
Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein Analytik, Metalle, Galvanik
Dünger, Umweltschutz

B 1, 2, 10, 11, 15

Voltammetrische Molybdänbestimmung in stark eisenhaltigen Materialien

Zusammenfassung

In diesem Bulletin wird ein Verfahren beschrieben, welches erlaubt, Molybdän auch in Stählen und anderen stark eisenhaltigen Materialien zu bestimmen. Mittels katalytischer Polarographie wird das Mo(VI) an der tropfenden Quecksilberelektrode bestimmt. Die Bestimmungsgrenze liegt bei ca. 10 µg/L Mo(VI).

Geräte und Zubehör

- 746 VA Trace Analyzer mit 747 VA Stand oder
 - 757 VA Computrace
-

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder suprapur). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \%$
- Salpetersäure, $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$
- Phosphorsäure, $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 \%$
- Perchlorsäure, $w(\text{HClO}_4) = 70 \%$
- Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 37\%$
- Ammoniumnitrat, puriss p.a., CAS 6484-52-2
- Kationenaustauscher:
stark sauer, z.B. Dowex 50, Amberlite IR-120 etc.
- Molybdän(VI)-Stammlösung 1000 mg/L, kommerziell erhältlich

Gebrauchsfertige Lösungen

- Salpetersäure verdünnt, $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$
- Salzsäure verdünnt, $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/L}$
- Säuregemisch (für Stahlaufschluss):
Vorsichtig je 100 mL konz. H_2SO_4 , H_3PO_4 und HClO_4 zu 300 mL dest. Wasser geben und mischen.
- Molybdänstandard $\beta(\text{Mo}) = 10 \text{ mg/L}$

Probenvorbereitung

Aufschluss

Stahlproben

- Proben, die mehr als 1 % Molybdän enthalten, werden mit dem unter „Reagenzien“ beschriebenen Säuregemisch aufgeschlossen. Genaues Vorgehen siehe Originalliteratur: Analyst 105(1980), 379-385.
- Bei Proben, die weniger als 1 % Mo enthalten, wird wie folgt vorgegangen: 50...500 mg Probe (entsprechend 5...500 µg Mo) werden im Becherglas mit 12 mL dest. Wasser und 6 mL konz. Salpetersäure versetzt. Wenn die Reaktion nachlässt, wird für einige Minuten gekocht, dann abgekühlt, in einen 50 mL Messkolben gespült und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt.

Klärschlamm und ähnliche Proben

Anhand einer Klärschlammprobe, die 62.3 g Eisen pro kg Trockenschlamm enthält, wird eine Aufschlussmethode beschrieben.

Ca. 1 g Trockenschlamm, genau gewogen, werden in einen Kjeldahlkolben gegeben und mit je 2 mL konz. Schwefelsäure und Salpetersäure versetzt. Man erwärmt auf dem Bunsenbrenner, bis die Mischung langsam verkohlt und gibt nochmals 5 mL Salpetersäure zu. Man erwärmt nun weiter, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen.

Die Salpetersäurezugaben werden wiederholt, bis alle organische Substanz umgesetzt ist. Anschliessend wird die Schwefelsäure fast zur Trockne abgeraucht. Nun gibt man 5 mL dest. Wasser zu und dampft dieses wieder ab. Dieser Vorgang wird wiederholt. Man lässt die Lösung abkühlen, gibt 10 mL dest. Wasser zu und kocht kurz auf. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser in einen 100 mL Messkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Mit den gleichen Chemikalienmengen wird ein Blindwert angesetzt. In der Aufschlusslösung können auch Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se und Zn bestimmt werden (siehe dazu die Application Bulletins 113, 114, 116 und 117).

Aufbereitung

Lösungen, die mehr als 10 mg/L Fe(III) enthalten, müssen vor der voltammetrischen Messung über den Kationenaustauscher geleitet werden.

Behandlung mit dem Ionenaustauscher

Der Kationenaustauscher wird in eine Chromatographiersäule von 20 cm Länge und einem Durchmesser von 1 cm gefüllt und mit $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ in die H-Form überführt. Nun lässt man 10...40 mL Aufschlusslösung durch den Austauscher perkolieren und fängt das Eluat in einem 200 mL Messkolben auf. Mit $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ wird die Säule solange nachgewaschen, bis der Messkolben zur Marke gefüllt ist. Der Kolbeninhalt wird gut gemischt (der Austauscher kann mit 400 mL $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/L}$ regeneriert werden).

Analyse

Messlösung:

5 mL Eluat
+ 5 mL Wasser
+ 1.6 g Ammoniumnitrat (2 mol/L)

Das Polarogramm wird unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

working electrode	SMDE
drop size	4
stirrer speed	2000 rpm
mode	DP
purge time	300 s
equilibration time	10 s
pulse amplitude	50 mV
start potential	150 mV
end potential	-450 mV
voltage step	10 mV
voltage step time	0.4 s
sweep rate	25 mV/s
peak potential	-170 mV

Die Konzentration wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

Literatur

- Lanza P., Ferri D., Buldini P.L.
Differential-pulse Polarographic Determination of Molybdenum in Steel.
Analyst 105, (1980) 379-385

Abbildungen

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB132 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of Mo at SMDE. AB 132
=====

```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	REM		10 mL sample + 1.6 g ammonium nitrate	
2	SMPL/M		V.fraction mL	V.total L
3	PURGE			
4	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
5	(ADD			
6	STIR		Rot.speed 2000 /min	
7	PURGE	30.0		
8	SEGMENT		Segm.name pol	
9	ADD>M		Soln.name Mo-std	V.add 0.020 mL
10	ADD)2			
11	END			

Method: AB132 SEGMENT pol

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	OPURGE			
2	OSTIR	10.0		
3	(REP			
4	SMDE		Drop size 4	
5	DPMODE		U.ampl -50 mV	t.meas 30.0 ms
			t.step 0.40 s	t.pulse 40.0 ms
6	SWEEP	25.6	U.start 150 mV	U.step 10 mV
			U.end -450 mV	Sweep rate 25 mV/s
7	OMEAS		U.standby mV	
8	REP)1			
9	PURGE			
10	STIR		Rot.speed 2000 /min	
11	END			

Method: AB132 SUBSTANCES Mo - pol

Recognition	Display / Plot
U.verify -171 mV	I.scale auto
U.tol (+/-) 50 mV	U.div 50.00 mV/cm
U.width min 10 mV	U.begin mV
U.width max 200 mV	U.end mV
I.threshold 200 pA	

Baseline	Evaluation
Type linear	Mode VA
Scope whole	Quantity I.peak
dU.front auto	Sign. digits 4
S.front auto	
dU.rear auto	
S.rear auto	

Calibration	2000-11-29 19:46:06	Coefficients
Technique	std.add.	Y.reg -4.701e-09
Curve type	linear	Slope -0.0002198
		Nonlin.
		Mean dev. 4.686e-11

Additions			
Soln.name	Mo-std		
Mass conc.	10 mg/L	g/L	g/L
Range min	g/L	g/L	g/L
Range max	g/L	g/L	g/L
M.conc./cm	g/L	g/L	g/L

Method: AB132 CALCULATION max. 15 lines

Quantity	Formula (R##, C##, A##)	Res.unit	Sig.dig.
Mo	R1000=MC:Mo	#g/L	5

Abb. 1 Methode zur Bestimmung von Molybdän mit dem 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Determ.      : 06021514          User:          Date: 1999-06-02
Modified     : 2000-11-29 19:45:24 Run : 0          Time: 15:14:44
Sample table: -
    
```

```

-----
Pos.  Ident.1/S1  Ident.2/S2  Ident.3/S3  Method.call  Sample size/S0
1     sample
-----
Method : AB132
Title  : Det. of Mo in strong samples cont. Fe. AB 132
Remark1: 10 mL sample cont. 0.25 mol/L HNO3 + 1.6 g NH4NO3
Remark2 :
    
```

```

Substance : Mo
Mass conc.: 22.06 ug/L          Mass      : 220.6 ng
MC.dev.   : 0.112 ug/L (0.506%) Add.mass   : 200 ng
Cal.dev.  : -                  V0.sample: 10 mL
Comments  : -----
    
```

VR	U/mV	I/nA	I.mean	Std.dev.	I.delta	Comments
00	-179	-4.592	-4.590	0.0028		
01	-180	-4.588				
10	-179	-8.743	-8.737	0.0082	-4.147	
11	-179	-8.731				
20	-179	-12.84	-12.86	0.0348	-4.125	
21	-180	-12.89				

Substance	Techn.	Y.reg/offset	Slope	Nonlin.	Mean deviat.
Mo	std.add.	-4.591e-09	-2.081e-04		1.804e-11

C# Workg.com.var Remark

Final results	+/-	Res.dev.	%	Comments
Mo = 22.062 ug/L	0.112	0.506		

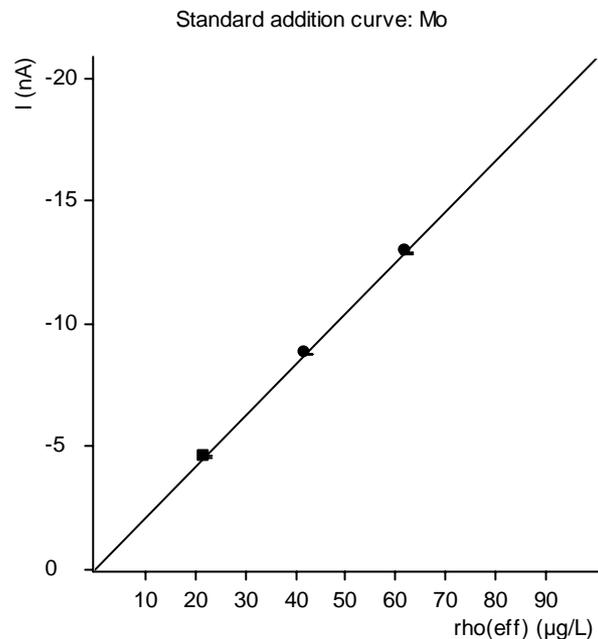
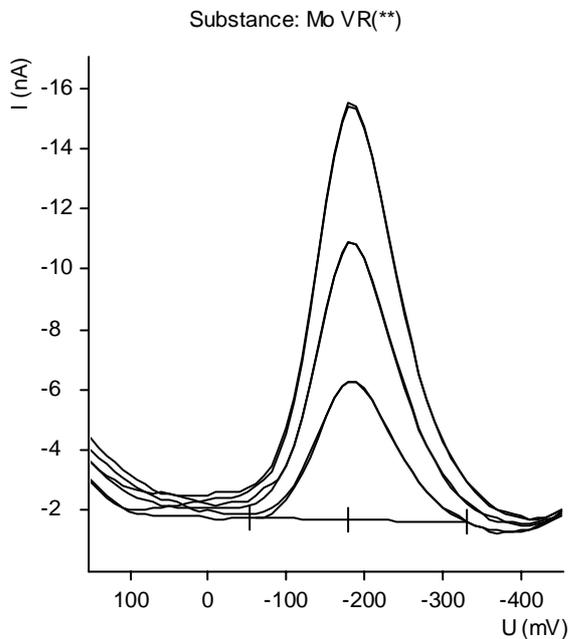


Abb. 2 Beispiel einer Bestimmung von Mo mit dem 746 VA Trace Analyzer