



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013125176/28, 30.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.05.2013

(45) Опубликовано: 20.11.2014 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU981881A, 15.12.1982. SU1606922A1, 15.11.1990. SU1150533A, 15.04.1985. SU1089500A, 30.04.1984. SU697902A, 18.11.1979. SU693218A, 03.11.1979

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский государственный университет, отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Лейтес Елена Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии. Способ определения молибдена включает в себя определение комплексного соединения молибдена с диэтилдитиокарбаминатом катодной вольтамперометрией. Согласно изобретению в универсальный буферный раствор вносят 0,02 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М диэтилдитиокарбамината натрия, затем вводят пробу, содержащую молибден, перемешивают раствор в течение 10-30 с, подают

потенциал электролиза +0,4 В в течение 180 с на стеклоуглеродный электрод и регистрируют ток пика молибдена при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Сигнал молибдена регистрируют и оценивают методом добавок аттестованных растворов относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Изобретение позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний молибдена на 2-3 порядка. 2 ил., 1 табл.

RU
2 533 333
C 1

RU
2 533 333
C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013125176/28, 30.05.2013**(24) Effective date for property rights:
30.05.2013

Priority:

(22) Date of filing: **30.05.2013**(45) Date of publication: **20.11.2014** Bull. № 32

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany
intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

Lejtes Elena Anatol'evna (RU)

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF MOLYBDENUM IDENTIFICATION BY CATHODE-ANODE VOLTAMMETRY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of molybdenum identification includes the determination of a complex compound of molybdenum with diethyldithiocarbamate by cathode voltammetry . According to the invention 0.02 ml 1·10⁻⁴ M of sodium diethyldithiocarbamate are introduced into a universal buffer solution, then a sample, which contains molybdenum is introduced, the solution is mixed for 10-30 s, a potential of electrolysis +0.4 V is supplied

for 180 s on a glassy carbon electrode and current of a molybdenum peak is registered at a speed of the potential involute of 100 mV/s. A signal of molybdenum is registered and evaluated by a method of additives of certified solutions relative to a saturated silver chloride electrode.

EFFECT: invention makes it possible to reduce a lower boundary of determined contents of molybdenum by 2-3 orders.

2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к определению молибдена вольтамперометрическим методом.

Известен способ вольтамперометрического определения молибдена в системе молибден(VI)-4-(2-пиридилазо) резорцин-гидроксиламин [Иванов, В.М. Азосоединения как аналитические реагенты на молибден / В.М.Иванов, Г.В.Прохорова, Г.А.Кочелаева// Вестн. Моск. ун-та. Химия 1998. №5. С.308-312] - аналог. Осциллополярографическим методом исследовано комплексообразование в системе Mo(VI) - 4-(2-пиридилазо) резорцин - гидроксиламин. В качестве индикаторного электрода применяли ртутный капающий электрод с периодом капания 5 с, при разомкнутой цепи. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Условия регистрации осциллополярограмм: ацетатный буферный раствор (рН 4,5-5,3), потенциал начала развертки - 0,2 В, время задержки 5 с, диапазон тока 5, скорость развертки потенциала 1 В/с. При этом на поляризационной кривой регистрируют ток пика при потенциале - 0,49 В. Предел обнаружения молибдена составляет $2,6 \cdot 10^{-7}$ М.

Применение ртутного капающего электрода требует специального помещения, экологически небезопасно.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является определение молибдена в виде комплексного соединения молибдена с диэтилдитиокарбаминатом методом адсорбционной катодной вольтамперометрии [Monien, H. Organic reagents in inverse voltammetry/ Monien H., Jacob P., Janisch B.// Z. anal.Chem. 1973. Bd. 267, S. 108-114]. Комплексное соединение молибдена с диэтилдитиокарбаминатом адсорбируется на угольном пастовом электроде в ацетатном буферном растворе. На катодной поляризационной кривой регистрируют ток пика при потенциале - 0,25 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Высота пика пропорциональна концентрации молибдена в интервале 5-50 мкг/мл ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М). Адсорбцию проводят в течение 3 мин при разомкнутой цепи. Катодную поляризационную кривую регистрируют от потенциала +0,4 В.

Способ недостаточно чувствителен для определения микроконцентраций молибдена в водных растворах.

Сущность предлагаемого изобретения

Предлагаемый способ определения молибдена катодной вольтамперометрией, заключающийся в том, что определение молибдена проводят в универсальном буферном растворе (рН 2,0) в течение 180 с при потенциале электролиза +0,4 В в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия. Молибден концентрируется на поверхности стеклоуглеродного электрода в виде комплексного малорастворимого соединения. Затем регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала при 100 мВ/с. Пик при потенциале -0,20 В соответствует восстановлению молибдена и линейно зависит от концентрации молибдена в водных растворах. Сигнал молибдена регистрируют и оценивают методом добавок аттестованных растворов относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Предлагаемый метод позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний молибдена на 2-3 порядка.

Осуществление изобретения

Способ определения молибдена заключается в следующем. В двухэлектродную электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (в насыщенном KCl, соединенным с ячейкой электролитическим ключом, заполненным KNO_3) емкостью 10 мл, помещают 5 мл универсального

буферного раствора (рН2,0), в состав которого входят 0,04М раствор фосфорной, уксусной и борной кислот и 0,2М NaOH, от объема которого в смеси зависит реакция среды. Фоновый электролит аналитических сигналов не дает (Рис.1, кривая 1). В ячейку

5 дополнительно вносят 0,02 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М диэтилдитиокарбамината натрия, что соответствует концентрации диэтилдитиокарбамината натрия в растворе $1 \cdot 10^{-7}$ М. При отсутствии диэтилдитиокарбамината натрия ток пика молибдена не регистрируется.

(Рис.1, кривая 2). При концентрациях диэтилдитиокарбамината натрия больше 10^{-7} М ток пика молибдена значительно меньше, что объясняется реакцией образования 10 комплексного малорастворимого соединения молибдена с диэтилдитиокарбаминатом натрия, протекающей в объеме раствора. Протекание реакции наблюдают в электрохимической ячейке при концентрациях диэтилдитиокарбамината натрия более 10^{-7} М (появление осадка оранжевого цвета). Далее в течение 3 мин удаляют из раствора кислород, пропуская через раствор газообразный азот. Для проверки чистоты фона 15 проводят электрохимическое концентрирование на стеклоуглеродном электроде при потенциале +0,4 В, затем отключают ток азота и регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала. На вольтамперограмме появляется пик при потенциале -0,5 В (Рис.1, кривая 3).

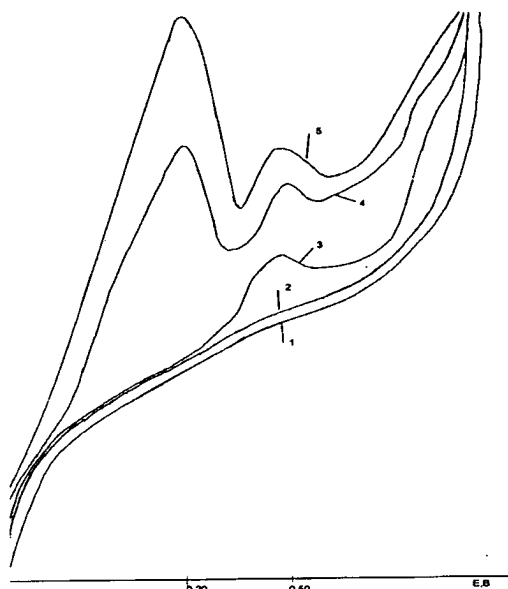
20 Затем в универсальный буферный раствор вводят пробу, содержащую молибден или модельный раствор (0.02 мл стандартного раствора молибдена от $1 \cdot 10^{-5}$ М до $1 \cdot 10^{-2}$ М, при этом концентрация молибдена в ячейке составляет от $4 \cdot 10^{-8}$ М до $4 \cdot 10^{-5}$ М) и перемешивают в течение 10-30 с. На стеклоуглеродный электрод подают потенциал электролиза +0,4 В, так как при этом потенциале регистрируется максимальное значение 25 тока пика. При потенциале меньше и больше +0,4 В, величина тока пика снижается. При потенциалах тока от +0,1 до +0,2 В и от +0,8 до +0,9 В сигнал уменьшается и ухудшается форма кривых электровосстановления молибдена. При потенциалах начала 30 развертки до +0,1 В и выше +1,0 В сигнал молибдена практически не выражен.

В течение 180 с проводят электроконцентрирование определяемого вещества на 30 стеклоуглеродном электроде, регистрируют ток пика при потенциале -0,20 В и скорости развертки потенциала 100 мВ/с (Рис.1, кривые 4, 5), линейно зависящим от концентрации молибдена в водных растворах (Рис.2, табл.1). Содержание молибдена оценивают методом стандартных добавок. Нижняя граница определяемых концентраций молибдена 35 в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия $4 \cdot 10^{-8}$ М ($S_r=0,05$).

Способ определения молибдена позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 2-3 порядка и использовать экологически чистый, дешевый электрод, не требующий специального помещения.

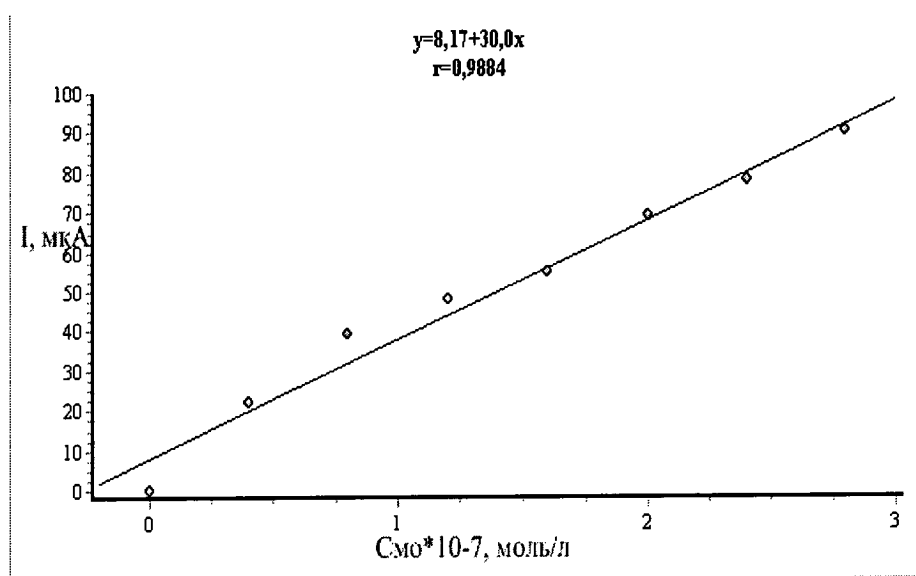
Формула изобретения

40 Способ определения молибдена катодной вольтамперометрией, включающий в себя определение комплексного соединения молибдена с диэтилдитиокарбаминатом катодной вольтамперометрией, отличающийся тем, что в универсальный буферный раствор вносят 0,02 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М диэтилдитиокарбамината натрия, вводят пробу, содержащую 45 от $4 \cdot 10^{-8}$ М до $4 \cdot 10^{-5}$ М молибдена, перемешивают раствор в течение 10-30 с, подают потенциал электролиза +0,4 В в течение 180 с на стеклоуглеродный электрод и регистрируют ток пика молибдена при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.



Вольтамперная кривая электровосстановления молибдена. Фон – универсальный буферный раствор с $\text{pH}=2$; $E_{\text{нач.разв.}} = +0.4\text{В}$; $t = 180\text{с}$; $v = 100\text{ мВ/с}$. 1 – фон; 2 – фон + $C_{\text{Мо}}=4 \cdot 10^{-8}\text{М}$; 3 – фон + $C_{\text{ДДК}}=4 \cdot 10^{-7}\text{М}$; 4 – $C_{\text{Мо}}=4 \cdot 10^{-8}\text{М}$ + $C_{\text{ДДК}}=4 \cdot 10^{-7}\text{М}$; 5 – $C_{\text{Мо}}=8 \cdot 10^{-8}\text{М}$ + $C_{\text{ДДК}}=4 \cdot 10^{-7}\text{М}$

Рис. 1



Величина тока пика при различной концентрации молибдена. Фон – универсальный буферный раствор $\text{pH}=2$; $E_{\text{нач.разв.}} = +0.4\text{В}$; $v = 100\text{ мВ/с}$; $t = 180\text{с}$.

Рис. 2

Таблица – Результаты определения молибдена (VI) методом стандартных добавок

Введенная добавка $C_{Mo} \cdot 10^7, M$	Найдено $C_{Mo} \cdot 10^7, M$	S_r
0,4	0,40±0,05	0,05
0,8	0,84±0,02	0,03
1,2	1,19±0,02	0,01
1,6	1,64±0,01	0,01
2,0	1,88±0,06	0,03
2,4	2,44±0,04	0,02
2,8	2,81±0,02	0,01