ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ФЕРРОМОЛИБДЕН

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

ГОСТ 13151.1—89
(СТ СЭВ 1229—88)

Издание официальное

3 коп. БЗ 2—89/167

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15.28—198:546.77.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОМОЛИБДЕН

Метод определения молибдена

Ferromolybdenum. Method for the determination of molybdenum

ГОСТ 13151.1—89

(СТ СЭВ 1229—88)

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.01.1990 до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический метод определения молибдена в ферромолибдене (при массовой доле молибдена от 45 до 80%).

Метод основан на осаждении молибдена в уксуснокислом растворе в виде молибденовокислого свинца после предварительного отделения железа и других мешающих компонентов гидроокисью натрия.

В осадке молибденовокислого свинца устанавливают массовую долю соосажденного вольфрамовокислого свинца и вносят соответствующую поправку.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 27349.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 26201.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1 и 1:20.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 2:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и разбавленная 5:95.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1989

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 и растворы с массовой концентрацией 200 и 5 г/дм³.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия пероксид.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³.

Натрий молибденовокислый по ГОСТ 10931 и раствор с массовой концентрацией молибдена 0,005 г/см³: 12,6 г молибденовокислого натрия растворяют в 500 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 5 г/дм³.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, растворы с массовой концентрацией 500 и 30 г/дм³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³.

Свинец уксуснокислый (трехводный) по ГОСТ 1027, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³: 40 г уксуснокислого свинца растворяют в воде в присутствии 10 см³ уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 дм³.

Метиловый оранжевый, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Титан треххлористый по ГОСТ 311 и раствор: 10 см³ раствора треххлористого титана разбавляют до 100 см³ соляной кислотой (1 : 1) и перемешивают.

Олово (II) хлорид 2-водный по ТУ 6—09—53—84—88, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³: 10 г хлористого олова растворяют в 100 см³ соляной кислоты при слабом нагревании.

Калий роданистый по ГОСТ 4139, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Триметилцетиламмоний бромистый, раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³: 0,365 г триметилцетиламмония растворяют в 100 см³ воды при слабом нагревании или

N-цетилпиридиний хлористый, раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³: 0,358 г цетилпиридиния растворяют в 100 см³ воды без нагревания.

Гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627, раствор с массовой концентрацией 0,65 г/дм³ в хлороформе: 0,65 г гидрохинона растворяют при перемешивании в 80 см³ этилового спирта, прибавляют 920 см³ хлороформа и перемешивают.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Натрий вольфрамовокислый по ГОСТ 18289.

Стандартные растворы вольфрама.

Раствор А: 1,7942 г вольфрамовокислого натрия растворяют в 100 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 5 г/дм³. Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют водой до метки и перемешивают; раствор хранят в сосуде из полиэтилена.

Массовая концентрация вольфрама в растворе А равна 0,001 г/см³.

Раствор Б: 20,0 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают; раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация вольфрама в растворе Б равна 0,0002 г/см³.

Раствор В: 10,0 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают; раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация вольфрама в растворе В равна 0,0001 г/см³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску ферромолибдена массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ азотной кислоты (1 : 1), покрывают часовым стеклом и нагревают до прекращения выделения окислов азота. К раствору прибавляют 10 см³ соляной кислоты и продолжают нагревать до полного растворения навески.

Если навеска ферромолибдена полностью не растворяется в кислотах, то добавляют 50 см³ горячей воды и нерастворимый осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности с добавлением небольшого количества фильтробумажной массы. Стакан и осадок на фильтре промывают 8—10 раз горячим раствором азотной кислоты (1 : 20). Фильтрат сохраняют (фильтрат А). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при температуре (450±25)°С, тигель охлаждают и осадок сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при температуре (920±25)°С в течение 10—15 мин.

После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см³, прибавляют 20—30 см³ раствора азотной кислоты (1 : 20) и выщелачивают плав при нагревании. После растворения плава тигель из стакана удаляют, обмывают его стенки горячей водой и раствор присоединяют к фильтрату А. Содержимое колбы охлаждают, нейтрализуют в присутствии раствора метилового оранжевого раствором гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³ и вливают в коническую колбу вместимостью 500 см³, содержащую 50 см³ горячего раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³. Затем раствор нагревают

до кипения, кипятят в течение 2—3 мин, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. От полученного раствора отбирают аликвотную часть 100,0 см³, помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 500 см³, нейтрализуют в присутствии индикатора метилового оранжевого раствором соляной кислоты (2 : 1) до перехода окраски раствора в слабо-розовый цвет. Затем прибавляют 50 см³ раствора уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 500 г/дм³, 10 см³ уксусной кислоты и раствор нагревают до кипения. К кипящему раствору медленно, при перемешивании, из бюретки приливают по каплям 16,0 см³ раствора уксуснокислого свинца до коагуляции образующегося осадка.

Затем в испытуемый раствор прибавляют 2—3 см³ избытка раствора уксуснокислого свинца и раствор с осадком кипятят в течение 10—20 мин, пока не осядет кристаллический осадок молибдата свинца, которому дают стоять при температуре (50±5)°С в течение 1 ч.

Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр и промывают колбу или стакан и фильтр с осадком 4—5 раз горячим раствором уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 30 г/дм³. Осадок молибдата свинца смывают горячей водой обратно в колбу (стакан), в которой проводилось осаждение. Фильтр промывают 30—40 см³ горячего раствора соляной кислоты (1 : 1) и 8—10 раз горячей водой, собирая промывную жидкость в колбу, в которой находится основной раствор. Раствор нагревают до растворения осадка. Фильтр помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 600°С. Остаток в тигле растворяют при нагревании в 5 см³ соляной кислоты (1 : 1) и присоединяют к основному раствору.

К раствору объемом около 150 см³ добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого и нейтрализуют раствором уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 500 г/дм³ до изменения окраски индикатора. Далее приливают 10 см³ раствора уксуснокислого аммония, 5 см³ уксусной кислоты, нагревают до кипения, приливают 1—2 см³ раствора уксуснокислого свинца кипятят в течение 15—20 мин и оставляют стоять при температуре (50± ±5)°С в течение 1 ч.

Раствор фильтруют через двойной плотный фильтр. Осадок молибденовокислого свинца на фильтре промывают теплым раствором уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 30 г/дм³ до исчезновения в промывной жидкости ионов хлора (качественная реакция с раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, высушивают и озоляют.

Осадок прокаливают при 600°С в течение 1 ч. Тигель охлаждают и взвешивают (m_1).

3.2. Определение вольфрама в осадке молибденовокислого свинца фотометрическим методом

3.2.1. Осадок молибденовокислого свинца помещают в железный или никелевый тигель, содержащий 4 г пероксида натрия, перемешивают стеклянной палочкой и прибавляют 2 г пероксида натрия. Тигель нагревают на плите до отставания содержимого от его стенок, затем помещают в муфельную печь, нагретую до (700±50)°С и сплавляют при этой температуре в течение 4—6 мин.

Затем тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, прибавляют 100—150 см³ холодной воды. Выщелачивают плав и кипятят до полного разрушения пероксида натрия. Затем тигель извлекают из стакана и обмывают водой.

Охлажденный раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Осадку дают отстояться, после чего раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. От полученного раствора отбирают аликвотную часть 100,0 см³. Помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 2 г винной кислоты, 15 см³ раствора серной кислоты (1 : 1). Нагревают раствор до кипения и осаждают молибден в виде сульфида, прибавляя 40 см³ раствора сернистого натрия небольшими порциями при перемешивании. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин.

3.2.2. Осадок сульфида молибдена отфильтровывают на вату с добавлением небольшого количества фильтробумажной массы и собирают фильтрат в коническую колбу вместимостью 500 см³.

Осадок промывают 3—4 раза холодной водой и отбрасывают. Фильтрат проверяют на полноту осаждения молибдена. Для этого к полученному фильтрату прибавляют 1 г винной кислоты, нагревают раствор до кипения, прибавляют 15 см³ раствора сернистого натрия и кипятят в течение 10—15 мин. Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

3.2.3. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть раствора 20,0 см³ (содержание вольфрама не должно превышать 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 2,5 см³ раствора роданистого аммония, перемешивают, прибавляют 25 см³ раствора соляной кислоты (2 : 1) и вновь перемешивают. Затем прибавляют по каплям раствор треххлористого титана до появления желтовато-зеленой окраски и после этого добавляют еще 1—2 капли раствора треххлористого титана. Раст-

вор в мерной колбе разбавляют раствором соляной кислоты (2 : 1) до метки и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 410—450 нм. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта (без добавления роданистого аммония), который готовят следующим образом: прокаленный и взвешенный осадок контрольного опыта, полученный по п. 3.1, переносят в железный или никелевый тигли, прибавляют 0,3 г молибденовокислого натрия, 6 г пероксида натрия, перемешивают, сплавляют при температуре (700±50)°С и далее анализ проводят как указано в пп. 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3.

3.2.4. Массу вольфрама (m_4) находят по градуировочному графику.

3.2.4.1. Построение градуировочного графика при массе вольфрама от 0,0002 до 0,0010 г.

В пять из шести конических колб вместимостью по 250 см³ помещают по 80 см³ воды, по 25 см³ раствора молибденовокислого натрия и 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора В вольфрама, что соответствует 0,0002; 0,0004; 0,0005; 0,0008; 0,0010 г вольфрама. В шестую колбу приливают все реактивы, за исключением стандартного раствора вольфрама. Раствор этой колбы служит для контрольного опыта на загрязнение реактивов и в качестве раствора сравнения. В колбы прибавляют по 2 г винной кислоты, по 25 см³ раствора серной кислоты (1 : 1), по 60 см³ воды, нагревают до кипения и осаждают сульфид молибдена 40 см³ раствора сернистого натрия, прибавляя его небольшими порциями при перемешивании. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин. Далее анализ проводят, как указано в пп. 3.2.2, 3.2.3.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам вольфрама строят градуировочный график.

3.2.4.2. Построение градуировочного графика при массе вольфрама свыше 0,0010 до 0,0020 г.

В шесть из семи конических колб вместимостью по 250 см³ вводят по 80 см³ воды, по 25 см³ раствора молибденовокислого натрия и 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0; 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,0010; 0,0012; 0,0014; 0,0016; 0,0018; 0,0020 г вольфрама. В седьмую колбу приливают все реактивы, за исключением стандартного раствора вольфрама. Раствор этой колбы служит для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов и в качестве раствора сравнения.

В колбы прибавляют по 2 г винной кислоты, по 25 см³ раствора серной кислоты (1 : 1), по 60 см³ воды, нагревают до кипения и осаждают сульфид молибдена 40 см³ раствора сернистого нат-

рия, прибавляя его небольшими порциями при перемешивании. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин.

Далее анализ проводят, как указано в пп. 3.2.2, 3.2.3.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам вольфрама строят градуировочный график.

3.3. Определение вольфрама в осадке молибденовокислого свинца экстракционно-фотометрическим методом

3.3.1. Осадок молибденовокислого свинца помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 30 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

3.3.2. Аликвотную часть раствора, равную 10,0 см³ при массе вольфрама до 0,0010 г или 5,0 см³ при массе вольфрама свыше 0,0010 г, помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 20 см³ соляной кислоты, 15 см³ раствора хлористого олова и 1,0 см³ треххлористого титана. Раствор кипятят в течение 5 мин, охлаждают и переносят в делительную воронку вместимостью 100—200 см³, смывая стенки стакана 10 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1). К раствору в делительной воронке прибавляют 1,0 см³ раствора триметилцетиламмония бромистого (или цетилпиридиния хлористого) и 2,0 см³ раствора роданистого калия. Экстрагируют ионный ассоциат в течение 1 мин, прибавляя 25,0 см³ хлороформа, содержащего гидрохинон. Экстракт фильтруют через слой ваты в кювету и измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 350 до 450 нм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ, содержащий гидрохинон.

Массу вольфрама (m_5) находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности контрольного опыта из значения оптической плотности анализируемого раствора.

3.3.3. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести конических колб вместимостью 100 см³ помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 г вольфрама. Во все шесть колб приливают по 30 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1), растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой, перемешивают и отбирают аликвотные части растворов, равные 10,0 см³, помещают в стаканы вместимостью 100 см³, прибавляют 20 см³ соляной кислоты,

15 см³ раствора хлористого олова, 1,0 см³ треххлористого титана и далее поступают, как указано в п. 3.3.2.

Раствором сравнения служит хлороформ, содержащий гидрохинон. Градуировочный график строят по найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам вольфрама, с учетом оптической плотности экстракта, не содержащего стандартного раствора вольфрама.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю молибдена (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 0{,}2614 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка молибденовокислого свинца, загрязненного вольфрамовокислым свинцом, г;

m_2 — масса вольфрамовокислого свинца в осадке молибденовокислого свинца, г, вычисленная по формуле $m_2 = m_4 \cdot 2{,}4748 \cdot 2{,}5$ или $m_2 = m_5 \cdot 2{,}4748$,

где m_4 — масса вольфрама, найденная в части осадка молибденовокислого свинца фотометрическим методом, г;

2,4748 — коэффициент пересчета вольфрама на вольфрамовокислый свинец;

2,5 — коэффициент разбавления;

m_5 — масса вольфрама, найденная в осадке молибденовокислого свинца экстракционно-фотометрическим методом, г;

m_3 — масса осадка контрольного опыта, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

0,2614 — коэффициент пересчета молибденовокислого свинца на молибден.

4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли молибдена приведены в таблице.

Массовая доля молибдена, %	Погрешность результатов анализа (Δ), %	Допускаемые расхождения, %			
		результатов двух анализов $d_к$	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 45 до 80	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

В. Г. Мизин, Т. А. Перфильева, С. И. Ахманаев, Г. И. Гусева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 07.04.89 № 968

3. **Периодичность проверки — 5 лет**

4. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1229—88**

5. **ВЗАМЕН ГОСТ 13151.1—80**

6. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 61—75	Разд. 2
ГОСТ 83—79	Разд. 2
ГОСТ 311—78	Разд. 2
ГОСТ 1027—67	Разд. 2
ГОСТ 1277—75	Разд. 2
ГОСТ 2053—77	Разд. 2
ГОСТ 3117—78	Разд. 2
ГОСТ 3118—77	Разд. 2
ГОСТ 4139—77	Разд. 2
ГОСТ 4204—77	Разд. 2
ГОСТ 4328—77	Разд. 2
ГОСТ 4461—77	Разд. 2
ГОСТ 5817—77	Разд. 2
ГОСТ 5962—67	Разд. 2
ГОСТ 10931—74	Разд. 2
ГОСТ 18289—78	Разд. 2
ГОСТ 19522—74	Разд. 2
ГОСТ 19627—74	Разд. 2
ГОСТ 20015—74	Разд. 2
ГОСТ 26201—84	1.2
ГОСТ 27349—87	1.1
ТУ 6—09—53—84—88	*Разд. 2*

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Е. И. Евтеева*

Сдано в наб. 19 04 89 Подп. в печ 05.06.89 0,75 усл п л. 0,75 усл. кр.-отт. 0,63 уч.-изд. л.
Тир 10 000 Цена 3 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП Новопресненский пер. 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6 Зак. 486

gost.e-ecolog.ru