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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 10-Х

МОЛИБДЕН

М О С К В А - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 10-Х

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА КАТИОНИТЕ КУ-2

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(В И М С)

Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от I8.У.64г. инструкция № IO-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № 3 от IO.У.65 г.)

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

Инструкция № 10-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.65 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1/Х-65г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА КАТИОНИТЕ КУ-2[x/]

Сущность метода

В методе, предложенном В.А.Хализовой, Н.В.Шмаковой и [illegible] Смирновой[2], полярографическое определение молибдена основано на способности аниона молибденовой кислоты в зависимости от состава раствора ступенчато восстанавливаться на капельном ртутном электроде. В растворе, содержащем серную и лимонную кислоты, молибдат-ион дает две хорошо выраженные полярографические волны, соответствующие двум ступеням восстановления.

Мо УI + е = Мо У; $ППВ_I$ = -0,20в (НКЭ)

Мо У + 2е = Мо Ш; $ППВ_2$ = -0,45 в (НКЭ)

Для количественного полярографического определения молибдена обычно пользуются второй волной восстановления, диффузионный ток которой вдвое больше тока первой волны. Кроме того, параметры второй волны восстановления молибдена в меньшей степени зависят от состава раствора. Чувствительность определения молибдена этим методом составляет около 2 мкг/мл Мо[3].

На рисунке показана волна восстановления молибдена в лимоннокислой среде.

---

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

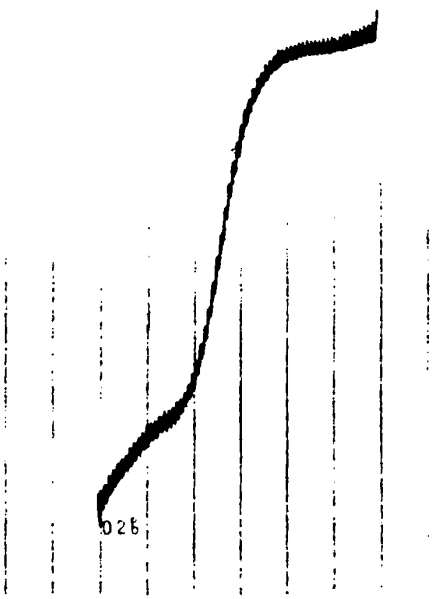

Рис. Полярографическая волна молибдена в лимоннокислой среде. Концентрация IO мкг/мл.

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 в минеральном сырье элементов. Для этого весьма эффективно применение ионного обмена[2,3].

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.

Ускоренным полярографическим методом[3] молибден определяют в сульфатно-лимоннокислой среде непосредственно после пропускания раствора через колонку с катионитом и удаления растворенного кислорода воздуха продуванием через раствор инертного газа (H_2,N_2) или углекислоты.

Если в анализируемом материале содержится много вольфрама (целые проценты), результат определения молибдена может оказаться заниженным. О присутствии мешающих количеств вольфрама можно судить по искаженной форме верхней площадки второй волны восстановления молибдена.

Пробу разлагают, обрабатывая ее соляной, азотной и сер-

ной кислотами. Следует избегать применения плавиковой кислоты, нагревание с которой способствует улетучиванию молибдена. При кислотном разложении часть присутствующего вольфрама в форме трехокиси переходит вместе с кремнекислотой в нерастворимый остаток.

Метод рекомендуется для определения молибдена в блеклых и полиметаллических рудах, а также в горных породах, содержащих молибден в кислотнорастворимой форме, при содержании: молибдена от 0,0I до 5%, вольфрама - менее I%.

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, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная d I,I9.

4. Кислота лимонная, кристаллическая.

5. Катионит КУ-2 (размер зерен 0,3-0,8 мм). Катионит (8-I0г) после набухания в воде в течение 30 мин. переносят в стеклянную колонку диаметром I0-I5 мм или в бюретку емкостью 50 мл. Для переведения катионита в водородную форму и удаления минеральных примесей (главным образом железа) катионит в колон-

6. [x/] d - относительная плотность.

ке промывают соляной кислотой I:4 до отрицательной реакции на железо с роданистым аммонием (25%-ный раствор). Он избытка соляной кислоты катионит отмывают водой (I00-I50 мл).

6. Типовой раствор молибденовокислого аммония, содержащий I мг молибдена в I мл. Навеску I,8400 перекристаллизованного молибденовокислого аммония растворяют в небольшом объеме воды, переносят в мерную колбу на I л,доливают до метки водой и перемешивают.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,I-I,0 г помещают в жаростойкий стакан емкостью 200 мл, добавляют (под стеклом) 20-30 мл соляной кислоты d I,I9 и нагревают на песчаной бане. К закипевшему раствору добавляют 5-I0 мл азотной кислоты d I,40мл и упаривают раствор до влажных солей, затем добавляют 8-I0 мл серной кислоты I:I и снова упаривают до прекращения выделения паров серной кислоты.

К сухому остатку добавляют 2-3 капли серной кислоты I:I, стекло и стенки стакана смывают водой (I0-I5 мл) и нагревают раствор до кипения. В горячий раствор добавляют I г кристаллической лимонной кислоты, нагревают до кипения и кипятят не более I-2 минут.

Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки водой и хорошо перемешивают.

Приготовленный лимоннокислый раствор фильтруют через воронку с сухим бумажным фильтром (с белой лентой)непосредственно

в колонку с катионитом[x/]. Первую порцию фильтрата (25-30 мл) отбрасывают, следующие собирают в сухой стакан. Часть раствора из стакана переносят в электролизер. Для удаления кислорода через раствор пропускают углекислый газ или водород в течение 3-5 минут и затем полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от -0,25 до -0,75 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по методу двух отсчетов или лучше по вычерченной полярограмме.

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

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 жаростойких стаканов емкостью по 100 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего I мг молибдена в I мл, приливают около 5 мл серной кислоты I:I и упаривают на плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. К охлажденным остаткам добавляют по 2-3 капли серной кислоты I:I, смывают стенки стаканов водой (10-15 мл) и нагревают растворы до кипения. В горячие растворы вносят по I г кристаллической лимонной кислоты, вновь нагревают до кипения, охлаждают, количественно переносят в мерные колбы на 50 мл, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

---

x/ Одна колонка может быть использована для анализа нескольких проб, так как при пропускании раствора насыщается только небольшая часть катионита. Перед пропусканием каждого нового раствора колонку отмывают от предыдущего раствора водой (75-100 мл). Число растворов, которые могут быть пропущены через колонку без регенерации катионита, зависит от величины навески анализируемого материала: при навеске I г колонку можно использовать 2-3 раза, при 0,2 г - 10-17 раз. Насыщение катионита можно определить визуально: отработанный верхний слой темнеет от поглощения окрашенных ионов (железо, медь и др.).

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание молибдена в эталон	
		мг/мл	% (при пересчет навеску I,000 г
I.	0,00	0,000	0,000
2.	0,25	0,005	0,025
3.	0,50	0,0I0	0,050
4.	I,00	0,020	0,I00
5.	2,50	0,050	0,250
6.	5,00	0,I00	0,500
7.	I0,00	0,200	I,000

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

Вычисление результатов анализа

Содержание молибдена вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Mo} = \frac{X \cdot У}{H \cdot I000} \cdot I00 = \frac{X \cdot У}{I0 \cdot H},$$

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

У - объем раствора, подготовленного к полярографир (объем мерной колбы), мл;

Н - навеска, г.

Литература

I. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", I962.

2. Хализова В.А., Шмакова Н.В., Смирнова Е.П. Спектрографическое определение больших количеств молибдена в минеральном сырье. Методы определения и анализ редких элементов. Изд.АН СССР, I96I.

3. Хализова В.А., Волкова Л.П., Смирнова Е.П. Методы определения малых количеств молибдена. Минеральное сырье. Вып.I, ВИМС, I960.

Сдано в печать I6/XI-65г. Подписано к печати I2/XI-65г.
Заказ I96 Уч.изд.л.0,4 АI06786 Тираж 800
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