

КОНЦЕНТРАТЫ МОЛИБДЕНОВЫЕ**Методы определения молибдена**

Molibdenum concentrates
Methods for the determination
of molybdenum content

ГОСТ

2082.3-81

Взамен
ГОСТ 2082.3-71

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1196 срок действия установлен

с 01.01. 1982 г.

до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

до 01.07.92
И/С 3-81

Настоящий стандарт распространяется на молибденовые концентраты и устанавливает гравиметрические методы определения молибдена во флотационных концентратах и объемный комплексометрический метод в гидрометаллургических концентратах (при содержании до 60 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа -- по ГОСТ 2082.0-81.

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

(при содержании вольфрама в концентрате ниже 0,5%)

Метод основан на осаждении молибдена в виде молибдата свинца после предварительного отделения примесей аммиаком в виде гидроокисей.

2.1. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 и разбавленная 1:1.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75 и разбавленная 5:95.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78, растворы 500 г/дм³ и 30 г/дм³.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор 40 г/дм³; готовят следующим образом: 40 г соли растворяют в воде, приливают 10 см³ уксусной кислоты и разбавляют водой до 1000 см³.

Танин, свежеприготовленный 1 %-ный раствор в разбавленной 5:95 уксусной кислоте.

Метилловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, раствор 1 г/дм³.

Натрий сернистый (натрия сульфид) по ГОСТ 596—78, раствор 20 г/дм³.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску концентрата массой 0,25 г помещают в колбу вместимостью 250 см³, приливают 20—25 см³ азотной кислоты и нагревают до прекращения выделения окислов азота. Затем осторожно приливают 10 см³ соляной кислоты, раствор выпаривают до объема 5—6 см³, приливают 50 см³ воды, нагревают до кипения и, не отфильтровывая нерастворимый остаток, приливают аммиак до полного осаждения гидроокисей. Осадок дают при нагревании скоагулироваться и отфильтровывают его на быстро фильтрующий фильтр. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячей водой, содержащей 1—2 см³ аммиака в 100 см³ воды.

Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 см³. Осадок смывают с неразвернутого фильтра небольшим количеством воды обратно в колбу, в которой проводилось осаждение, прибавляя: 2—3 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты и 50 см³ воды.

Раствор нагревают и осаждение аммиаком повторяют. Осадок отфильтровывают на тот же фильтр и промывают горячей водой, содержащей 1—2 см³ аммиака, до тех пор, пока капля промывной жидкости не перестанет давать окрашивание с каплей раствора танина. Фильтрат и промывную жидкость собирают в ту же колбу. Фильтр с осадком выбрасывают. Далее раствор в колбе разбавляют до 200 см³ водой, подкисляют в присутствии метилового оранжевого разбавленной 1:1 соляной кислотой до изменения окраски раствора, приливают 15 мл раствора уксуснокислого аммония (500 г/дм³), 15 мл уксусной кислоты и нагревают до кипения. К кипящему раствору медленно приливают из бюретки раствор уксуснокислого свинца до полной коагуляции образовавшегося осадка (просветление раствора) и продолжают прибавлять по каплям раствор уксуснокислого свинца до тех пор, пока капля испытуемого раствора, помещенная на белую фарфоровую пластину, не перестанет давать окрашенного пятна с каплей раствора танина. Затем прибавляют еще 2—3 см³ раствора уксуснокислого свинца, раствор кипятят в течение 15—20 мин и оставляют на теплой плите на 50—60 мин. Горячий раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают 2—3 раза горячим раствором уксуснокислого аммония (30 г/дм³) путем декантации, а затем переносят его на фильтр и промывают еще

8—10 раз тем же раствором. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, на дно которого положен кусочек фильтровальной бумаги, высушивают, озоляют и прокаливают при 450—500 °С в муфельной печи в течение 5 мин. Прокаленный осадок переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 20—25 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты и нагревают до полного растворения осадка. К раствору приливают 150 см³ воды, 1—2 капли раствора метилового оранжевого и небольшими порциями аммиак до изменения окраски индикатора. Далее приливают 10 см³ раствора уксуснокислого аммония (500 г/дм³), 5 см³ уксусной кислоты, нагревают до кипения, приливают 0,5—1,0 см³ раствора уксуснокислого свинца, кипятят 15—20 мин и оставляют на теплой плите на 50—60 мин. Горячий раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают 2—3 раза горячим раствором уксуснокислого аммония (30 г/дм³) путем декантации, затем переносят на фильтр и промывают тем же раствором до исчезновения свинца в промывной жидкости (проба с сернистым натрием).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при 600 °С в течение 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2.3. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса тигля с осадком, г;

m_2 — масса тигля, г;

0,2614 — коэффициент пересчета молибдата свинца на молибден;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Максимальное расхождение между результатами параллельных определений при содержании молибдена до 60 % не должно превышать 0,6 %.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

(при содержании вольфрама в концентрате свыше 0,5 %)

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр любого типа.

Все реактивы и растворы, приведенные в п. 2.1, и дополнительно следующие:

кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 2:1 и 1:2;
 кислота серная по ГОСТ 4204—77;
 кислота винная (виннокаменная кислота) по ГОСТ 5817—77;
 натрия перекись;
 натрий сернистый (натрия сульфид) по ГОСТ 596—78, раствор
 300 г/дм³;

титан треххлористый по ГОСТ 311—78;
 аммоний надсерникоксильный (персульфат) по ГОСТ 20478—75;
 аммоний роданистый по СТ СЭВ 222—75, раствор 250 г/дм³;
 аммоний молибденовоксильный по ГОСТ 3765—78;
 натрия гидроксильный (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, раствор
 200 г/дм³;

ангидрид вольфрамовый;

стандартный раствор вольфрамвоксильного натрия; готовят следующим образом: 0,500 г вольфрамового ангидрида, прокаленного при 750—800 °С, растворяют при нагревании в 200 см³ раствора едкого натра. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде и считают пригодным до выпадения осадка. 1 см³ стандартного раствора соответствует 1 мг вольфрамового ангидрида.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Растворение навески, осаждение молибдена, прокаливание осадка молибдата свинца проводят, как указано в п. 2.2.1. Прокаленный осадок молибдата свинца взвешивают и определяют содержание вольфрама. Для этого осадок из фарфорового тигля переносят количественно в железный тигель, содержащий 3 г перекиси натрия, перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой и прибавляют еще 2 г перекиси натрия.

Тигель с содержимым помещают на несколько минут на край открытого муфеля, нагретого до 450—500 °С, затем температуру увеличивают до 800 °С и тигель передвигают внутрь муфеля. Когда вся масса в тигле расплавится, содержимое перемешивают вращательным движением тигля и выдерживают при данной температуре еще 5—8 мин. Затем тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 100—150 см³ холодной воды, накрывают стакан часовым стеклом и выщелачивают плав.

Тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Остатку дают отстояться, после чего раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 50—100 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, прибавляют 2 г винной кислоты, 12 см³ серной кислоты и доливают до 120 см³ водой, за-

тем раствор нагревают до кипения, прибавляют небольшими порциями 50 см³ раствора сернистого натрия. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин. Осадок отфильтровывают на вату, уплотненную фильтробумажной массой, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 500 см³.

Осадок промывают 8—10 раз холодной водой и отбрасывают. Если фильтрат окрашен в синий цвет (что указывает на присутствие восстановленного молибдена), его кипятят 5—10 мин, затем добавляют 0,05 г надсернистого аммония и снова кипятят 1—2 мин. К раствору прибавляют 0,5 г винной кислоты, нагревают до кипения, приливают 10 см³ раствора сернистого натрия и кипятят до полного просветления. Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Далее в мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой отбирают аликвотную часть раствора 20 см³, приливают 2,5 см³ раствора роданистого аммония, перемешивают, приливают 25 см³ разбавленной 2:1 соляной кислоты и вновь перемешивают. Затем прибавляют 1—2 капли раствора треххлористого титана, доливают до метки той же кислотой и перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотокориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 453 нм и кювету с толщиной колориметрируемого слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

3.2.2. Для построения градуировочного графика в семь железных тиглей помещают по 0,25 г молибденовокислого аммония, добавляют по 3 г перекиси натрия и перемешивают. Сплавление, выщелачивание, переведение в мерную колбу вместимостью 250 см³ и фильтрование проводят, как указано в п. 3.2.1. Затем в семь конических колб вместимостью 250—300 см³ из фильтратов отбирают аликвотную часть по 50 см³. В каждую колбу микробюреткой отмеривают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 см³ стандартного раствора вольфрамнокислого натрия, что соответствует в колориметрируемых растворах 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 мг вольфрамового ангидрида. Затем во все колбы заливают воды до 120 см³, прибавляют по 2 г винной кислоты и по 12 см³ серной кислоты и далее продолжают, как указано в п. 2.1.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю молибдена (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,2614 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка молибдата и вольфрама свинца, г;
 m — масса навески концентрата, г;
 m_2 — масса вольфрамата свинца, г, вычисляемая по формуле

$$m_2 = \frac{C \cdot V \cdot V_1 \cdot 1,9624}{V_2 \cdot V_3 \cdot 1000},$$

где C — количество вольфрамового ангидрида, найденное по градуировочному графику, мг;

V, V_1 — объемы растворов в мерных колбах, см³;

V_2, V_3 — объемы аликвотных частей растворов, взятых для колориметрирования, см³;

1,9624 — коэффициент пересчета с вольфрамового ангидрида на вольфрамат свинца.

3.3.2. Максимальное расхождение между результатами параллельных определений при содержании молибдена до 60 % не должно превышать 0,6 %.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

4. ОБЪЕМНЫЙ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Метод основан на способности восстановленного пентавалентного молибдена образовывать комплексное соединение с трилоном Б, избыток которого оттитровывают раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора кислого оранжевого при pH 5,0—5,6.

В качестве восстановителя используют солянокислый гидразин. Вольфрам связывают в комплекс винной кислотой.

4.1. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1.

Кислота винная (виннокаменная кислота) по ГОСТ 5817—77, раствор 200 г/дм³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрия гидроокись (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, раствор 250 г/дм³.

Молибден металлический.

Стандартный раствор молибдена; готовят следующим образом: 0,500 г металлического молибдена помещают в стакан с широким

дном вместимостью 500 см³ и приливают 50—60 см³ разбавленной 1:3 азотной кислоты. После растворения молибдена приливают 30 см³ разбавленной 1:1 серной кислоты и нагревают раствор до выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, приливают 2—3 см³ воды и нагревают до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 100 см³ воды и кипятят 2—3 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г молибдена.

Ацетатно-буферная смесь (рН 5,8): 500 г уксуснокислого аммония растворяют в воде в стакане вместимостью 100 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ уксусной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Цинк уксуснокислый по ГОСТ 5823—78, 0,01 М раствор; готовят следующим образом: 2,195 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, прибавляют 25 см³ ацетатной буферной смеси, доливают до метки водой и перемешивают.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78.

Уротропин, раствор 300 г/дм³.

Бромтимоловый синий (индикатор), 1 г/дм³.

Ксиленоловый оранжевый (индикатор), раствор 2 г/дм³.

Трилон Б (комплексон III, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,01 М раствор; готовят следующим образом: 3,72 г трилона Б растворяют в воде, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Навеску концентрата массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ азотной кислоты и нагревают в течение 10 мин. Затем приливают 10 см³ соляной кислоты и продолжают нагревать до прекращения выделения окислов азота, приливают 10 см³ разбавленной 1:1 серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки колбы обмывают 2—3 см³ воды и вновь нагревают до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 100—120 см³ воды и нагревают до растворения солей. Затем приливают 2—3 капли раствора бромтимолового синего и осторожно небольшими порциями раствор едкого натра до появления синего окрашивания и в избыток 5 см³.

Раствор кипятят в течение 5 мин, охлаждают и вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой плотный фильтр в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

В коническую колбу вместимостью 500 см³ отмеривают 100 см³ фильтрата, приливают 2 см³ винной кислоты, 40 см³ раст-

вора трилона Б, 3—4 капли бромтимолового синего и небольшими порциями разбавленную 1:1 соляную кислоту до перехода окраски раствора в желтый цвет и в избыток 10 см³. Затем к раствору приливают 10 см³ раствора солянокислого гидразина, кипятят в течение 5 мин, охлаждают, прибавляют одну каплю бромтимолового синего, приливают раствор аммиака до появления зеленоватого оттенка, затем разбавленную 1:3 соляную кислоту до появления желтой окраски и 2 см³ в избыток, далее 15 см³ уротропина и по истечении 10 мин 0,5—2 см³ ксиленолового оранжевого, перемешивают и титруют раствором уксуснокислого цинка до изменения окраски раствора до винно-красной.

4.2.2. Для установления соотношения растворов трилона Б и уксуснокислого цинка в колбу вместимостью 500 см³ приливают 100 см³ воды, 3—4 капли раствора бромтимолового синего, из бюретки 40 см³ раствора трилона Б и разбавленную 1:3 соляную кислоту до изменения окраски раствора и 2 см³ в избыток. Затем приливают 15 см³ раствора уротропина, по истечении 10 мин 10—12 капель раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,01 М раствором уксуснокислого цинка до появления винно-красной окраски раствора.

Соотношение 0,01 М растворов трилона Б и уксуснокислого цинка (К) вычисляют по формуле

$$K = \frac{40}{V},$$

где 40 — объем 0,01 М раствора трилона Б, см³;

V — объем 0,01 М раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование 0,01 М раствора трилона Б, см³.

4.2.3. Для установления титра 0,01 М раствора трилона Б отбирают пипеткой 50 см³ стандартного раствора молибдена в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 50 см³ воды, 2—3 капли раствора бромтимолового синего и раствор едкого натра до появления синей окраски раствора. Затем к раствору приливают 2 см³ раствора винной кислоты, перемешивают и приливают 40 см³ раствора трилона Б, разбавленную 1:1 соляную кислоту до появления желтой окраски и в избыток 10 см³, 10 см³ раствора солянокислого гидразина и далее продолжают, как указано в п. 4.2.1.

Титр 0,01 М раствора трилона Б (Т), определяемый по молибдену, вычисляют по формуле

$$T = \frac{C}{40 - (V \cdot K)},$$

где C — количество молибдена во взятом объеме аликвотной части стандартного раствора, г;

40 — объем 0,01 М раствора трилона Б, см³;

V — объем 0,01 М раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избыточного количества раствора трилона Б, см³;

K — соотношение 0,01 М раствора трилона Б и уксуснокислого цинка.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю молибдена (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(40 - V \cdot K) \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2},$$

где 40 — объем 0,01 М раствора трилона Б, см³;

V — объем 0,01 М раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка трилона Б, см³;

K — соотношение растворов трилона Б и уксуснокислого цинка;

T — титр 0,01 М раствора трилона Б, определяемый по молибдену, г/см³;

V_1 — объем испытуемого раствора в мерной колбе, см³;

m — масса концентрата, г;

V_2 — объем аликвотной части испытуемого раствора, взятый для титрования, см³.

4.3.2. Максимальное расхождение между результатами параллельных определений при содержании молибдена до 60 % не должно превышать 0,6 %.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.



Изменение № 1 ГОСТ 2082.3—81 Концентраты молибденовые. Методы определения молибдена

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17.12.86 № 3886 срок введения установлен

с 01.05.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1741.

Вводная часть. Заменить слова: «(при содержании до 60 %)» на «при массовой доле от 10 до 60 %».

(Продолжение см. с. 56)

Пункт 2.1. Седьмой абзац. Заменить значение: 1 %-ный на 10 г/дм³;
восьмой абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 10816—64».

Пункт 2.3.2. Первый абзац изложить в новой редакции; дополнить таблицей:
«Абсолютные допускаемые расхождения большего и меньшего из двух результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин, приведенных в таблице.

(Продолжение см. с. 57)

Массовая доля молибдена, %	Допускаемые расхождения, %
От 10 до 30 включ.	0,5
Св. 30 до 60	0,6

Раздел 3. Наименование. Заменить слова и значение: «свыше 0,5 %» на «от 0,5 и выше».

Пункт 3.3.2 изложить в новой редакции: «3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения большего и меньшего из двух параллельных определений при до-

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 2082.3—81)

верительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин, приведенных в таблице к п. 2.5.2».

Раздел 4. По всему тексту заменить единицу: М на моль/дм³.

Пункт 4.3.2 изложить в новой редакции: «4.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения большего и меньшего из двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин, приведенных в таблице к п. 2.3.2».

(ИУС № 3 1987 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 2082.3—81 Концентраты молибденовые. Методы определения молибдена

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 04.10.91 № 1594

Дата введения 01.05.92

Разделы 2, 3. Заголовок. Заменить слова: «при содержании» на «при массовой доле».

Пункты 2.1, 3.1. Заменить ссылку: ГОСТ 596—78 на ГОСТ 596—89.

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_{ex}) и воспроизводимости (D), приведенных в таблице

(Продолжение см. с. 20)

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допустимое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{ср}$)	анализов (D)
От 10,0 до 30,0 включ.	0,5	0,6
Св. 30,0 > 60,0 >	0,6	0,7

Пункт 3.1 после слов «ангидрид вольфрамовый» дополнить ссылкой: «по ТУ 6—09—17—250—88»;

заменить ссылку: ГОСТ 311—78 на ТУ 6—09—01—756—88.

Пункты 3.3.2, 4.3.2 изложить в новой редакции: «3.3.2 (4.3.2). Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{ср}$) и воспроизводимости (D), приведенных в таблице».

Пункт 4.1. Восьмой абзац дополнить ссылкой: «по ТУ 48—19—69—80».

(ИУС № 1 1992 г.)