МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 13 – Х

МОЛИБДЕН

М О С К В А - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № I3-Х

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 13-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № 3 от 10.У.1965 г.)

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С.Пахомова
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 13-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 3 от 10 . У.1965 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1/УI-65 г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА[х/]

Сущность метода

Метод колориметрического определения молибдена в рудах[4] основан на образовании в кислом растворе окрашенного в буровато-красный цвет комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданидом. В качестве восстановителя шестивалентного молибдена применяется двухлористое олово.

Чтобы не допустить образования комплексных соединений молибдена низшей валентности, окраска которых менее интенсивна, чем окраска роданида пятивалентного молибдена, в раствор вводят трехвалентное железо.

В результате реакции между двухвалентным оловом и трехвалентным железом в растворе образуются ионы четырехвалентного олова, понижающие восстановительную способность хлористого олова[I].

Молибден восстанавливают в сернокислой среде, наиболее благоприятной для образования роданидного комплекса молибдена. Интенсивность окраски зависит от кислотности раствора, концентрации роданида и продолжительности выстаивания раствора. Имеет значение также порядок прибавления реактивов: к кислому раствору сначала прибавляют роданид, затем соль окисного железа и, наконец, двухлористое олово. Если сначала прибавить восстановитель, а затем роданид, может образоваться молибденовая синь, медленно переходящая в роданистый молибден.

Роданистый комплекс молибдена растворяется в ряде органических растворителей (серный эфир, бутиловый спирт и др),

---

х/Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965 г.

поэтому представляется возможным заканчивать определение сравнением окраски испытуемого и эталонного растворов как в водном слое, так и после извлечения окрашенного соединения органическими растворителями. Это дает возможность повысить чувствительность метода в несколько раз [4,6].

Определению молибдена роданидным методом мешают вольфрам, медь, свинец, хром, ванадий, мышьяк, рений.

Вольфрам У в условиях определения молибдена образует комплексный роданид, слабо окрашенный в зеленовато-желтый цвет. Допускается присутствие трехокиси вольфрама от 0,5 до I мг (в зависимости от содержания молибдена) в 50 мл раствора. При большем содержании вольфрам предварительно связывают в бесцветный комплекс с винной или лимонной кислотой[7].

При щелочном разложении руды медь частично переходит в раствор в виде куприта, образуя в дальнейшем муть или осадок труднофильтруемого роданида меди[I]. Поэтому медь выделяют в осадок в виде закиси кипячением щелочного раствора с солью гидроксиламина или с формалином. При высоком содержании меди применяют кислотное разложение материала с последующим осаждением меди раствором едкой щелочи[7].

Свинец при щелочном сплавлении в присутствии перекиси натрия образует плюмбат, который при подкислении разлагается с выделением в осадок плохо фильтрующейся двуокиси свинца. В этом случае в раствор после подкисления прибавляют I-2 капли раствора двухлористого олова; образующийся при этом осадок сульфата свинца легко отфильтровывается[7].

Влияния небольших (не более 10-20-кратного по отношению к содержанию молибдена) количеств хрома и ванадия можно избежать, извлекая окрашенный комплекс органическими растворителями или добавляя хром и ванадий к эталонному раствору [2,4].

Мышьяк, восстанавливаясь при действии двухлористого олова до элементарного состояния, сообщает раствору дополнительную окраску[I]. Его удаляют в виде летучего бромида мышьяка У, упаривая раствор с бромистоводородной и серной кислотами[7].

Рений У образует с роданидом комплекс, окрашенный в желтый или красный цвет (в зависимости от содержания

рения), что мешает определению молибдена[2]. Однако практического значения это не имеет, так как рений присутствует обычно в количествах, незначительных по сравнению с содержанием молибдена. Для разложения пробы обычно применяют сплавление со щелочью. [redacted]. Материалы с большим содержанием кремния, меди, свинца или хрома и низким содержанием молибдена целесообразнее разлагать, обрабатывая пробу кислотами.

Определение заканчивают визуально, сравнивая окраски роданидного комплекса молибдена в водной среде[2,5] и эталонных растворов.

Кроме определения общего содержания молибдена, в предлагаемой инструкции дано также определение окисленного молибдена.

Метод применим для определения молибдена в минеральном сырье при содержании его от тысячных долей до 1%.

Допустимые расхождения[3]

Содержание молибдена, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,25 - 1,0	13 - 5
0,1 - 0,25	20 - 13
0,02 - 0,1	35 - 20
0,005- 0,02	50 - 35

Реактивы и материалы

1. Кислота серная, разбавленная 1:1.
2. Кислота соляная, d 1,19[x/].
3. Кислота винная или калий-натрий виннокислый, 25%-ный раствор.
4. Натр едкий, твердый; 10%-ный раствор и 2%-ный раствор, профильтрованный.
5. Аммоний или калий роданистый, 25%-ный раствор.
6. Гидроксиламин солянокислый кристаллический или формалин.

---

x/ d - относительная плотность.

7. Калий бромистый.

8. Квасцы железо-аммонийные, 1%-ный раствор.

9. Олово двухлористое, 10%-ный раствор. 10 г кристаллического двухлористого олова растворяют при нагревании в 10 мл соляной кислоты d 1,19, разбавляют водой до 100 мл и прибавляют несколько кусочков металлического олова.

10%-ный раствор двухлористого олова можно также приготовить из металлического олова: 5,26 г металлического олова растворяют при нагревании в 20 мл соляной кислоты d 1,19, доливают водой до объема 100 мл и прибавляют несколько кусочков металлического олова.

10. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль).

11. Перекись натрия.

12. Царская водка (смесь 3 частей соляной кислоты d 1,19 и 1 части азотной кислоты d 1,40).

13. Стандартный раствор молибдена (запасной раствор). Навеску 1,84 г молибденовокислого аммония растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

Рабочий раствор. 100 мл запасного раствора переносят в мерную колбу на 1 л и доливают до метки водой. 1 мл раствора содержит 0,1 мг молибдена.

Титр раствора проверяют весовым путем. Отбирают пипеткой из запасного раствора две аликвотные части по 50 мл, разбавляют водой приблизительно до 150-200 мл, подкисляют соляной кислотой 1:1 до слабокислой реакции по метиловому оранжевому, добавляют 20 мл 50%-ного раствора уксуснокислого аммония, подкисляют 70%-ной[x] уксусной кислотой (5мл), раствор нагревают до кипения и приливают из бюретки медленно, по каплям, 4%-ный раствор уксуснокислого свинца[xx] до прекращения образования осадка. Чтобы убедиться в полноте осаждения молибдена, каплю прозрачного (над осадком) анализируемого раствора смешивают на белой фарфоровой пластинке с каплей 0,5%-ного раствора таннина. Если при этом появляется коричневато-красное окрашивание, что указывает на

x/ Ледяную уксусную кислоту разбавляют водой в отношении 2:1.

xx/ 40 г уксуснокислого свинца растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 10 мл 70%-ной уксусной кислоты и доливают водой до 1 л.

присутствие в растворе молибдена, прибавление (по каплям) уксуснокислого свинца продолжают до отрицательной реакции с таннином. После этого прибавляют еще избыток 2-3 мл раствора ацетата свинца и 5-I0 мл уксусной кислоты. Кипятят I5-30 мин. до осаждения молибдата свинца в виде кристаллического осадка. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают 2-3 раза декантацией, затем на фильтре горячим 2-3%-ным раствором уксуснокислого аммония до отрицательной реакции на свинец (проба с раствором хромовокислого натрия).

Осадок с фильтром озоляют во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают на горелке при температуре темно-красного каления до постоянного веса.

Содержание молибдена в I мл запасного стандартного раствора (T_{Mo}) вычисляют по формуле:

$$T_{Mo} = \frac{A \cdot 0{,}2613 \cdot 10^3}{Б} \text{ мг},$$

где: А – вес молибдата свинца, г;

Б – объем запасного стандартного раствора, взятого для установки титра, мл;

0,2613– коэффициент пересчета молибдата свинца на молибден.

Приготовление шкалы эталонных растворов. Сплавляют I0 г едкого натра в железном тигле. Плав выщелачивают в стакане емкостью 400 мл, дают осадку отстояться, раствор осторожно сливают в коническую колбу, прибавляют 2-3 мл пергидроля и кипятят I0 мин. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают водой до метки. На этом растворе готовят шкалу эталонных растворов.

В цилиндры для колориметрирования отбирают по 20 мл щелочного раствора и при содержании в пробе сотых долей процента молибдена добавляют 0,I; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 0,1 мг молибдена в I мл (0,0I; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08 мг молибдена). При содержании в пробе десятых долей процента молибдена добавляют 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,2; I,4 мл рабочего стандартного раствора (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,I0; 0,I2; 0,I4 мг молибдена). Как уже было сказано, при большом содержании в пробе вольфрама в

каждый эталон приливают 2,5 мл раствора калия-натрия виннокислого или винной кислоты.

Растворы осторожно нейтрализуют серной кислотой I:I по лакмусу и добавляют избыток ее 5 мл. К растворам, охлажденным до комнатной температуры (I6-20°С) и доведенным водой до объема 35 мл, прибавляют все реактивы в том же порядке, что и к испытуемому раствору, соблюдая все условия, указанные выше. Затем доливают водой до 50 мл и перемешивают. При кислотном разложении пробы пользуются шкалой, приготовленной на 2%-ном растворе едкого натра.

Аппаратура

Цилиндры для колориметрирования из бесцветного стекла высотой 25-30 см, диаметром 3 см.

Ход анализа

I. Определение общего содержания молибдена

А. Ход анализа при щелочном разложении пробы

Навеску тонко истертой руды 0,5-Iг(в зависимости от предполагаемого содержания молибдена)[x/] помещают в железный тигель, засыпают сверху едким натром (3 г) и перекисью натрия (I г) и нагревают на плитке или в муфеле до полного обезвоживания и расплавления щелочи[xx/]. Горячий тигель переносят в пламя паяльной горелки и сплавляют в течение 4-5 мин. Теплый тигель помещают в стакан емкостью 400 мл, покрывают стакан часовым стеклом и наполняют тигель теплой водой.

После полного растворения плава (можно оставить до следующего дня) смывают стекло и, приподняв тигель стеклянной палочкой, тщательно обмывают его теплой водой, доводя объем жидкости в стакане до I00-I20 мл. К раствору добавляют I-2 мл пергидроля, накрывают стакан стеклом и кипятят I0 минут. Если раствор окрашен соединениями двухвалентной

х/ При значительных содержаниях молибдена (около I%)следует брать навеску 0,05-0,I г.

хх/ При анализе сульфидных руд может иметь место неполное сгорание серы при сплавлении и в дальнейшем выделение ее в виде мути при выщелачивании плава водой. Чтобы избежать этого, навеску, смешанную с 0,5 г нитрата аммония, предварительно обжигают в фарфоровом тигле при 400-450°С.

меди, то прибавляют несколько капель формалина или несколько кристаллов гидроксиламина и кипятят несколько минут до обесцвечивания раствора. Смывают стекло, упаривают, если нужно, раствор и вместе с осадком переносят в мерную колбу на 200 мл. Охлажденный раствор доливают водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр, обработанный содой[x], в сухой стакан и первые порции фильтрата отбрасывают (из-за желтой окраски, возникающей при прохождении щелочного раствора через бумажный фильтр). Часть фильтрата можно использовать для ориентировочного определения молибдена. Для этого отмеривают мерным цилиндром 10 мл фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 150-200 мл, добавляют 25 мл воды, нейтрализуют серной кислотой 1:1 по лакмусу, добавляют избыток ее 10 мл, 5 мл раствора родачистого аммония, 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов, 3 мл раствора двухлористого олова, тщательно перемешивают и доливают водой до 100 мл. Эта ориентировочная проба показывает, какие следует брать аликвотные части испытуемого раствора, чтобы их окраска не оказалась интенсивнее окраски приготовленной шкалы.

В цилиндр для колориметрирования отбирают пипеткой 20 мл испытуемого раствора. Если аликвотная часть меньше, то ее объем доводят до 20 мл 2%-ным раствором едкого натра.

Щелочной раствор[xx] осторожно нейтрализуют серной кислотой 1:1 по лакмусу и добавляют избыток ее 5 мл. Раствор охлаждают до комнатной температуры (16-20°С) и доливают водой до объема около 35 мл.

При большом содержании кремния в исследуемом материале при подкислении щелочного раствора может выделиться гель кремневой кислоты. В таком случае после нейтрализации и добавления избытка серной кислоты раствор упаривают в чашке или в стакане до появления густых паров серного ангидрида, охлаждают, прибавляют 10 мл воды, кипятят несколько минут, оставляют на 1-2 часа при комнатной температуре, фильтруют с добавлением фильтробумажной массы и промывают фильтр с

---

x/ Фильтры обрабатывают трехкратно 5%-ным горячим раствором соды, каждый раз промывая водой, и высушивают.

xx/ При содержании в анализируемом материале вольфрама больше 1,5% перед нейтрализацией раствора серной кислотой добавляют 2,5 мл раствора калия-натрия виннокислого или винной кислоты и анализ продолжают как обычно. Шкалу готовят также с добавлением 2,5 мл этого раствора в каждый цилиндр.

осадком горячей водой. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в цилиндр для колориметрирования и доводят водой до ~ 35 мл.

К раствору в цилиндре прибавляют 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого аммония или калия, 0,5 мл 1%-ного раствора аммонийных квасцов и 4 мл 10%-ного раствора двухлористого олова (если раствор свежеприготовленный, достаточно 2,5-3 мл). После прибавления каждого реактива раствор взбалтывают, что особенно важно после добавления раствора двухлористого олова. Раствор доливают водой до 50 мл (по метке на цилиндре) и перемешивают. Через 15 мин. сравнивают окраску раствора с окраской эталонных растворов шкалы, приготовляемых одновременно с испытуемым раствором. Колориметрирование должно быть закончено в течение 1,5 часов с момента получения окрасок.

Б. Ход анализа при кислотном разложении пробы[7]

Навеску 0,5-1 г помещают в смоченный водой стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл царской водки и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 5 мл соляной кислоты d 1,19, добавляют 5 мл серной кислоты 1:1, 0,5 г бромистого калия (для удаления мышьяка) и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Смывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание. По охлаждении приливают 15-20 мл воды, смывая ею стенки стакана, накрывают часовым стеклом и кипятят раствор несколько минут для растворения солей. Для отделения железа, хрома, висмута и меди горячий раствор нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра и прибавляют 5 мл его избытка. Накрывают стакан часовым стеклом и кипятят 2-3 мин., затем оставляют в теплом месте на 1-2 часа. Охлажденный раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают водой до метки, перемешивают и оставляют до следующего дня.
Часть прозрачного раствора осторожно сливают в сухой стакан, отбирают пипеткой 20 мл, переносят в цилиндр для колориметрирования и далее продолжают, как описано в ходе анализа при щелочном разложении руды.

2. Определение окисленного молибдена

Для определения окисленного молибдена пробу обрабатывают разбавленной соляной кислотой. При этом природный сульфид молибдена (молибденит) не подвергается изменению, а соединения окисленного молибдена переходят в раствор.

Дополнительные реактивы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:8.

2. Кали едкое, 15%-ный раствор и 0,5-1%-ный раствор для промывания (15%-ный раствор разбавляют водой в отношении 1:20).

Ход анализа

Навеску 0,5-1,0 г (в зависимости от содержания окисленного молибдена) обрабатывают при кипячении 5%-ной (по весу) соляной кислотой (50 мл) в течение 30-35 мин., отфильтровывают в стакан емкостью 250-300 мл и промывают остаток горячей водой. К фильтрату прибавляют 5 мл серной кислоты 1:1, выпаривают до появления густых паров серного ангидрида и продолжают выпаривание еще 5 мин. К остатку в стакане прибавляют 50-75 мл воды, кипятят для растворения солей, нейтрализуют 15%-ным раствором едкого кали по лакмусу до щелочной реакции, прибавляют избыток его приблизительно 15 мл (чтобы получился 2%-ный раствор щелочи) и несколько капель перекиси водорода, кипятят для коагуляции осадка, охлаждают, переносят в мерную колбу на 250 мл, разбавляют водой до метки и дают отстояться.

Если образуется большой осадок гидратов, его отфильтровывают и промывают горячим 0,5-1%-ным раствором едкого кали. Фильтрат после охлаждения переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки.

В аликвотной части полученного щелочного раствора определяют молибден колориметрическим методом, как описано выше (пользуются шкалой, приготовленной на 2%-ном растворе едкого натра).

3. Определение сульфидного молибдена

Содержание молибдена, находящегося в пробе в виде молибденита, вычисляют по разности, вычитая из содержания

общего молибдена содержание окисленного молибдена.

Вычисление результатов анализа.

Содержание молибдена в исследуемом материале определяют по формуле:

$$\% \text{ Mo} = \frac{A \cdot 50}{B \cdot H \cdot 10^3} \cdot 100,$$

где: A - количество молибдена, найденное по шкале эталонных растворов, мг;

50 - общий объем испытуемого раствора, мл;

B - объем аликвотной части испытуемого раствора, мл;

H - навеска, г.

Литература

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1951, стр.188.

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

3. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.

4. Лисицин В.И. Методы количественного определения молибдена в рудах. Методические указания по сокращенным анализам. М., Госгеолиздат, 1950, стр.68.

5. Методы химического анализа минерального сырья. Вып.1, ВИМС, М., Госгеолтехиздат, 1955, стр.40.

6. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1958, стр. 377.

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

Сдано в печать 3.I.66г.
Подписано к печати I5.II.66г.
Заказ I4. Уч.-изд.л.0,64. Л8II45.
Тираж 900.

Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск;для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru