

## МОЛИБДОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (II)

**О.В. Гайдук, Р.П. Панталер**

НТК "Институт монокристаллов" Национальной академии наук Украины,  
61001, г. Харьков, просп. Ленина, 60  
gayduk@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 22 января 2009 г.

Исследованы условия проведения реакции восстановления молибдофосфорной кислоты кобальтом (II) в присутствии ЭДТА, влияние кислотности раствора и концентрации реагентов. Разработана простая спектрофотометрическая методика определения Co(II), основанная на измерении светопоглощения молибденовой сини при 775 нм. Экспериментально показана возможность получения правильных и воспроизводимых результатов определения Co(II) по реакции восстановления молибдофосфорной кислоты при условии строгого соблюдения оптимальных условий анализа.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, гетерополиокислоты, молибдофосфорная кислота, молибденовая синь, кобальт.

**Гайдук Ольга Васильевна** – научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины.

**Область научных интересов:** спектрофотометрические и кинетические методы аналитического контроля функциональных материалов и объектов окружающей среды.

Автор 82 печатных работ.

**Панталер Револьд Петрович** – старший научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** поиск оптимальных методов анализа сцинтилляционных, оптических и конструкционных монокристаллов, сырья для их изготовления и природных объектов.

Автор 242 печатных работ.

Реакция восстановления молибдофосфорной кислоты (МФК) до молибденовой сини (МС) издавна применяется для определения фосфора. Авторы [1] предложили использовать эту реакцию для определения Co(II). Восстановление МФК кобальтом(II) возможно только в присутствии ЭДТА, благодаря большой разности констант нестойкости комплексонов кобальта ( $K_n[Co^{2+}(ЭДТА)]^{2-} = 7.9 \cdot 10^{-17}$ ,  $K_n[Co^{3+}(ЭДТА)]^- = 1.1 \cdot 10^{-36}$ ), что приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала системы  $Co^{3+}/Co^{2+}$  в присутствии ЭДТА от 1.95 В до 0.49 В [2]. Выбранные условия измерений ( $pH = 4.8$ ,  $\lambda = 656$  нм) в работе [1] не обсуждаются. Других работ, посвященных спектрофотометрическому определению Co(II) с помощью МФК, мы в литературе не обнаружили.

Для гетерополиокислот (ГПК) характерно существование оптических изомеров, обнаружены  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы. Обе формы окрашены в желтый цвет,  $\alpha$ -форма более устойчива, однако светопоглощение восстановленной  $\beta$ -формы в видимой области спектра гораздо выше, чем

$\alpha$ -формы. Структурная изомерия восстановленных ГПК сказывается на положении и интенсивности максимумов поглощения [3, 4].

Известно, что при восстановлении таких сложных соединений, как ГПК, введение нового компонента или небольшое изменение условий могут совершенно изменить ход реакции. При восстановлении молибдофосфорной кислоты могут образоваться разные ее формы, что подтверждается различающимися оптическими характеристиками [3–6]. Состав восстановленной МФК зависит от условий восстановления: природы кислоты и кислотности раствора, концентрации реагентов и, особенно, от природы и концентрации восстановителя [7, 8]. Для восстановления МФК были предложены и детально изучены различные восстановители – хлорид или оксалат олова, аскорбиновая кислота, гидразинсульфат и др. Из предложенных восстановителей Co(II) наименее исследован.

Настоящая работа посвящена изучению условий восстановления молибдофосфорной кислоты кобальтом (II) с целью использования

этой реакции для его спектрофотометрического определения.

### Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Концентрацию стандартного раствора  $\text{Co(II)}$  проверяли комплексометрически. Титрованием по методу Фишера установлено, что молекула МФК из реактива квалификации ч.д.а. содержит 16 молекул воды:  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 2149,52 \text{ г/моль}$ .

Для измерения pH использовали иономер И-160. Светопоглощение растворов измеряли спектрофотометром СФ-46 или СФ-2000.

### Результаты и их обсуждение

При комнатной температуре восстановление молибдофосфорной кислоты кобальтом (II) идет медленно, необходимо нагревание. Для стабилизации температурных условий реакцию проводили в термостате. Максимальную и устойчивую во времени окраску получали, выдерживая растворы в течение не менее 1 час при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Светопоглощение растворов измеряли при  $775 \text{ нм}$ . Образующийся в результате реакции красно-фиолетовый комплексонат  $\text{Co(III)}$  имеет максимум светопоглощения при  $543 \text{ нм}$  и в области длин волн более  $700 \text{ нм}$  не поглощает.

Для оптимизации условий восстановления молибдофосфорной кислоты были изучены зависимости светопоглощения растворов молибденовой сини от pH и концентрации реагентов. Необходимую кислотность раствора поддерживали  $2 \text{ M}$  ацетатными буферными растворами. Из рис. 1-3 видно, что для проведения реакции восстановления необходим интервал  $\text{pH} = 3.3-4.3$  и не менее, чем 12-кратный избыток ЭДТА и 7-кратный избыток МФК.

Оптимальными были выбраны концентрации  $0.016 \text{ моль/л}$  ЭДТА и  $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  МФК. Градуировочный график зависимости светопоглощения растворов молибденовой сини от концентрации кобальта (II) линеен в интервале концентраций  $3 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

Как показали исследования, с увеличением концентрации молибдофосфорной кислоты в растворе изменяется характер электронных спектров продуктов ее восстановления. При этом максимум светопоглощения смещается от  $710 \text{ нм}$  при  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  до  $800 \text{ нм}$  при  $6.9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  МФК (рис. 4). Аналогичная картина наблюдается при изменении кислотности раствора:  $\lambda_{\text{max}} = 750 \text{ нм}$  при  $\text{pH} = 2.9$  и  $807 \text{ нм}$  при  $\text{pH} = 4.6$  (рис. 5).

Поэтому для получения правильных и воспроизводимых результатов определения кобальта (II) необходимо тщательно выбирать

оптимальные условия восстановления МФК и строго их придерживаться.

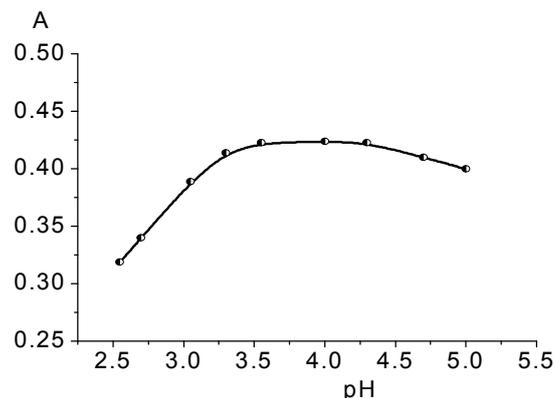


Рис. 1. Зависимость светопоглощения растворов молибденовой сини от pH. Условия измерений:  $c(\text{Co}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $c(\text{ЭДТА}) = 0.012 \text{ моль/л}$ ,  $c(\text{МФК}) = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

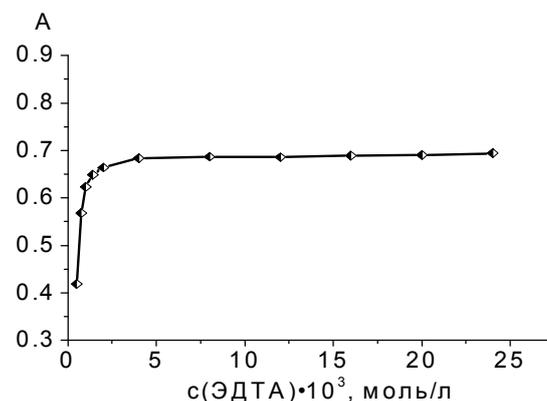


Рис. 2. Зависимость светопоглощения растворов молибденовой сини от концентрации ЭДТА. Условия измерений:  $c(\text{Co}) = 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $c(\text{МФК}) = 2.76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

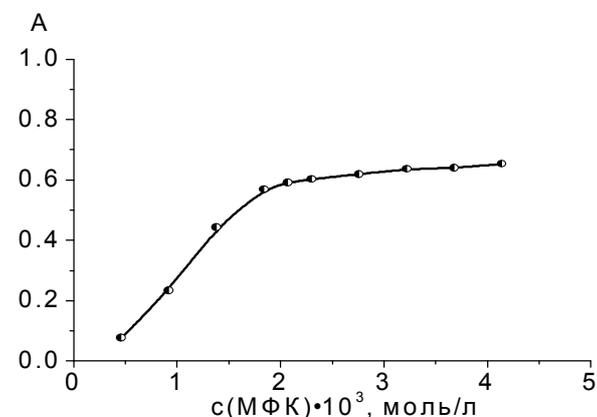


Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов молибденовой сини от концентрации МФК. Условия измерений:  $c(\text{Co}) = 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $c(\text{ЭДТА}) = 0.016 \text{ моль/л}$

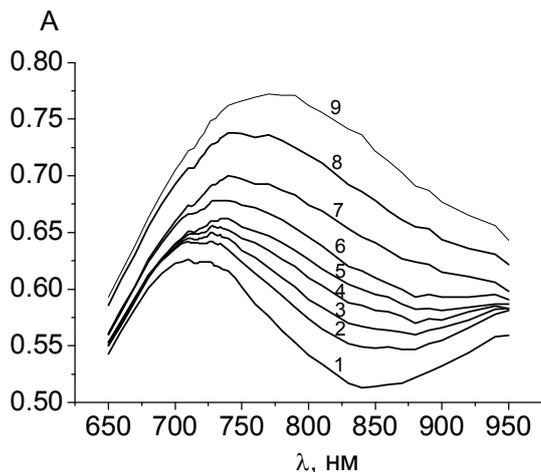


Рис. 4. Спектры поглощения молибденовой сини в зависимости от концентрации МФК. Условия измерений:  $c(\text{Co}) = 3.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 0.012 М ЭДТА;  $c(\text{МФК})$ , моль/л:  $1.4 \cdot 10^{-3}$  (1),  $1.8 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2.3 \cdot 10^{-3}$  (3),  $2.8 \cdot 10^{-3}$  (4),  $3.2 \cdot 10^{-3}$  (5),  $3.7 \cdot 10^{-3}$  (6),  $4.6 \cdot 10^{-3}$  (7),  $5.5 \cdot 10^{-3}$  (8),  $6.9 \cdot 10^{-3}$  (9).

Кроме того, установлено, что при приготовлении раствора МФК могут образоваться разные ее формы в зависимости от температуры и времени нагревания, что приводит к изменению спектральных характеристик восстановленного синего комплекса. Для стабилизации условий приготовления раствора мы растворяли навеску МФК в колбе, накрытой часовым стеклом, при нагревании на кипящей водяной бане в течение 50-60 мин. Раствор МФК устойчив не менее месяца при условии хранения в плотно закрытой посуде в защищенном от света месте. При использовании нового раствора МФК нужно обязательно проверять градуировочный график.

Разработанная методика была проверена по способу «введено – найдено». Результаты проверки, приведенные в таблице, свидетельствуют об отсутствии значимых погрешностей и подтверждают, что

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клочковский С.П., Чистота В.Д. // Завод. лаборатория. 1970. № 8. С. 911-912.
2. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 234 с.
3. Дубовик Д.Б. [и др.]. // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 9. С. 902-920.
4. Алимарин И.П., Семеновская Е.Н., Басова Е.М. // Ж. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 12. С. 2435-2456.

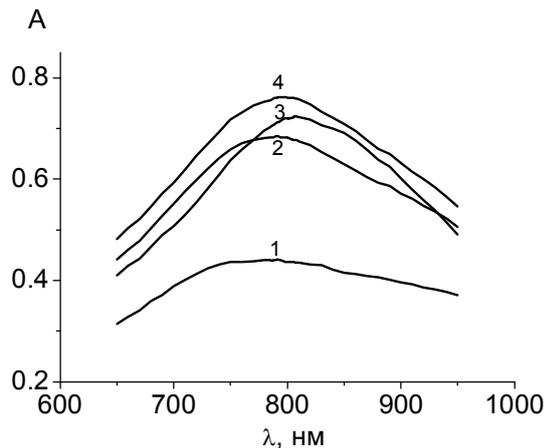


Рис. 5. Спектры поглощения молибденовой сини в зависимости от pH: 2.9 (1), 3.6 (2), 4.6 (3), 4.0 (4). Условия измерений:  $c(\text{Co}) = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $c(\text{ЭДТА}) = 0.016$  моль/л,  $c(\text{МФК}) = 3.7 \cdot 10^{-3}$  моль/л

реакция восстановления МФК может с успехом применяться для спектрофотометрического определения  $\text{Co(II)}$  при условии строгого соблюдения выбранных условий.

Таблица

Результаты проверки методики определения кобальта (II) ( $n = 5$ ,  $p = 0.95$ )

Введено $\text{Co(II)}$ , мг	Найдено $\text{Co(II)}$ , мг	$s_r$
0.15	$0.137 \pm 0.009$	0.005
0.30	$0.292 \pm 0.011$	0.031
0.44	$0.452 \pm 0.025$	0.044
0.74	$0.722 \pm 0.021$	0.023

5. Судаков Ф.П., Клитина В.И., Маслова Н.Т. // Ж. аналит. химии. 1966. Т. 21, № 9. С. 1089-1097.
6. Аналитическая химия фосфора. / [Под ред. Ю.С.Ляликова]. М.: Наука, 1974. 219 с.
7. Горюшина В.Г., Есенина Н.В., Снесарев К.А. // Ж. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 11. С. 1699-1702.
8. Судаков Ф.П., Клитина В.И., Селиванова С.П. // Вестн. Моск. ун-та. 1966. № 2. С. 83-86.

## MOLYBDOPHOSPHORIC ACID AS REAGENT FOR COBALT(II) DETERMINATION

**O.V. Gayduk, R.P. Pantaler**

*The conditions of molybdophosphoric acid reduction by cobalt(II) in presence of EDTA – the effect of solution acidity and the reagents concentrations – were investigated. The simple spectrophotometric technique for Co(II) determination that is based on absorbance measuring of molybdic blue at 775 nm was developed. It was showed the possibility of correct and reproductive results of Co(II) determination by molybdophosphoric acid reduction at strict adherence to the optimum analysis conditions.*

**Key words:** *spectrophotometry, heteropoly acids, molybdophosphoric acid, molybdic blue, cobalt.*