybdenum oxide nanoplatelets during crystallization of the precursor gel from its hybrid nanocomposites / G. Wang, Y. Ji, L. Zhang, Y. Zhu et al. // *Chem. Mater.* - 2007. - V. 19. - P. 979 - 981.
9. Prasada, A.K. Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection / A.K. Prasada, D.J. Kubinskin, P.I. Gouma // *Sensors and Actuators B*. - 2003. - V. 93. - P. 25-30.
10. Ивановская, М.И. Влияние условий термообработки на формирование парамагнитных центров молибдена в MoO₃ / М.И. Ивановская, А.Ч. Гурло, Е.В. Лютынская, В.В. Романовская // *Журн. Общей химии*. - 1997. - Т. 67. - Вып. 11. - С. 1788 – 1794.
11. Иванова, Н.Д. Электрохимический синтез наноструктурных оксидов хрома, молибдена, кобальта и их свойства / Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, О.А. Стадник, Д.П. Деменко, В.Н. Новиченко // *Доповіді Національної академії наук України*. - 2009. - № 2. - С. 131 – 134.
12. Химическая энциклопедия. // -М.: Большая Российская энциклопедия. 1992. Т-3. С.1127.
13. Лурье Ю.Ю.. *Справочник по аналитической химии*. // -М.:Химия.1979 С.230
14. Коренман Я.И. *Практикум по аналитической химии. Электрохимические методы анализа*. // - М.: Колос. 2005.С. 232.
15. Z.Z.Yakhshieva Bakakhonov A.A,Kurbonova D. S Optimization of the conditions of amperometric determination of molybdenes ions in technogenic objects. *Austrian Journal of Technical and Natural Science*. Austria. 2019.№ 11-12. P. 48-51.
16. Yakhshieva Z.Z.,Sultonov M.M.,Bakakhonov A.A. Hybrid extraction-amperometric determination of Mo(VI) with a pxylylhydrazone solution *Science and Edication*№1 2020.P. 88-96.
17. Яхшиева З.З., Бакахонов А.А. Амперометрическое определение W(VI) и Mo(VI) раствором производных диэтилдитио- карбамата. *Научный вестник БухГУ*. 2020. № 4 С. 94-98.

18. Яхшиева З.З., Бакахонов А.А., Худайбердиева У. Амперометрическое определение молибдена с тиоцианатом в водной среде. Научный вестник АнГУ. 2020. № 3(47) С.53-60.

19. Яхшиева З.З., Бакахонов А.А., Калонов Р.М. Диазосоединения как реагенты для отделения и определения молибдена и висмута. Научный вестник АнГУ. 2019. № 4. С.37-46.

20. Yakhshieva Z.Z., Bakakhonov A.A., Kalonov R.M., Muyassarova K.I. Amperometric determination of tungsten and antimony with a solution of naphthol derivatives EPRA International journal of REZERCH and DEVELOPMENT (IJRD) №5 2020.P.478-484.