

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

## Метод определения молибдена и вольфрама

Rare-earth metals and their oxides.  
Method of determination of molybdenium  
and tungsten

ГОСТ  
23862.28—79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.

до 01.01. 1986 г.

## Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения молибдена и вольфрама (от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-2}\%$  каждого) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси).

Метод основан на последовательной экстракции хлороформом окрашенных комплексных соединений молибдена или вольфрама с дитиолом с последующим измерением оптической плотности экстрактов. Содержание молибдена и вольфрама находят по градуировочным графикам.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный.

Плитка электрическая.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 мл.

Колбы конические вместимостью 100 мл.

Пипетки на 1, 5 и 10 мл.

Воронки делительные вместимостью 50—75 мл.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., концентрированная и разбавленная 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., разбавленная 1:4.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, х. ч.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, ч. д. а., 2 н. раствор.

Цинк-дитиол (3, 4-димеркаптотолуола цинковая соль), ч. д. а., 1%-ный раствор в 2 н. растворе гидроксида натрия, готовится в день употребления.

Смесь раствора цинк-дителиола с соляной кислотой: к 300 мл раствора соляной кислоты, разбавленной 1:2, приливают 25 мл раствора цинк-дителиола, при этом получается тонкая муть дителиола.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, ч. д. а.

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—78, х. ч.

Титан металлический марки ВТ 1—00.

Титан (III) серноокислый, 1%-ный раствор: 1 г металлического титана растворяют при нагревании в 100 мл серной кислоты, разбавленной 1:4, с добавлением 2 мл фтористоводородной кислоты; готовят в день употребления.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3755—78, х. ч.

Стандартный раствор молибдена (запасной), содержащий 1 мг/мл молибдена: 1,840 г молибденовокислого аммония растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор молибдена, содержащий 10 мкг/мл молибдена, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора водой в 100 раз.

Натрий вольфрамвоокислый по ГОСТ 18289—78.

Стандартный раствор вольфрама (запасной), содержащий 1 мг/мл вольфрама: 1,7941 г вольфрамвоокислого натрия растворяют в воде; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор вольфрама, содержащий 10 мкг/мл вольфрама, готовят в день употребления разбавлением запасного раствора водой в 100 раз.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы массой 1—0,1 г (в зависимости от содержания определяемых элементов) помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 3—4 капли пергидроля и растворяют при нагревании. После полного растворения пробы раствор кипятят до прекращения выделения пузырьков кислорода, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 25 мл смеси раствора цинк-дителиола с соляной кислотой, перемешивают. Раствор выдерживают в течение 30 мин, периодически перемешивая его. Затем раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50—75 мл, добавляют 5 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют комплекс молибдена с дителиолом, встряхивая воронку в течение 2 мин. После расслаивания жидкостей органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм (водный слой оставляют для определения вольфрама). Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 при  $\lambda_{\text{max}} \approx 630$  нм. В качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод. Одновременно с анализом пробы через все

стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Полученное значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта не должно превышать 0,03, в противном случае реактивы заменяют. Массу молибдена находят по градуировочному графику.

### 3.2. Построение градуировочного графика

В конические колбы вместимостью 100 мл вводят по 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл раствора молибдена (содержащего 10 мкг/мл молибдена), добавляют 25 мл смеси раствора цинкдитиола с соляной кислотой, перемешивают. Раствор выдерживают 30 мин, периодически перемешивая его. Затем раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50—75 мл, добавляют 5 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют комплекс молибдена с дитиолом, встряхивая воронку в течение 2 мин. После расслаивания жидкостей органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре  $\lambda_{\max} \approx 630$  нм. В качестве сравнения используют четыреххлористый углерод.

В одну из колб вводят все реактивы, кроме раствора молибдена (нулевой раствор). Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значений оптических плотностей растворов шкалы. Измерение повторяют пять раз из новых порций раствора.

По полученным данным строят градуировочный график, нанося на оси ординат значения оптической плотности, а на оси абсцисс — массу молибдена в мкг.

Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

### 3.3. Водный слой после экстракции молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, упаривают до $\sim 10$ мл, добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл раствора сернокислого титана, выдерживают на водяной бане при 70—80°C в течение 10 мин, добавляют 2 мл смеси раствора цинкдитиола с соляной кислотой и нагревают в течение 10 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в делительную воронку вместимостью 50—75 мл, добавляют 5 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют комплекс вольфрама с дитиолом, встряхивая воронку в течение 2 мин. После расслаивания жидкостей, органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\max} \approx 630$ нм. В качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

Одновременно с анализом пробы через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Оптическая плотность контрольного раствора не должна превышать 0,02, в противном случае заменяют реактивы.

Оптическую плотность контрольного раствора вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора. Массу вольфрама находят по градуировочному графику.

#### 3.4. Построение градуировочного графика

В конические колбы вместимостью 100 мл вводят по 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл раствора вольфрама (содержащего 10 мкг/мл вольфрама), добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл раствора сернистого титана, выдерживают на водяной бане при 70—80°C в течение 10 мин. Затем добавляют 2 мл смеси раствора цинк-дителиола с соляной кислотой и нагревают еще 10 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в делительную воронку вместимостью 50—75 мл, добавляют 5 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют комплекс вольфрама с дителиолом, встряхивая воронку в течение 2 мин. После расслаивания жидкостей органический слой фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при  $\lambda_{\text{max}} \approx 630$  нм. В качестве раствора/сравнения используют четыреххлористый углерод.

В одну из колб вводят все реактивы, кроме раствора вольфрама (нулевой раствор). Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значений оптических плотностей растворов шкалы. По полученным данным строят градуировочный график, нанося на ось ординат значения оптической плотности раствора, а на ось абсцисс — массу вольфрама.

Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

### 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 10^{-4},$$

где  $m_1$  — масса молибдена (вольфрама) в образце, найденная по градуировочному графику, мкг;

$m$  — масса навески анализируемой пробы, г.

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать допустимых расхождений, указанных в таблице.

Массовая доля молибдена (вольфрама), %	Допускаемые расхождения, %
$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$