

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Метод определения молибдена**

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination of molybdenum

ГОСТ
23862.29-79

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 (от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}\%$) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси).

Метод основан на экстракции хлороформом молибдена (VI) в виде комплекса с α -бензоиноксимом с последующей реэкстракцией молибдена (VI) раствором аммиака и каталитическом действии Mo (VI) на реакцию окисления ортоаминофенола перекисью водорода. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Содержание молибдена находят по градуировочному графику.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Плитка электрическая.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Цилиндры кварцевые с притертыми пробками вместимостью 15 мл, откалиброванные на 5 и 10 мл.

Стаканы кварцевые вместимостью 15 и 5 мл.

Воронки делительные кварцевые вместимостью 50 мл.

Пипетки на 1 мл.

Перед работой посуду тщательно моют перегнанной серной кислотой, разбавленной 1:1, прополаскивают бидистиллятом, помещают в стакан вместимостью 100 мл и выдерживают в кипящей воде в течение 30—40 мин.

Бумага универсальная индикаторная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., 0,1 н. раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., перегнанная в кварцевом аппарате (отбирают средние фракции), разбавленная 1:1 и 5 М раствор.

Аммиак водный, ос. ч., 3 М раствор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, х. ч., 0,05 М раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч., 1 н. раствор.

Кислота уксусная, ос. ч., 1 н. раствор.

Буферный раствор pH-5,0 300 мл раствора уксусной кислоты помещают в кварцевую колбу вместимостью 800 мл, приливают порциями 200 мл раствора гидроокиси натрия, перемешивают.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, х. ч., 3%-ный раствор: 10 мл перекиси водорода помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки, перемешивают; готовят в день употребления.

Ортоаминофенол, ч., 0,1 н. раствор: 0,253 г препарата помещают в кварцевый цилиндр вместимостью 35—40 мл, приливают 25 мл раствора соляной кислоты, перемешивают; готовят в день употребления.

Хлороформ, ч. д. а., дважды перегнаный в кварцевом аппарате, отбирают средние фракции.

Альфа-бензоиноксим, ч. д. а., 0,4%-ный раствор в хлороформе.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, ч. д. а.

Стандартный раствор молибдена (запасной), содержащий 1 мг/мл молибдена: 1,840 г молибденовокислого аммония помещают в кварцевый стакан вместимостью 100 мл, растворяют в воде. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки, перемешивают.

1 мл раствора содержит 1 мг молибдена.

Раствор молибдена, содержащий 0,1 мкг/мл молибдена, готовят последовательным разбавлением водой запасного раствора в 10000 раз.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы массой 0,5 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 мл, смачивают водой, приливают 5 мл 5 М раствора серной кислоты, растворяют при нагревании, охлаждают. Содержимое стакана переводят в делительную

воронку, доводят водой до объема 10 мл, приливают 2 мл раствора альфа-бензоинноксима, 8 мл хлороформа и встряхивают в течение 3 мин. Органическую фазу собирают в кварцевый стакан, а из водной фазы проводят дважды экстракцию молибдена в течение 3 мин, добавляя каждый раз по 2 мл раствора альфа-бензоинноксима и по 5 мл хлороформа. Объединенную органическую фазу переводят в делительную воронку, приливают 5 мл воды, 1 мл раствора аммиака и встряхивают в течение 2 мин. Органическую фазу отделяют, к водной фазе приливают по каплям 5 М раствор серной кислоты до $\text{pH}=5$ (по универсальной индикаторной бумаге). переносят содержимое в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, доводят водой до объема 10 мл, перемешивают.

Из полученного раствора отбирают 1 мл в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, добавляют 1 мл раствора трилона Б, 1 мл буферного раствора, 0,2 мл раствора перекиси водорода, 1 мл раствора ортоаминофенола, доводят водой до объема 5 мл, перемешивают. Цилиндры с растворами погружают в кипящую водяную баню на 2 мин, затем быстро охлаждают до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\text{max}}=490$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно с анализом пробы через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению оптической плотности находят массу молибдена по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

3.2.1. В кварцевые делительные воронки вводят 1, 2, 3, 4, 5, 10 мл раствора молибдена (содержащего 0,1 мкг/мл молибдена), приливают 5 мл 5 М раствора серной кислоты, доводят водой до 10 мл, приливают по 2 мл раствора альфа-бензоинноксима, по 8 мл хлороформа и встряхивают в течение 3 мин. Органическую фазу собирают в кварцевый стакан, а из водной фазы проводят дважды экстракцию молибдена в течение 3 мин, добавляя каждый раз по 2 мл раствора альфа-бензоинноксима и по 5 мл хлороформа. Объединенную органическую фазу переводят в делительную воронку, приливают по 5 мл воды, 1 мл раствора аммиака, встряхивают в течение 2 мин. Органическую фазу отделяют. К водной фазе приливают по каплям 5 М раствор серной кислоты до $\text{pH}=5$ (по универсальной индикаторной бумаге), переводят содержимое в кварцевый цилиндр, доводят водой до объема 10 мл, перемешивают. В одну из делительных воронок вводят все реактивы, кроме молибдена (нулевой раствор).

Из полученных растворов отбирают по 1 мл в кварцевые цилиндры, добавляют по 1 мл раствора трилона Б, по 1 мл буферного раствора, по 0,2 мл раствора перекиси водорода, по 1 мл раствора ортоаминофенола, доводят водой до объема 5 мл, перемешивают. Цилиндры с растворами погружают на 2 мин в кипящую водяную баню, после чего быстро охлаждают до комнатной температуры. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\max} \approx 490$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значений оптической плотности растворов шаклы. Измерение повторяют пять раз из новых порций раствора.

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

Отдельные точки графика проверяют при анализе образцов.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где m_1 — масса молибдена в пробе, 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 значений допускаемых расхождений, указанных в таблице.

Массовая доля молибдена, %	Допускаемые расхождения, %
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$