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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 11-Х

МОЛИБДЕН

gost.e-ecolog.ru

МОСКВА - 1965 г.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № II - X

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ МОЛИБДЕНА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ВОЛНЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от I8.У.64г. инструкция № II - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для ососо точного анализа геохимических проб/У кат./.

(Протокол № 3 от I0.У.65 г.)

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

Инструкция № II - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 3 от I0.У.65 года) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/Х-65г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ МОЛИБДЕНА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ВОЛНЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ[х/]

Сущность метода

В методе, предложенном В.А.Хализовой, Л.П.Волковой и Е.П.Смирновой[4], полярографическое определение молибдена основано на способности аниона молибденовой кислоты в кислых растворах ступенчато восстанавливаться на капельном ртутном электроде.

Для количественного полярографического определения низких содержаний молибдена используют реакцию его восстановления:

$$Mo\ У + e = Mo\ IУ$$

Полярографический ток этой реакции увеличивают за счет каталитического действия хлорной кислоты, которая в определенных условиях химически окисляет образующиеся у поверхности электрода ионы молибдена IУ: $8Mo\ IУ + ClO_4^- + 8H^+ = 8Mo\ У + Cl^- + 4H_2O$, при этом ионы молибдена IУ вновь восстанавливаются на ртутном электроде[2]. Таким образом, каталитическое действие хлорной кислоты заключается в том, что каждый ион молибдата участвует несколько раз в электрохимическом процессе и этим увеличивает количество электронов, участвующих в процессе.

Содержания молибдена (в интервале от 0,2 до 2,0 мкг/мл)

х/Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I965г.

определяют по каталитической волне в растворе, 1М по хлорной кислоте или по хлорату натрия и 0,75М по серной кислоте.

На рисунке показана волна восстановления молибдена в хлорнокислой среде.

Полярографическому определению молибдена мешают железо, медь, индий, ванадий У и многие другие элементы. Поэтому перед полярографическим определением молибден должен быть освобожден почти от всех сопутствующих ему элементов. Для этого весьма эффективно применение ионного обмена [3,4].

В слабокислых растворах, содержащих лимонную кислоту, молибден образует прочный отрицательно заряженный комплекс, не задерживающийся на катионите, в то время как ионы остальных металлов (катионы) либо совсем не связываются с лимонной кислотой, либо образуют настолько слабые комплексы, что они количественно задерживаются на катионите.

Анион ванадия У при нагревании с лимонной кислотой восстанавливается до катиона ванадила, который тоже задерживается на катионите. Исключением является только вольфрам, поэтому его присутствие ограничивает применимость полярографического метода.

В лимоннокислом растворе, пропущенном через катионит для освобождения от сопутствующих элементов, разрушают лимонную кислоту и затем переводят молибден в содержащий хлорат-ионы фон.

Для разложения пробу обрабатывают соляной, азотной и серной кислотами. Следует избегать применения плавиковой кислоты, нагревание с которой способствует улетучиванию молибдена. При кислотном разложении пробы часть присутствующего вольфрама в форме трехокиси переходит вместе с кремнекислотой в нерастворимый остаток.

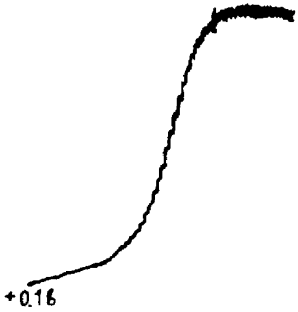

Рис. Полярографическая волна молибдена
в сульфатно-хлоритном растворе. Концентрация 2мкг/мл.

Метод рекомендуется для определения молибдена в горных породах разнообразного состава при содержании молибдена от 0,0002 до 0,1%.

Примечания: I. При анализе, особенно при приготовлении инертного электролита (полярографического фона), необходимо строго следить за тем, чтобы растворы не были загрязнены следами меди, которая, восстанавливаясь несколько раньше молибдена, может сильно исказить полярограмму молибдена. Проведение глухого опыта обязательно.

2. Получение надежных результатов по этому методу требует известного опыта от аналитика, поэтому перед определением рекомендуется предварительно выполнить несколько анализов материала с известным содержанием молибдена.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание Mo, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
0,25 - I,0	I3 - I5
0,I0 - 0,25	20 - I3
0,02 - 0,I0	35 - 20
0,005 - 0,02	50 - 35

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x/].

2. Кислота серная, d I,84 и разбавленная I:5 и I:300.

x/ d - относительная плотность

3. Кислота соляная, d I,I9.

4. Кислота лимонная, кристаллическая.

5. Сульфит натрия, кристаллический.

6. Сульфатно-хлоратный фон, раствор IM по хлорату натрия и 0,75M по серной кислоте. I70-I80 мл хлорной кислоты d I,50 наливают в стакан емкостью I л. Стакан помещают в кристаллизатор с холодной водой и добавляют небольшими порциями (по 5-I0 мл) I30-I40 мл 25%-ного раствора аммиака, непрерывно помешивая раствор стеклянной палочкой. Из раствора выкристаллизовывается соль - хлорат аммония, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера, один раз промывают 25%-ным раствором аммиака (30-40 мл), переносят на фильтровальную бумагу и высушивают на воздухе. Отвешивают I20 г сухой соли, помещают в стакан емкостью I л, добавляют 200 мл 5M раствора едкого натра осторожно нагревают до кипения и кипятят до полного удаления аммиака (поднесенная к поверхности раствора смоченная в воде красная лакмусовая бумажка не должна синеть). Раствор охлаждают, переносят в мерный цилиндр на I л, добавляют 75 мл серной кислоты 5:4, доливают водой до метки и перемешивают.

7. Типовой раствор молибденовокислого аммония, содержащий 0,0I мг молибдена в I мл. Навеску 0,I840 г перекристаллизованного молибденовокислого аммония растворяют в небольшом объеме воды, переносят в мерную колбу на I л, доливают до метки водой и перемешивают. В I мл полученного раствора содержится 0,I мг молибдена. Отбирают I00 мл этого раствора, переносят в мерную колбу на I л, доливают водой до метки и перемешивают.

8. Катионит КУ-2. Катионит КУ-2 (размер зерен 0,3-0,8 мм) в количестве 8-10 г заливают водой и оставляют для набухания на 30 минут. Затем переносят катионит в стеклянную колонку диаметром 10-15 мм или в бюретку емкостью 50 мл. Для переведения катионита в водородную форму и удаления минеральных примесей (главным образом железа) катионит в колонке промывают соляной кислотой 1:4 до отрицательной реакции на железо с роданистым аммонием (25%-ный раствор). От избытка соляной кислоты катионит отмывают водой (100-150 мл).

Ход анализа

Навеску пробы 1-2 г помещают в предварительно смоченный водой стакан емкостью 200 мл, добавляют 25-30 мл соляной кислоты d 1,19 и нагревают раствор. В закипевший раствор приливают 10 мл азотной кислоты d 1,40 и упаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 мл серной кислоты 1:5 и снова упаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Сухой остаток заливают серной кислотой 1:800 (15 мл) и нагревают до кипения. В горячий раствор вносят 1 г лимонной кислоты, охлаждают и переносят раствор в мерную колбу на 50 мл. Если анализируемый материал содержит более десятых долей процента ванадия или хрома, к раствору перед внесением лимонной кислоты добавляют 0,2 г сульфита натрия. Раствор в колбе доливают до метки водой и фильтруют через воронку с бумажным фильтром (с белой лентой) непосредственно в колонку с катионитом КУ-2. Скорость пропускания раствора через колонку 1 мл/мин. Первые порции фильтрата, прошедшего через колонку, отбрасывают, последующие собирают в сухой

стакан. Отбирают аликвотную часть 20 мл и упаривают до объема 3–5 мл. Лимонную кислоту, мешающую полярографическому определению молибдена, сжигают смесью серной и азотной кислот: для этого к раствору приливают 3 мл серной кислоты d I,84, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до выделения густых паров серной кислоты. Затем осторожно, не снимая стекла, добавляют по каплям азотную кислоту d I,40 до просветления раствора. Упаривают раствор до минимального объема. Если раствор окрашен в бурый цвет, добавляют еще несколько капель азотной кислоты и затем упаривают раствор досуха. Сухой остаток должен быть белым. Его смачивают сульфатно-хлоратным фоном и количественно переносят в цилиндр емкостью 5–I0 мл. Часть раствора наливают в электролизер, продувают водород в течение I5 минут и полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,0 до 0,9 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме, а не по методу двух отсчетов.

Содержание молибдена находят по градуировочному графику, построенному при полярографировании серии эталонных растворов с заданной концентрацией молибдена.

Для приготовления серии эталонных растворов в 6 стаканов емкостью по 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего 0,0I мг молибдена в I мл, упаривают растворы на водяной бане, прибавляют по I00 мл сульфатно-хлоратного фона и оставляют до достижения комнатной температуры.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание молибдена в эталоне	
		мг/мл	% (при пересчете на навеску 1,000 г)
1.	0,00	0,000	0,0000
2.	0,25	0,0025	0,00025
3.	0,50	0,005	0,0005
4.	1,00	0,010	0,0010
5.	1,50	0,015	0,0015
6.	2,00	0,020	0,0020

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Вычисление результатов анализа

Содержание молибдена вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Mo} = \frac{X \cdot У}{Н \cdot 1000} \cdot 100 = \frac{X \cdot У}{10 \cdot Н},$$

где X – найденная по калибровочному графику искомая концентрация молибдена, мг/мл;

У – объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы), мл;

Н – навеска проб, г.

Литература

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

2. Синякова С.И., Глинкина М.И. Полярографическое определение микрограммовых количеств молибдена по каталитическому току. Методы определения и анализ редких элементов. Изд.АН СССР, 1961.

3. Хализова В.А., Шмакова Н.В., Смирнова Е.П. Полярографическое определение больших количеств молибдена в минеральном сырье. Методы определения и анализ редких элементов. Изд.АН СССР, 1961.

4. Хализова В.А., Волкова Л.П., Смирнова Е.П. Метод определения малых количеств молибдена. Минеральное сырье. Вып.I, ВИМС, 1960.

Сдано в печать 16/XI-65г. Подписано к печати 12/XI-65г.
Заказ 197 Уч.изд.л.0,5 М08787 Тираж 500

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 I 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.

gost.e-ecolog.ru