МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Методика № 119 - Х

МОЛИБДЕН

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Методика № 119 - Х

МОЛИБДЕН

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа минерального сырья разнообразного состава для определения в нем массовой доли молибдена в диапазоне от 0,005 до 1,0 % фотометрическим методом в виде роданидного комплекса.

Методика не применима к объектам при соотношении Mo:V=1:10, Mo:Cr(III)=1:30, Mo:Ni=1:10, Mo:Co=1:10, при общем количестве в анализируемом объеме (50 $см^3$) ванадия, хрома не более 0,1 мг, никеля не более 0,2 мг и кобальта не более 0,01 мг.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы суммарной погрешности результата измерений содержания молибдена в определяемых объектах приведены в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 1 – Границы суммарной погрешности

Диапазон измерений молибдена, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,15 С	0,30 С	0,59 С
Св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,12 С	0,24 С	0,47 С
Св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,10 С	0,19 С	0,37 С
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,08 С	0,15 С	0,30 С
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,06 С	0,11 С	0,22 С
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,040 С	0,080 С	0,16 С
Св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,027 С	0,054 С	0,11 С

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений

- Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность в области 430-460 нм.
- Весы аналитические лабораторные СЕ 153-С, II (высокого) класса точности с дискретностью 1 мг и пределом погрешности ± 4 мг по ГОСТ Р 53228-2008.
- Бюретка 1-1-2-10-0,02 по ГОСТ 29251-91.
- Пипетки мерные 1-2-1-0,5 (1, 2, 5) по ГОСТ 29227-91.
- Пипетки мерные 1-2-5 (10, 15, 20, 50, 100) по ГОСТ 29169-91.
- Колбы мерные 1-50 (100, 500, 1000) – 2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250) по ГОСТ 1770-74.

3.2 Вспомогательное оборудование, посуда

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.
- Муфельная печь любого типа с регулируемой температурой нагрева не ниже 800°С по ТУ 16.531.633-78.
- Стаканы В-1-100(250, 1000), ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические КН 2-250-34, ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Агатовая или фарфоровая ступка по ГОСТ 9147-80.
- Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80.
- Тигли железные.

3.3 Стандартные образцы состава

– Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора молибдена (ГСО 7768-2000) с аттестованным значением 1,0 мг/см^3 и погрешностью не более 1% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

– Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) или аттестованные смеси с аттестованным содержанием молибдена установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). МСО, ГСО, ОСО должны быть близкими по составу и содержанию определяемых элементов к анализируемым пробам. В таблице 2 представлены рекомендуемые стандартные образцы состава.

Таблица 2– Стандартные образцы состава

№ п/п	№ по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное значение Mo, массовая доля, %
1	ГСО 3029-84	-	Руда медно-порфировая	0,0086;
2	ГСО 3030-84	-	Руда скарновая медно-молибденовая	0,38;
3	ГСО 3031-84	-	Руда скарновая медно-молибденовая	0,18;
4	ГСО 8779-2006	СО-33	Руда полиметаллическая	0,014
5	ОСО 33-84	-	Гранит редкометальный	0,0056
6	ОСО 48-85	-	Руда медная скарновая	0,020
7	ОСО 222-91	МР-2	Руда молибденовая	0,15
8	ОСО 246-91	МДП-1	Руда молибден-меднопорфировая	0,0061
9	ОСО 249-91	МДП-4	Руда молибден-меднопорфировая	0,0053
10	ОСО 257-92	НФС-25	Концентрат медно-цинковый	0,0105
11	ОСО 358-07	П-1	Руда молибденовая	0,32
12	ОСО 362-07	-	Руда молибденовая	1,69
13	ОСО 363-07	КМФ-2	Концентрат молибденовый	48,3
14	ОСО 366-07	-	Руда молибденовая	0,70
15	ОСО 367-07	-	Руда молибденовая	0,43

3.4 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, хч по ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота, хч по ГОСТ 3118-77.
- Уксусная кислота, чда по ГОСТ 61-75.
- Винная кислота, чда по ГОСТ 5817-77.
- Аммоний молибденовокислый, 4-х водный, чда по ГОСТ 3765-78.
- Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78.
- Водорода пероксид, чда по ГОСТ 10929-76.
- Железо хлорное, чда по ГОСТ 4147-74.
- Калий роданистый, чда по ГОСТ 4139-75.
- Медь сернокислая, чда по ГОСТ 4165-78.
- Натрия гидроксид, чда по ГОСТ 4328-78.
- Натрия пероксид, ч по ТУ 6-09-2706-79.
- Натрий углекислый безводный (сода), чда по ГОСТ 83-79.
- Свинец уксуснокислый, чда по ГОСТ 1027-67.
- Цинка оксид, чда по ГОСТ 10262-73.

- Спирт этиловый, 96 %-ный по ГОСТ 1830-87.
- Таннин, ч по ТУ 6-09-50-2366-80.
- Тиомочевина, чда по ГОСТ 6344-73.
- Метиловый оранжевый, индикатор.
- Фенолфталеин, индикатор.
- Формалин.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Фильтры обеззоленные «белая лента», «синяя лента», диаметром 9 см по ТУ 6-09-1678-95.

Допускается использование других типов средств измерений, стандартных образцов, посуды, вспомогательного оборудования, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1-3.3.

4 МЕТОД АНАЛИЗА

Методика основана на способности молибдена (V) образовывать в кислом растворе в присутствии восстановителя комплексное соединение с роданидом оранжево-красного цвета. Для восстановления молибдена (VI) только до пятивалентной формы применяют тиомочевину [1]. Реакция проходит в сернокислой среде при оптимальной концентрации серной кислоты 9-10% по объему (3,5-3,9 N) и при постоянной концентрации роданида калия равной 0,1 М. Крайне медленный процесс восстановления молибдена тиомочевиной может быть ускорен каталитическим действием ионов меди.

Если проба не содержит меди, ее вводят в фотометрируемый раствор в количестве 20 мг на 50 $см^3$ раствора, и восстановление молибдена протекает в течение пяти минут.

Максимум светопогашения раствора роданидного комплекса молибдена в условиях, принятых в настоящей инструкции, находится при 470 нм, условный молярный коэффициент погашения – 9 900. Измерение оптической плотности при λ = 453 нм.

Изменение окраски водных растворов роданидного комплекса молибдена подчиняется закону Бугера-Беера в широком интервале концентраций молибдена [2].

В анализируемом растворе могут присутствовать медь, железо, висмут и другие элементы, а также некоторые соединения, которые в описываемых условиях ведут себя следующим образом.

Медь образует с тиомочевиной растворимые бесцветные комплексы. Эти соединения устойчивы по отношению к роданиду только при двадцатикратном по отношению к меди количестве тиомочевины. При меньшем избытке тиомочевины выпадает осадок

труднорастворимого роданида меди [1]. Допустимо присутствие в фотометрируемом растворе до 20 мг меди [3]. От больших количеств меди молибден можно отделить, осаждая медь из кислого раствора едким натром или применяя щелочное разложение пробы, при котором медь частично переходит в раствор в виде куприта. Медь осаждают из раствора в виде оксида (I) кипячением щелочного раствора с формалином.

Железо (III) образует с роданидом окрашенное соединение и, следовательно, мешает определению молибдена. При содержании железа (III) менее 7-8 мг в 50 $см^3$ раствора его восстанавливают тиомочевиной в присутствии меди, которая служит катализатором, до железа (II), не реагирующего с роданидом. Большее количество железа можно отделить от молибдена, осаждая гидроксиды раствором едкого натра или применяя щелочное разложение пробы.

Висмут образует о тиомочевиной окрашенное соединение и при содержании более 15 мкг в 50 $см^3$ раствора мешает определению молибдена [3]. Висмут отделяют на осадке гидроксидов при обработке кислых растворов раствором едкой щелочи, а также при щелочном разложении проб [3].

Вольфрам при десятикратном по отношению к молибдену количестве не мешает определению молибдена, но абсолютное содержание вольфрама не должно превышать 0,2 мг в 50 $см^3$ раствора. Для устранения мешающего влияния больших количеств вольфрама (до 20 мг) его связывает в тартратный или цитратный комплекс, не реагирующий с роданидом, прибавляя 0,2 г винной или лимонной кислоты на 50 $см^3$ раствора.

Ванадий при абсолютном его содержании более 0,1 мг в 50 $см^3$ раствора и при десятикратном по отношению к молибдену количестве влияет на результат определения молибдена. При этом снижается величина оптической плотности раствора. В присутствии 2 мг V_2O_5 это снижение становится значительно. По-видимому, тиомочевина расходуется в первую очередь на восстановление ванадия (V) до четырехвалентного состояния, и ее недостаточно для восстановления молибдена (VI) до молибдена (V). Влияние значительных количеств ванадия можно устранить, двукратно осаждая его аммиаком в присутствии железа [4].

Присутствие, в растворе десятикратного по отношению к молибдену количества хрома (VI) и тридцатикратного количества хрома (III) при абсолютном содержании хрома меньше 0,1 мг в 50 $см^3$ раствора практически не влияет на величину оптической плотности комплекса молибдена. При большем содержании хрома его следует предварительно отделять. Для этого в растворе осаждают гидроксиды трехвалентных металлов аммиаком без большого избытка [4]. После выпадения осадка гидроксидов в раствор вносят кристаллик сульфата гидразина, который восстанавливает шестивалентный хром до трехвалентного, и кипятят раствор. При значительном осадке гидроксидов их следует переосадить. Фильтрат после аммиачного разделения следует прокипятить с несколькими каплями пероксида водорода.

Рений при содержании его до 5 мг в 50 $см^3$ раствора не мешает определению молибдена.

При взаимодействии иона кобальта с роданидом образуется ряд комплексов, сильно диссоциирующих в водном растворе. При этом выделяются ионы кобальта, придающие раствору розовую окраску [5, 6].

При десятикратном по отношению к молибдену количестве кобальт не мешает определению, но абсолютное содержание его не должно превышать 0,01 мг в 50 $см^3$ раствора. Большие количества кобальта уменьшают оптическую плотность комплекса молибдена.

Десятикратные по отношению к молибдену количества никеля не влияют на оптическую плотность фотометрируемого раствора, если абсолютное содержание никеля не превышает 0,2 мг в 50 $см^3$ раствора. При значительных содержаниях никеля можно рекомендовать отделение его осаждением пероксидом водорода из кипящего щелочного раствора [4].

При наличии в растворе окрашенных ионов кобальта и никеля оптическую плотность раствора роданидного комплекса молибдена можно измерять по отношению к другой части того же раствора в присутствии всех реагентов кроме роданида.

Десятикратные по отношению к молибдену количества титана не мешают его определению. От больших количеств титана молибден можно отделить едкой щелочью. Молибден также отделяется при щелочном разложении пробы.

Десятикратные по отношению к молибдену количества платины не мешают определению молибдена, но абсолютное содержание ее не должно превышать 0,02 мг в 50 $см^3$ раствора. При больших содержаниях платины резко увеличивается оптическая плотность раствора. Поэтому не следует применять платиновую посуду, если в дальнейшем раствор будет использован для фотометрирования.

Азотистая кислота и пероксид водорода мешают определению: в их присутствии при малых содержаниях молибдена не образуется комплекс, при больших - появляется зеленое окрашивание раствора.

В присутствии большого количества сульфата натрия, образующегося при нейтрализации щелочного раствора, увеличивается оптическая плотность раствора. По-видимому, это объясняется тем, что присутствие сульфата препятствует гидролизу роданида молибдена [7].

Существенное значение имеет последовательность прибавления реактивов: сначала прибавляют раствор меди (если она отсутствует в анализируемом растворе), затем раствор тиомочевины и, наконец, раствор роданида калия. Такой порядок необходим потому, что железо, еще не связанное в роданидный комплекс, восстанавливается значительно быстрее.

В зависимости от состава анализируемого материала применяют кислотное или щелочное разложение [3, 8].

Разложение кислотами рекомендуется при высоком содержании в пробе кремневой кислоты и свинца, которые выделяются в осадок при упаривании раствора с серной кислотой. Железо, медь и висмут переходят при этом в раствор. Если их содержание превышает допустимый предел, возникает необходимость в отделении их раствором едкого натра.

Разложение пробы сплавлением с едким натром или со смесью едкого натра и пероксида натрия имеет то преимущество, что после выщелачивания сплава водой молибден переходит в раствор в виде молибдата натрия. В раствор переходят также кремневая кислота в виде силиката натрия и свинец в виде плюмбита [3]. Железо, медь и висмут выпадают в осадок и не мешают определению молибдена.

Железные тигли часто содержат примесь молибдена. Во избежание перехода молибдена в сплав, не следует поднимать температуру сплавления выше 600-650°С. Сплавлять следует не больше 15-20 минут.

Чтобы внести поправку на возможное содержание молибдена в реактивах, ведут «контрольный» опыт по всем стадиям анализа.

Разложение пробы спеканием со смесью соды и оксида цинка рекомендуется при высоком содержании кремневой кислоты, свинца и цинка, при низком содержании молибдена, а также при определении молибдена в углях.

Метод в том виде, как он изложен в ходе анализа, применим для определения молибдена в минеральном сырье при содержании его от 0,005 до 1,0 % с ограничениями по содержанию ванадия, хрома, никеля и кобальта, указанными для этих элементов выше.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении анализа следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах и руководстве по эксплуатации приборов.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением анализа оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.)	101±4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65±15;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб минерального сырья осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа проводят следующие работы:

9.1 Подготовка прибора к работе

Подготовка фотоколориметра или спектрофотометра к работе и оптимизацию условий анализа производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2 Приготовление вспомогательных растворов

9.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды осторожно приливают равный объем серной кислоты, перемешивают, охлаждают. Срок хранения один год.

9.2.2 Соляная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3 Уксусная кислота, 70 %-ный раствор

К 70 $см^3$ ледяной уксусной кислоты осторожно прибавляют 30 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают, охлаждают. Срок хранения один год.

9.2.4 Натрия гидроксид, 20 %-ный раствор

20 г гидроксида натрия помещают в колбу на 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до метки, охлаждают. Срок хранения один год в полиэтиленовом сосуде. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.5 Аммоний уксуснокислый, 50 %-ный раствор

50 г аммония уксуснокислого растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до 100 $см^3$. Срок хранения один год.

9.2.6 Аммоний уксуснокислый, 2-3 %-ный раствор

2-3 г аммония уксуснокислого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.7 Железо хлорное, 5 %-ный раствор

5 г хлорного железа растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют несколько капель соляной кислоты, разбавленной 1:1. Срок хранения один год. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.8 Калий роданистый, 20 %-ный раствор

20 г роданида калия растворяют в дистиллированной воде, доливают водой до 100 $см^3$. Срок хранения один год.

9.2.9 Медь сернокислая, 2 %-ный раствор

2 г сернокислой меди растворяют в 98 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.10 Натрий углекислый безводный, 5 %-ный раствор

5 г углекислого натрия растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.11 Свинец уксуснокислый, 4 %-ный раствор

40 г уксуснокислого свинца растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 10 $см^3$ 70 %-ной уксусной кислоты и доливают дистиллированной водой до 1 $дм^3$, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.12 Пероксид водорода, 3 %-ный раствор

К 90 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ 30 %-ного раствора пероксида водорода, перемешивают. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок хранения 6 месяцев.

9.2.13 Тиомочевина, 10 %-ный раствор, свежеприготовленный

10 г тиомочевины растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды.

9.2.14 Таннин, 0,5 %-ный раствор

0,5 г таннина растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.15 Метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор

100 мг индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.16 Фенолфталеин, 0,1 %-ный раствор

100 мг индикатора растворяют в 100 $см^3$ 60 %-ного раствора этилового спирта. Срок хранения один год.

9.2.17 Этиловый спирт, 60 %-ный раствор

К 60 $см^3$ этилового спирта прибавляют 40 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения один год.

9.2.18 Смесь азотной и соляной кислот, свежеприготовленная

1 часть азотной кислоты смешивают с 3-мя частями соляной кислоты.

9.2.19 Смесь безводного углекислого натрия и оксида цинка в отношении 1:3

Реактивы тщательно смешивают в агатовой или фарфоровой ступке. Хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения один год.

9.2.20 Фильтры, обработанные содой

100-200 фильтров, собранных в пачки по 5-10 штук, помещают в стакан на 1 $дм^3$ и заливают горячим 5 %-ным раствором соды. Нагревают до начала закипания жидкости на дне стакана и сливают окрашенную жидкость. Фильтры промывают дистиллированной водой и повторяют нагревание их в содовом растворе до тех пор, пока очередная порция жидкости будет окрашена лишь в слабый желтый цвет. Наконец, промывают фильтры холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения один год

9.2.21 Винная кислота 25 %-ный раствор

25 г винной кислоты растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до 100 $см^3$, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.22 Приготовление раствора «контрольного» опыта

Для каждого варианта анализа готовят свой раствор «контрольного» опыта, который содержит все используемые реактивы для подготовки анализируемого раствора к измерению оптической плотности.

Этот раствор используют для доведения аликвотной части анализируемого раствора до 20 $см^3$ и по отношению к нему измеряют оптическую плотность анализируемых растворов.

Реактивы для «контрольного» опыта берут в пятикратном количестве по сравнению с тем, что необходимо для обработки одной проба, так как его готовят в мерной колбе на 500 $см^3$.

9.3 Приготовление градуировочных растворов молибдена

9.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора

Навеску 1,8 г молибденовокислого аммония растворяют в дистиллированной воде, раствор переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доливают водой до метки.

Титр раствора устанавливают гравиметрическим методом.

Отбирают пипеткой две аликвотные части по 50 $см^3$ градуировочного раствора молибдена, разбавляют водой приблизительно до 150-200 $см^3$, прибавляют соляную кислоту 1:1 до слабокислой реакции по метиловому оранжевому, добавляют 20 $см^3$ 50 %-ного раствора уксуснокислого аммония, 5 $см^3$ 70 %-ой уксусной кислоты, раствор нагревают до кипения и приливают из бюретки медленно, по каплям, 4 %-ный раствор уксуснокислого свинца до прекращения образования осадка.

Чтобы убедиться в полноте осаждения молибдена, каплю прозрачного анализируемого раствора смешивают на белой фарфоровой пластинке с каплей 0,5 %-ного раствора таннина. Если при этом появляется коричневато-красное окрашивание, что указывает на присутствие в растворе молибдена, прибавляют (по каплям) уксуснокислый свинец до отрицательной реакции с таннином. Затем добавляют избыток 2-3 $см^3$ раствора уксуснокислого свинца и 5-10 $см^3$ уксусной кислоты. Кипятят 15-30 минут до осаждения молибдата свинца в виде кристаллического осадка. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента», осадок промывают 2-3 раза декантацией, затем переносят на фильтр и промывают горячим 2-3%-ным раствором уксуснокислого аммония до отрицательной реакции на свинец в промывном растворе (проба с раствором хромовокислого натрия).

Фильтр с осадком озоляют в прокаленном до постоянного веса фарфоровом тигле и прокаливают в муфеле при температуре темно-красного каления ($600-650^{\circ}C$) до постоянной массы.

Содержание молибдена в 1 $см^3$ основного градуировочного раствора равно:

$$\frac{m \cdot 0{,}2613 \cdot 10^3}{50},$$

где: m - масса молибдата свинца, г,

50 - объем аликвотной части основного градуировочного раствора, взятой для определения, $см^3$;

0,2613 - коэффициент пересчета молибдата свинца на молибден.

9.3.2 В качестве основного градуировочного раствора молибдена с концентрацией 1мг/$см^3$ можно также использовать ГСО состава раствора молибдена с концентрацией 1 мг/$см^3$

9.3.3 Приготовление градуировочного раствора А

В мерную колбу на 1 $дм^3$ помещают 100 мг основного градуировочного раствора молибдена, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора А содержит 100 мкг молибдена. Срок хранения 6 месяцев.

9.3.4 Приготовление градуировочного раствора Б

100 см^3 раствора А переносят в мерную колбу на 1 дм^3, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 10 мкг молибдена. Срок хранения 3 месяца.

9.4 Построение градуировочных характеристик

9.4.1 Построение градуировочной характеристики для определения молибдена в рудах, содержащих в массовых долях более 20 % диоксида кремния и 2 % свинца и не более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди.

В мерные колбы на 50 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора Б, содержащего 10 мкг молибдена в 1 см^3 (0,5; 10; 20; 30; 40; 50 мкг молибдена) - I серия.

В такие же колбы помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 градуировочного раствора А, содержащего 100 мкг молибдена в 1 см^3 (0; 50; 100; 150; 200; 250 мкг молибдена) - II серия.

К растворам добавляют по 9 см^3 серной кислоты 1:1, 2 см^3 2 %-ного раствора сульфата меди, 6 см^3 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут. Затем прибавляют 3 см^3 20 %-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

Спустя 10-15 минут измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре (λ= 453 нм) оптическую плотность растворов первой серии в кювете с толщиной слоя 50 мм, растворов второй серии - в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к нулевому раствору.

Строят характеристики, откладывая по оси абсцисс содержание молибдена в мкг в 50 см^3 раствора, по оси ординат величину оптической плотности.

9.4.2 Построение градуировочной характеристики для определения молибдена в рудах, содержащих в массовых долях более 20 % диоксида кремния и 2 % свинца и более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди

В мерные колбы на 50 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора Б, содержащего 10 мкг молибдена в 1 см^3 (0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мкг молибдена) - I серия.

В такие же колбы помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 градуировочного раствора А, содержащего 100 мкг молибдена в 1 см^3 (0; 50; 100; 150; 200; 250 мкг молибдена) - II серия.

К растворам добавляют по 2 см^3 20 %-ного раствора едкого натра, нейтрализуют серной кислотой 1:1 по фенолфталеину, прибавляют избыток 9 см^3 серной кислоты 1:1, 2 см^3 2 %-ного раствора сульфата меди, 6 см^3 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления

каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут. Затем прибавляют 3 $см^3$ 20%-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

Спустя 10-15 минут измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре (λ= 453 нм) оптическую плотность растворов первой серии в кювете с толщиной слоя 50 мм, растворов второй серии в кювете с толщиной слоя 10 мм, по отношению к нулевому раствору.

Строят градуировочные характеристики, откладывая по оси абсцисс содержание молибдена в мкг в 50 $см^3$ раствора, по оси ординат - величину оптической плотности раствора.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по массовой концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочной характеристики).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33\,\Delta,$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации молибдена в растворе для градуировки, мкг/$см^3$;

C_0 – аттестованное значение массовой концентрации молибдена в растворе для градуировки, мкг/$см^3$;

Δ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации молибдена в растворе для градуировки.

Значения Δ приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо приготовить и выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные характеристики.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении анализа объектов для определения содержания молибдена выполняют следующие операции.

10.1 Разложение пробы кислотами

10.1.1 Подготовка к анализу руд, содержащих в массовых долях более 20 % диоксида кремния и 2 % свинца и не более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди

Две навески тщательно истертой руды (0,074 мм) массой 0,10-1,0 г помещают в стаканы емкостью 100-250 $см^3$, смачивают дистиллированной водой, прибавляют 20-30 $см^3$ смеси азотной и соляной кислот и разлагают при нагревании. Растворы упаривают до объема 5 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты и выпаривают до густых паров серной кислоты, обмывают стенки стакана водой и выпаривают растворы досуха.

К остатку приливают 6 $см^3$ серной кислоты 1:1, 20-30 $см^3$ дистиллированной воды и кипятят растворы для растворения солей. По охлаждении, растворы вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, обмывают стакан водой, доливают водой до метки и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан.

Анализ выполняют в двух параллельных измерениях.

10.1.2 Фотометрическое определение молибдена в рудах, содержащих в массовых долях более 20 % диоксида кремния и 2 % свинца и не более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди

Аликвотную часть раствора от 5 до 20 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания молибдена) помещают в мерную колбу на 50 $см^3$. Если отобрано меньше 20 $см^3$ раствора, то до этого объема доливают раствором «контрольного» опыта. Затем прибавляют 9 $см^3$ серной кислоты 1:1, 2 $см^3$ 2 %-ного раствора сульфата меди, 6 $см^3$ 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут. Затем прибавляют 3 $см^3$ 20 %-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

Спустя 10-15 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре или спектрофотометре (λ= 453 нм) в кювете с толщиной слоя 10 или 50 мм по отношению к раствору «контрольного» опыта, проведенного по всему ходу анализа.

Содержание молибдена в растворе вычисляют по градуировочной характеристике.

10.1.3 Подготовка к анализу руд, содержащих более 20 % диоксида кремния, 2 % свинца и более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди

Две навески массой 0,10-1,0 г разлагают кислотами, как описано выше в п. 10.1.1, то есть прибавляют 6 $см^3$ серной кислоты (1:1) и доводят объем водой до 50 $см^3$. Не отфильтровывая осадка, нагревают растворы, нейтрализуют 20 %-ным раствором едкого натра до выпадения осадка гидроксида железа и прибавляют избыток 10 $см^3$. В раствор «контрольного» опыта, приготовление которого описано в п. 9.2.22, перед нейтрализацией прибавляют 2 $см^3$ 5 %-ного раствора хлорного железа для индикации точки нейтрализации. Стакан накрывают стеклом и кипятят 2-3 минуты. Раствор охлаждают, вместе с осадком переносят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Растворы фильтруют через фильтр, обработанный содой, отбрасывая первые порции фильтрата.

Анализ выполняют в двух параллельных измерениях.

10.1.4 Фотометрическое определение молибдена в рудах, содержащих в массовых долях более 20 % диоксида кремния, 2 % свинца и более 0,01 % висмута, 5 % железа и 5 % меди

Аликвотную часть фильтрата от 5 до 20 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания молибдена) помещают в мерную колбу на 50 $см^3$. Если отобрано меньше 20 $см^3$ раствора, то до этого объема доливают раствором «контрольного» опыта (см. 9.2.22).

В присутствии значительных количеств вольфрама в щелочной раствор прибавляют 2 $см^3$ 25 %-ного раствора винной кислоты или сегнетовой соли, и лишь затем нейтрализуют кислотой. Такое же количество реактива вводят в раствор «контрольного» опыта.

Нейтрализуют щелочной раствор серной кислотой 1:1 по фенолфталеину, прибавляют избыток 9 $см^3$ серной кислоты 1:1, 2 $см^3$ 2 %-ного раствора сульфата меди, 6 $см^3$ 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут. Затем прибавляют 3 $см^3$ 20%-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

Спустя 10-15 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре или спектрофотометре (λ= 453 нм) в кювете с толщиной слоя 10 или 50 мм по отношению к раствору «контрольного» опыта, который ведут параллельно на реактивах.

Для выявления окраски роданидного комплекса молибдена в растворе «контрольного» опыта отбирают аликвотную часть этого раствора 20 $см^3$ в мерную колбу на 50 $см^3$, нейтрализуют щелочной раствор серной кислотой 1:1 по фенолфталеину и далее прибавляют реактивы по ходу анализа.

Содержание молибдена в анализируемом растворе вычисляют по градуировочной характеристике.

10.2 Щелочное разложение пробы

10.2.1 Сплавление с едким натром и пероксидом натрия

10.2.1.1. Подготовка к анализу руд с низким содержанием диоксида кремния (ниже 15-20 %) и свинца (ниже 2 %)

Две навески массой 0,20-1,00 г тонкоистертой руды (0,074 мм), 2 г едкого натра и 1 г пероксида натрия помещают в железный тигель и перемешивают железной проволокой. Приставшие к проволоке частички счищают шпателем и поверх содержимого тигля насыпают еще 1 г едкого натра. При анализе сульфидных руд для лучшего окисления серы можно взять 2 г пероксида натрия. Анализ выполняют в двух параллельных измерениях.

Тигель ставят на несколько минут на край муфельной печи для удаления влаги из реактивов, затем передвигают в горячую зону ($600-650^{\circ}C$); после расплавления щелочи перемешивают сплав вращательным движением тигля и продолжают нагревание в течение 15-20 минут.

Тигель с затвердевшим, но еще не остывшим сплавом помещают в стакан на 250 $см^3$, в который предварительно наливают 20-25 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Стакан накрывают часовым стеклом. Если нужно, раствор нагревают до полного разложения сплава. Тигель вынимают щипцами и ополаскивают горячей водой. Если раствор окрашен в зеленый или красный цвет марганцовистой или марганцевой кислотой, прибавляют несколько капель 3 %-ного раствора пероксида водорода или спирта и кипятят в течение нескольких минут. Если раствор окрашен медью в зеленоватый цвет, то прибавляют несколько капель формалина и кипятят несколько минут до обесцвечивания раствора. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор фильтруют через фильтр, обработанный содой, отбрасывая первые порции фильтрата.

10.2.1.2 Фотометрическое определение молибдена в рудах с низким содержанием диоксида кремния (ниже 15-20 %) и свинца (ниже 2 %)

Аликвотную часть фильтрата от 5 до 20 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания молибдена) помещают в мерную колбу на 50 $см^3$. Если отобрано меньше 20 $см^3$, то до этого объема доводят раствором «контрольного» опыта (см. п. 9.2.22). Щелочной раствор нейтрализуют серной кислотой 1:1 по фенолфталеину, добавляют избыток 9 $см^3$ серной кислоты 1:1, 2 $см^3$ 2 %-

ного раствора сульфата меди, 6 $см^3$ 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут. Затем прибавляют 3 $см^3$ 20 %-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

Через 10-15 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре или спектрофотометре (λ= 453 нм) в кювете с толщиной слоя 10 или 15 мм по отношению к раствору «контрольного» опыта, который ведут на реактивах параллельно анализу, аналогично тому, как описано в предыдущей схеме анализа (п.10.1.2). Содержание молибдена в растворе вычисляют по *градуировочной характеристике*.

Построение градуировочной характеристики описано в.п. 9.4.

10.2.2 Сплавление со смесью оксида цинка и соды

10.2.2.1 Подготовка к анализу углей, пород с высоким содержанием кремнекислоты и с низким содержанием молибдена

Две навески массой 0,50-1,0 г тонкоистертой пробы (0,074 мм) тщательно смешивают с 3-7 г смеси для спекания. В большой фарфоровый тигель помещают 0,5 г смеси для спекания, затем навеску, смешанную с этой смесью, и сверху снова слой смеси для спекания (0,5 г). Спекают в течение трех часов в муфельной печи при $675-700^{\circ}C$. Остывший спек выщелачивают горячей водой, раствор кипятят, упаривают, если нужно, и переносят вместе с осадком в мерную колбу на 100 $см^3$. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, обработанный содой, в сухой стакан. Анализ выполняют в двух параллельных измерениях.

10.2.2.2 Фотометрическое определение молибдена в углях, породах с высоким содержанием кремнекислоты и с низким содержанием молибдена

Аликвотную часть фильтрата от 5 до 20 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания молибдена) помещают в мерную колбу на 50 $см^3$. Если отобрано меньше 20 $см^3$, доливают до этого объема раствором «контрольного» опыта.

Содовый раствор нейтрализуют серной кислотой 1:1 по фенолфталеину, добавляют избыток 9 $см^3$ серной кислоты 1:1, 2 $см^3$ 2 %-ного раствора сульфата меда, 6 $см^3$ 10 %-ного раствора тиомочевины, перемешивая после прибавления каждого реактива, и дают постоять в течение 5 минут.

Затем прибавляют 3 $см^3$ 20 %-ного раствора роданистого калия, перемешивают, доливают дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают.

Через 10-15 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре или спектрофотометре (λ=453 им) в кювете с толщиной слоя 10 или 15 мм по отношению к раствору «контрольного» опыта.

Параллельно анализу ведут «контрольный» опыт на реактивах аналогично тому, как это описано в п.10.1.4.

Содержание молибдена в растворе вычисляют по градуировочной характеристике.

Построение градуировочнй характерисики описано в п.9.4.

Примечание:

В рабочих журналах регистрируются величина навески, объем аликвотной части, общий объем анализируемого раствора, величина оптической плотности в градуировочном растворе и соответствующее содержание молибдена в градуирововчном растворе, величина оптической плотности в анализируемом растворе и содержание молибдена, найденное по градуировочной характеристике

11 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа при определении содержания молибдена проводят следующим образом.

11.1 Массовую долю молибдена в пробе (С) рассчитывают по формуле 1:

$$C = \frac{A \cdot Б}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 , \qquad (1)$$

где C - массовая доля молибдена в исследуемом материале, %

A - содержание молибдена, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$Б$ - общий объем анализируемого раствора, см^3;

B - объем аликвотной части, взятой для определения, см^3;

H - навеска, г.

Если массовую долю молибдена необходимо пересчитать на абсолютно сухое вещество, полученный результат (массовая доля, %) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где a – содержание гигроскопической влаги (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105°С.

Примечание:

Обработку результатов промежуточных измерений регистрируют и оформляют в электронном виде или на бумажном носителе.

11.2 За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

11.3 Расхождения между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должны превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты анализа считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 3. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений молибдена, массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, массовая доля, %
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,42 С	0,83 С
Св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,33 С	0,66 С
Св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,26 С	0,53 С
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,21 С	0,42 С
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,15 С	0,31 С
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,11 С	0,22 С
Св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,08 С	0,15 С

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где X – результат определения молибдена, массовая доля, %,

Δ – показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

Оперативный контроль исполнителем процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Приемочный контроль партии рабочих проб выполняется в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Для обеспечения достоверности анализа должен выполнятся внутрилабораторный контроль правильности в соответствии с ОСТ 41- 08-265-04.

Для контроля систематических расхождений должен выполняться внешний лабораторный контроль по ОСТ 41-08-265-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайчикова Л.Б. Применение тиомочевины при колориметрическом определении молибдена. Зав. лаб. 15.9.1025, 1949.

2. Набиванец Б.И. К вопросу о колориметрическом определении молибдена. Украинский химический журнал 24.6.635, 1958.

3. Файнберг С.Б., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, М., 1963, стр.386, 390.

4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957. стр.331, 336, 420.

5. Бабко А.К., Пилипенко А.Г. Колориметрический анализ. Госхимиздат, М.-Л., 1951, стр. 176.

6. Блок Н.И. Качественной химический анализ. Госхимиздат, М.-Л., 1952, стр.294.

7. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. Госгеолтехиздат, М., 1958, стр.109.

8. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд-во "Мир", 1968.

gost.e-ecolog.ru