МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 191-Х

МОЛИБДЕН

Москва
1982

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 191-Х

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 191-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа по П категории.

(Протокол № 36 от 14.I.81 г.)

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов — Л.Н.Любимова

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 191-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.1976 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.I.1981 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I марта 1982 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА*)

Сущность метода

Методика полярографического определения молибдена, разработанная Т.Я.Беловой, Л.П.Волковой и К.С.Пахомовой[1], основана на способности иона молибдена УI восстанавливаться до молибдена У на ртутном капающем электроде в сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия.

При восстановлении молибдена УI в растворе фона, 0,25 М по серной кислоте, 0,15 М по сульфату натрия, 0,1 М по миндальной кислоте и 0,25 М по хлорату калия, на переменнотоковой полярограмме (рис. I) наблюдается один пик, потенциал которого равен - 0,28 В (насыщенный каломельный электрод).

Высокая чувствительность электрохимической реакции восстановления молибдена УI обусловлена адсорбцией комплексного соединения Мо У с миндальной кислотой на поверхности электрода. Реакция необратима и носит каталитический характер.

Механизм восстановления Мо УI в сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия, можно представить следующей схемой (заряды комплексных частиц опущены)[3]:

$$Mo\,VI + L \rightleftharpoons (Mo\,VI\,L)$$

$$(Mo\,VI\,L) + e \longrightarrow (Mo\,V\,L)$$

$$(Mo\,V\,L) + ClO_3^- \rightleftharpoons (Mo\,V\,L\,ClO_3^-)$$

$$(Mo\,V\,L\cdot ClO_3^-) \xrightarrow{2H^+} (Mo\,VI\,L) + ClO_2^- + H_2O\,,$$

где L - анион миндальной кислоты.

---

*) Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа

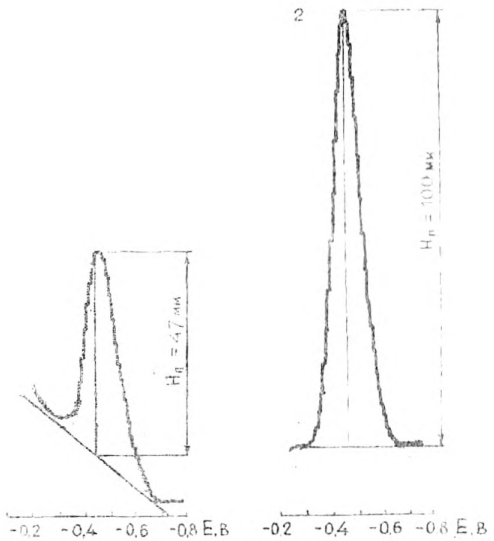

Рис. 1. Полярограмма молибдена УІ в растворе фона. 1 – C_{Mo} – 0,003 мкг/мл; 2 – C_{Mo} – 0,006 мкг/мл.

Как показывает практика, качество миндальной кислоты непостоянно, и поэтому линейный интервал графика зависимости высоты пика молибдена от его концентрации также непостоянен. Для того, чтобы установить предельную концентрацию молибдена, которую можно определить при имеющейся в данный момент миндальной кислоте, строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию молибдена, по оси ординат – высоту его пика (рис. 2). Если содержание молибдена УІ меньше соответствующего точке перегиба графика, наблюдается прямолинейная зависимость между высотой пика и содержанием молибдена УІ. При более высоких концентрациях линейность графика нарушается и высота пика молибдена УІ остается практически постоянной. Область графика, лежащая далее точки перегиба, непригодна для аналитических целей. Так как при определении молибдена используют метод добавок, то общее его содержание в растворе после введения добавки не должно превышать содер-

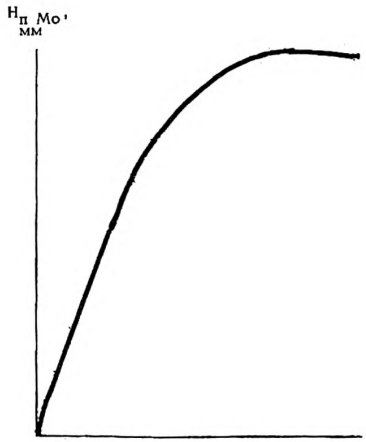

Рис.2. Зависимость высоты пика молибдена УI от его концентрации.

жания молибдена, соответствующего точке перегиба градуировочного графика. Точка перегиба графика зависит от качества миндальной кислоты и устанавливается экспериментально для каждой ее партии.

Градуировочный график строят для концентраций молибдена от 0,05 до 40 мкг в 25 мл раствора.

В растворе фона на ртутном капающем электроде восстанавливаются деполяризаторы, потенциалы пиков которых приведены в табл. I.

Таблица I

Потенциалы пиков деполяризаторов

Деполяризатор	Потенциал пика, В (нас. к.э.)	Деполяризатор	Потенциал пика, В (нас. к.э.)
Вольфрам УI	-0,7I	Олово П	-0,46
Ванадий У	-0,46	Германий IУ	-0,42 и -0,92
Сурьма Ш	-0,25	Железо Ш	-0,I3
Мышьяк Ш	-0,6I	Таллий I	-0,52
Висмут Ш	-0,02	Селен IУ	-0,58
Медь П	-0,06	Теллур IУ	-0,68
Кадмий П	-0,42	Титан IУ	+0,08

Ванадий У, сурьма Ш, висмут Ш, кадмий П, медь П, таллий I, селен IУ, теллур IУ, мышьяк Ш, олово П не мешают определению молибдена при следующих соотношениях концентраций: $C_{Mo} : C_{V,Sn} = I:I000$; $C_{Mo}:C_{Sb,Bi,Cd} = I:2000$; $C_{Mo}:C_{Cu,Tl,Se,Fe} = I:5000$; $C_{Mo}:C_{As} = I:I0\ 000$.

Германий IУ, титан IУ, железо Ш, вольфрам УI мешают определению молибдена при следующих соотношениях концентраций: $C_{Ge} : C_{Mo} > 50:I$; $C_{Ti} : C_{Mo} > 200:I$; $C_{W} : C_{Mo} > 500:I$.

Германий отгоняют в виде летучего тетрахлорида при разложении пробы. Титан и железо отделяют в виде гидроксидов. Вольфрам остается в растворе и, как указано выше, мешает определению, если его содержание в 500 раз превышает содержание молибдена.

Определению молибдена в описываемых условиях мешают также анионы - фтор, хлор и перхлорат; они отделяются в ходе анализа.

Для переведения молибдена в раствор пробу обрабатывают смесью фтористоводородной, хлорной и соляной кислот, а затем серной кислотой; остаток обрабатывают раствором едкого кали.

Для определения высот пиков используют графический метод (рис.I).

Ввиду каталитической природы тока содержание молибдена в полярографируемом растворе определяют исключительно методом добавок.

Методика предназначена для определения молибдена в природных объектах разнообразного состава при его содержании от 0,000003 до 0,5% из навесок I,5-0,I г.

В табл. 2 приведены допустимые расхождения между основными и повторными определениями молибдена[2] ($Д_{доп}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($Д_{эксп}$), и запас точности ($Z = \frac{Д_{доп}}{Д_{эксп}}$).

Таблица 2

Допустимые расхождения ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (Z)

Содержание молибдена,%	$Д_{доп}$, отн.%	$Д_{эксп.}$, отн.%	Z
0,2 - 0,499 0,I - 0,I99	27	I5	I,8
0,05 - 0,099 0,02 - 0,049	48	25	I,9
0,0I - 0,0I9 0,005 - 0,0099	75	26	2,9
0,002 - 0,0049 0,00I - 0,00I9	83	35	2,4
0,0005 - 0,00099 0,0002 - 0,00049 0,00005 - 0,000I9	83	45	I,8
0,00002 - 0,000049 0,0000I - 0,0000I9 0,000005 - 0,0000099 0,000002 - 0,0000049	83	83	I,0

Реактивы и материалы

I. Кислота серная d = I 84*) ос.ч. или х.ч., разбавленная I:I.

2. Кислота соляная d = I,I9, ос.ч.

3. Кислота фтористоводородная 40%-ная, ос.ч.

4. Кислота хлорная 57%-ная, ос.ч. или х.ч.

5. Кислота миндальная х.ч. или ч.д.а.

6. Гидроксид калия х.ч., I0%-ный раствор.

7. Сульфат натрия безводный, х.ч.

*) d - относительная плотность.

8. Хлорат калия х.ч., ч.д.а. или другой квалификации*).

9. Полярографический фон. В мерную колбу на 200 мл помещают 9 мл серной кислоты 1:1, добавляют 50-60 мл воды и 6,5 г сульфата натрия, перемешивают до растворения соли, прибавляют 5,2 г миндальной кислоты и 10 г хлората калия, доливают водой до метки и перемешивают. Готовят перед употреблением.

10. Стандартные растворы молибдена.

Раствор А. Навеску молибдата аммония $[(NH_4)_6.Mo_7O_{24}.4H_2O]$ 0,184 г растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. В 1 мл раствора А содержится 100 мкг молибдена.

Раствор Б. 25 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. В 1 мл раствора Б содержится 25 мкг молибдена.

Раствор В. 1 мл раствора Б помещают в мерную колбу на 25 мл и доливают до метки раствором, 0,25 М по серной кислоте и 0,15 М по сульфату натрия (для приготовления раствора 0,7 мл H_2SO_4 1:1 и 0,5 г Na_2SO_4 растворяют в 25 мл воды). В 1 мл раствора В содержится 1 мкг молибдена. Раствор В готовят перед употреблением.

11. Вода дистиллированная, свежеперегнанная.

Аппаратура

1. Полярограф ППТ-1. Катодом служит ртутный капающий электрод, электродом сравнения (анодом) - насыщенный каломельный электрод (нас. к.э.) или донная ртуть.

2. Баллон с газообразным азотом.

Ход анализа

Навеску пробы 0,1-1,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания молибдена) помещают в платиновую чашку, приливают 20-25 мл фтористоводородной кислоты, 10-15 мл соляной кислоты, 5 мл хлорной кислоты и нагревают на умеренно на-

---

*) Входит в комплект школьного набора № 4.

гретой плитке до выделения паров хлорной кислоты*). Если в анализируемой пробе предполагается наличие германия, стенки чашки обмывают водой, добавляют 10 мл соляной кислоты и снова нагревают до выделения паров хлорной кислоты. Обработку соляной кислотой повторяют два-три раза, каждый раз обмывая стенки чашки водой и нагревая до выделения паров хлорной кислоты, а затем выпаривают досуха. В отсутствие германия повторная обработка пробы соляной кислотой не требуется.

К сухому остатку приливают 5 мл соляной кислоты, нагревают и переносят раствор из чашки в кварцевый стакан**), обмывая стенки чашки водой.

Для полного удаления ионов хлора, фтора и перхлората солянокислый раствор упаривают до небольшого объема и приливают 2-3 мл серной кислоты 1:1. Раствор нагревают до выделения паров серной кислоты, дают остыть, обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до выделения паров серной кислоты. Выпаривание с серной кислотой повторяют еще раз, избегая пересушивания остатка.

К остывшему остатку приливают 10 мл воды, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят в течение 10-15 мин. Для осаждения гидроксидов приливают 15-25 мл горячего 10%-ного раствора гидроксида калия (pH > 10 по универсальной индикаторной бумаге), доливают теплой водой до 60-70 мл, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 10-15 мин. Остывший раствор с осадком переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Осадок гидроксидов отфильтровывают через "обезжиренный фильтр"(с желтой лентой) и отбрасывают. Фильтрат собирают в сухой кварцевый стакан. Щелочной раствор (или его аликвотную часть) нейтрализуют серной кислотой 1:1 до pH=3-3,5 (по индикаторной бумаге конго). Сернокислый раствор упаривают до объема 5-7 мл. Остывший раствор переносят при помощи фона (15 мл) в мерную колбу на 25 мл,

---

*) Одновременно по ходу анализа ведут два контрольных опыта со всеми реактивами и в тех же количествах.

**) Всю используемую стеклянную посуду моют 10%-ным теплым раствором едкого кали, а затем водой.

доливают водой до метки и перемешивают*). Кислород удаляют током азота (5–7 мин). Часть полученного раствора переносят в сухую полярографическую ячейку и полярографируют в интервале потенциалов +0,1–0,5 В (нас.к.э.) или –0,1–0,7 В (донная ртуть). Снимают не менее двух полярограмм. Затем раствор из ячейки сливают в ту же колбу и добавляют стандартный раствор В от 0,1 до 1,0 мл. Анализируемый раствор с добавкой стандартного раствора перемешивают и снова полярографируют при той же чувствительности прибора, снимая также не менее двух пиков. Высота пика молибдена после введения добавки должна увеличиться в два-три раза.

Общее содержание молибдена после введения добавки не должно выходить за пределы содержания, соответствующего прямолинейному участку градуировочного графика (рис. 2).

Измерение высоты пиков

При высокой концентрации молибдена пик его симметричен и обе ветви лежат на горизонтальной линии (рис. 1, кривая 2). Высотой пика является перпендикуляр, опущенный из его вершины на касательную к его ветвям.

При низких содержаниях молибдена симметрия нарушается (рис. 1, кривая 1). Высотой пика является отрезок перпендикуляра, опущенного из вершины пика на ось абсцисс, от вершины пика до пересечения с касательной к его ветвям (касательная представляет собой наклонную линию).

Вычисление результатов анализа

Содержание молибдена в полярографируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{a}{\frac{h_2}{h_1}\left(\frac{V_0 + V_1}{V_0}\right) - 1},$$

где C_x – содержание молибдена в полярографируемом растворе (25 или 50 мл), мкг;

---

*) Если раствор помещают в колбу на 50 мл, то используют 30 мл фона.

а – количество молибдена в добавленном стандартном растворе, мкг;

h_1 – высота пика молибдена без добавки, мм;

h_2 – высота пика молибдена с добавкой, мм;

V_0 – начальный объем полярографируемого раствора (25 или 50), мл;

V_1 – объем добавленного стандартного раствора, мл.

Содержание молибдена в пробе (С,%) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{\frac{C_x \cdot 100}{V} - C_{контр}}{H \cdot 10^6} \cdot 100, \%$$

где C_x – содержание молибдена в полярографируемом растворе, мкг;

V – объем анализируемого раствора, взятого для полярографирования, мл;

$C_{контр}$ – содержание молибдена в растворе контрольного опыта (100 мл), рассчитанное по формуле 1, мкг;

Н – навеска, г.

Литература

1. Белова Т.Я., Волкова Л.П., Пахомова К.С., Зав.лаб. т. 44, № 10, 1978, стр. 1176–1179.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

3. Чикрызова Е.Г., Кириак Л.Г. Ж. аналит.химии т. 29. 1974, стр. 889.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 191-Х

Заказ № 30. Л-85745. Подписано к печати 11/Ш-82г.
Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
Количественный анализ			
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля x) (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±I,60%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,60%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 интервалов (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%	
УIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru