МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 91-Х

БОР

МОСКВА
1969

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 91-Х

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 91-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 16 от 23.VI.69 г. /

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 91-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 16 от 28.УI.69г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября 1969 г.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ x)

Метод заключается в переведении борной кислоты в бороманнитовую кислоту и титровании ее раствором едкой щелочи.

Борную кислоту, как очень слабую /константа диссоциации первой ступени -6.10^{-10}/, нельзя непосредственно титровать раствором едкой щелочи. При добавлении же в раствор маннита борная кислота образует бороманнитовую кислоту, обладающую более сильными кислотными свойствами /константа диссоциации -6.10^{-6}/[2].

$$H_3BO_3 + 2C_6H_{14}O_6 = H[BO_2(C_6H_8(OH)_6)_2] + H_2O$$

Бороманнитовую кислоту титруют раствором едкого натра в присутствии индикатора бромтимолового синего/pH=6-7,6/

$$H[BO_2(C_6H_8(OH)_6)_2] + NaOH = Na[BO_2(C_6H_8(OH)_6)_2] + H_2O$$

Предварительно с тем же индикатором оттитровывают и присутствующую в растворе соляную кислоту[6]. Присутствие фторидов замедляет титрование соляной кислоты вследствие медленного разрушения образовавшихся борофторидных соединений; поэтому на этой стадии анализа титровать надо медленно и особо тщательно[7].

Титрованию бороманнитовой кислоты с бромтимоловым синим мешают катионы, осаждаемые щелочью, углекислота и большие количества фосфат- и арсенатионов.

Большая часть руд, содержащих минералы бора /борацит, бура, колеманит, улексит, кернит и др./, легко разлагается со-

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВСЕГЕИ, 1969 г.

ляной кислотой. Людвигит разлагается соляной кислотой 1:1. Пробу разлагают при нагревании, применяя обратный холодильник, чтобы предотвратить потерю борной кислоты. При осторожном и кратковременном нагревании под стеклом раствора бората в присутствии разбавленной минеральной кислоты борная кислота не улетучивается [3]. Так как в присутствии фтора бор может улетучиваться, то при анализе флюорита растворы нагревают с обратным холодильником [6].

Боросиликаты /турмалин, аксинит, данбурит / и трудно-растворимые бораты /ашарит / разлагают сплавлением с содой в платиновых тиглях; сплав разлагают соляной кислотой. При разложении минералов, содержащих большие количества бора, например, турмалина, рекомендуется двукратное сплавление. Количественное извлечение бората из сплава зависит от соотношения в минерале кремнезема и основных окислов металлов. При высоком содержании основных окислов к пробе добавляют 0,1–0,5 г SiO_2 и разлагают минерал сплавлением с шестикратным количеством соды [3].

Породы, содержащие мышьяк или большое количество пирита, гематита, мартита, магнетита, разлагают спеканием со смесью Эшка в фарфоровых тиглях.

Если алюминий и железо присутствуют в количестве не более 10 мг каждого, то их мешающее действие при анализе кислоторастворимых боратов простого состава устраняют тем, что связывают их в комплекс, добавляя комплексон Ш.

Марганец не мешает определению бора, если содержание его в титруемом растворе не превышает 1 мг.

При анализе кислоторастворимых боратов сложного состава мешающие катионы могут быть отделены ионообменным методом на катионите КУ-2 [8].

При титровании бороманнитовой кислоты с индикатором бромтимоловым синим допускается присутствие в титруемом объеме фосфатов до 15 мг и арсенатов до 40 мг.

Углекислоту, мешающую титрованию бороманнитовой кислоты, предварительно удаляют кипячением подкисленного раствора.

При анализе боросиликатов и трудноразлагаемых боратов кремневая кислота, железо, алюминий, титан, большая часть

марганца могут быть отделены гидролитическим осаждением в присутствии карбоната бария, причем в растворе необходим избыток хлорида бария для переведения в раствор образующегося метабората бария[I]. Для полного отделения фосфат - и арсенатионов содержание алюминия и железа должно более чем в I0 раз превышать содержание P_2O_5 (As_2O_5).

Гидролитическое отделение мешающих элементов в присутствии карбоната бария может быть применено и при анализе кислоторастворимых боратов.

Метод рекомендуется для определения бора при содержании его от I% и выше / в пересчете на B_2O_3 /[x)].

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание B_2O_3, %	Допустимые расхождения, отн. %
30 - 39,99	4,3
20 - 29,99	6,8
I0 - I9,99	9,5
5 - 9,99	II
2 - 4,99	I6
I - I,99	25

x) В практике лаборатории ВСЕГЕИ наблюдались случаи анализа турмалина, содержащего сульфиды железа и меди. При обработке карбонатом бария железо осаждается но медь частично переходит в раствор и вызывает преувеличенные результаты при титровании борной кислоты едкой щелочью[1].

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная, I:I, I:20.

2. Кислота соляная, 2 н. и 4 н.растворы. I64,6 мл и 329,2 мл соляной кислоты d I,I9[x] разбавляют водой до I л.

3. Натр едкий, ~ 2н. раствор, не содержащий карбонатов.500 г едкого натра осторожно растворяют в 500 мл ди - стиллированной воды и оставляют в цилиндре, закрытом резиновой пробкой,на 2-3 недели /до просветления/; примесь карбоната натрия при этом выпадает в осадок. Прозрачный, приблизительно 20 н. раствор декантируют; I00 мл раствора доливают водой, свободной от углекислоты, до I л. При хранении раствор защищают от попадания в него углекислого газа.

4. Аммоний роданистый, I0%- ный раствор.

5. Барий хлористый, кристаллический.

6. Натрий углекислый безводный и насыщенный водный раствор.

7. Комплексон Ш /трилон Б/, 0,05 М раствор. Навеску I8,63 г растворяют в 200-300 мл воды, фильтруют и доводят объем раствора до I л.

8. Маннит, кристаллический.

9. Смесь Эшка. 2 весовых части окиси магния ч.д.а. тщательно смешивают с I весовой частью углекислого натрия ч.д.а.

I0. Стандартный раствор бора. Навеску перекристалли - зованной и высушенной на воздухе борной кислоты I,7759 г помещают в мерную колбу на I л, растворяют в воде и доливают до метки водой. I мл раствора содержит I мг B_2O_3.

II. Натр едкий, титрованный 0,I н. раствор. 5 мл приблизительно 20 н. раствора едкого натра доливают водой,свободной от углекислоты , до I л. Титр устанавливают по стандартному раствору бора в тех же условиях, в каких определяют бор в ходе анализа.

---

x) d -относительная плотность.

12. Индикатор бромтимоловый синий, 0,1%-ный раствор. Навеску 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл спирта.

13. Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

14. Лакмусовая бумага.

Подготовка хроматографической колонки

15-20 г катионита КУ-2 / крупность зерен 0,25-0,5 мм/ помещают в стакан, заливают 100 мл 2 н. соляной кислоты и оставляют на ночь для набухания. Смолу переносят в хроматографическую колонку высотой 250-300 мм и диаметром 15-20 мм, в нижний конец которой впаяна стеклянная сетка или помещена стеклянная вата. Винтовой зажим позволяет регулировать скорость вытекания жидкости.

Для очистки смолы от посторонних ионов через колонку пропускают 200-250 мл 4 н. соляной кислоты со скоростью 4-5 мл/мин. Полноту очистки устанавливают по отрицательной реакции фильтрата на железо с роданидом аммония или калия. Затем с той же скоростью промывают колонку дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата по метиловому оранжевому.

Ход анализа

Разложение пробы и подготовка к титрованию

Кислоторастворимые бораты простого состава / допускается содержание в навеске алюминия и железа до 25 мг каждого /. Навеску 0,2- 0,5 г, в зависимости от предполагаемого содержания бора, помещают в коническую колбу емкостью 250мл, приливают 40-50 мл соляной кислоты 5:100, покрывают воронкой и кипятят в течение 10 минут, добавляя, если необходимо, воду до первоначального объема[x]. Остывший раствор

---

x) Исследование Ю.М.Кострикина и В.А.Коровина показало, что кислые растворы, содержащие бор, можно кипятить без обратного холодильника. Потери борной кислоты возможны только при выпаривании растворов досуха[5]. При анализе флюоборита применение обратного холодильника при кипячении кислых растворов обязательно[7].

вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой, перемешивают и дают отстояться осадку.

Аликвотную часть прозрачного раствора 100 мл переносят в коническую колбу. В случае необходимости раствор сначала фильтруют и затем отбирают аликвотную часть. Приливают 15-20 мл раствора комплексона Ш и 10 капель индикатора бромтимолового синего. Раствор готов для титрования.

Кислоторастворимые бораты сложного состава. Навеску 0,2- 0,5 г, в зависимости от предполагаемого содержания бора, помещают в коническую колбу, приливают 20 мл соляной кислоты 1:20 и кипятят в течение 10 минут, закрыв колбу воронкой и добавляя, если нужно, воду до первоначального объема. При анализе людвигита навеску растворяют 10 мл HCℓ 1:1 и применяют маленький обратный холодильник.

Колбу охлаждают, обмывают воронку дистиллированной водой и отфильтровывают осадок, промывая его горячей водой. Фильтрат нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра до появления мути, которую растворяют в минимальном количестве соляной кислоты. Полученный раствор, объем которого не должен превышать 50-70 мл, пропускают через колонку катионита в H^+-форме со скоростью 4 мл/мин. Затем промывают колонку 200 мл дистиллированной воды для вымывания борной кислоты, механически задержавшейся в колонке. Промывные воды соединяют с основным фильтратом. Фильтрат нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра по индикатору бромтимоловому синему, подкисляют несколькими каплями солянсй кислоты 1:1 и кипятят в конической колбе, покрытой воронкой, 10 минут для удаления углекислого газа.

Если 2 н. раствор едкого натра не содержит карбонатов, то кипятить фильтрат не нужно.

По охлаждении раствора обмывают воронку и определяют бор титрованием всего раствора или его аликвотной части.

Колонку с катионитом промывают 4 н. соляной кислотой для вымывания катионов, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и снова используют для анализа.

Трудноразлагаемые породы /боросиликаты/. Навеску боросиликата 0,5 г сплавляют в платиновом тигле с шести - кратным количеством соды.[x)]

Если анализируемая порода содержит мышьяк или боль - шое количество железистых минералов, навеску смешивают с 3 г смеси Эшка и помещают в фарфоровый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси Эшка. Этой же смесью покрывают навеску в тигле. Тигель помещают в холодный муфель, постепенно нагревают и спекают при 800-900°С в течение 2-3 часов. Спек легко отстает от стенок тигля.

Сплав или спек переносят в стакан, выщелачивают 50 - 70 мл горячей воды и нейтрализуют раствор соляной кислотой 1:1, добавляя ее в небольшом избытке. Если остаток после спекания трудно растворяется, его можно оставить на ночь.

Полученный раствор /может оставаться нерастворенной только кремнекислота / переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и прибавляют 10-15 г хлористого бария, после растворения которого добавляют 10 капель индикатора бромтимолового синего и приливают насыщенный раствор соды до выпадения осадка карбонатов и изменения окраски индикатора и избыток 0,5-1,0 мл. Большого избытка соды вводить не следует , т.к. в растворе должен остаться избыток хлорида бария. Если переход окраски индикатора трудно заметить из-за интенсивной окраски раствора, что бывает в сильно железистых пробах, то можно нейтрализовать раствор по лакмусовой бумаге. Раствор с осадком кипятят 5-10 минут, осторожно помешивая. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой и перемешивают. Дают отстояться осадку / можно оставить на ночь /. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу или стакан и первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают аликвотную часть 100 мл в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями соляной кислоты 1:1 по индикатору бромтимоло-

---

х) При высоком содержании основных окислов к пробе добавляют 0,1-0,5 г двуокиси кремния и сплавляют с шестикратным количеством соды.

вому синему; окраска раствора из синей должна перейти в желтую . В колбу вставляют воронку и раствор кипятят в течение IO минут для удаления углекислого газа. По охлаждении раствора снимают воронку и обмывают ее дистиллированной водой. Раствор готов для титрования.

Титрование

В полученном одним из указанных способов растворе сначала оттитровывают соляную кислоту 0,I н. раствором едкого натра. Титруют до изменения окраски бромтимолового синего от желтой до синей. В присутствии в пробе фтор-ионов титрование на этой стадии идет медленно: необходимо следить,не исчезает ли окраска индикатора, характерная для него в щелочном растворе, в течение I-2 минуты,и продолжать титрование до неисчезающей окраски.

К оттитрованному раствору прибавляют приблизительно 3 г маннита и перемешивают до его растворения.

В присутствии борной кислоты раствор приобретает желтую окраску. Образовавшуюся бороманнитовую кислоту титруют 0,I н. раствором едкого натра до появления синей окраски. Добавляют еще приблизительно 0,5 г маннита и,если окраска раствора изменяется, продолжают титрование. Титруют до тех пор, пока раствор при добавлении новой порции маннита не перестанет принимать окраску, характерную для индикатора в кислом растворе.

Параллельно анализу ведут глухой опыт и вводят соответствующую поправку.

Вычисление результатов анализа. Содержание трехокиси бора в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% B_2O_3 = \frac{T(M-м)\cdot A\cdot 100}{Б.Н.}$$

где Т – титр едкого натра, г/мл B_2O_3;

М – объем раствора едкого натра, пошедшего на титрование ,мл;

м – объем раствора едкого натра,пошедшего на титрование раствора глухого опыта, мл;

А - общий объем раствора , мл;

Б - объем титруемого раствора,мл;

Н - навеска, г.

Литература

I. Анализ минерального сырья. Под ред.Ю.Н. Книпович и Ю.В. Морачевского. Госхимиздат, 1956, 1959 гг.

2. Блок Н.И. Качественный химический анализ. Госхимиздат, 1952, стр. 491.

3. Долежал Я. , Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд-во "Мир", М.1968.

4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности /воспроизводимости/ результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР,ВИМС, М. 1968.

5. Кострикин Ю.М., Коровин В.А. К вопросу об улетучивании борной кислоты, Зав.лаб. 26, № 1,60 /1960/.

6. Лыгалова В.Н., Захарова В.А. Методика определения бора в осадочных породах. В книге Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений.АН СССР,1963.

7. Столярова И.А., Мойжес И.Б. Анализ борсодержащих минералов с применением ионного обмена и комплексометрии. Химический анализ минералов. Труды ВСЕГЕИ, т.125, стр.157, 1966.

8. Столярова И.А., Николаева Г.В. Объемный метод определения бора в кислоторастворимых боратах с хроматографическим отделением сопутствующих катионов. Методы химического анализа минерального сырья. ВИМС, Госгеолтехиздат, в.5, стр. 11, 1959.

Сдано в печать 22/УП-69г.Подп.к печ. 15/Х-69г.
Д-42137 Заказ 70. Тираж 1000 экз.

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют , - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru