МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция № 174-Х

БОР

Москва
1980

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 174-Х

Согласовано
Начальник Управления
научно-исследовательских
организаций Мингео СССР
член коллегии
Н.П.Лаверов

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА ПО РЕАКЦИИ С АШ-РЕЗОРЦИНОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1980

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.75 г. инструкция № I74-X рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 33 от 30.I.79 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Зам.председателя секции химических методов Л.Н.Любимова

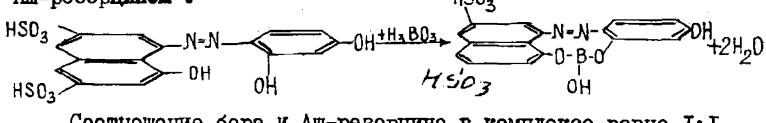
Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I74-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 33 от 30.I.79 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.УШ.80

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА ПО РЕАКЦИИ С АШ-РЕЗОРЦИНОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ[x/]

Сущность метода

Методика фотометрического определения бора, разработанная Е.В.Фуртовой, В.Н.Каплиной и Н.А.Степановой, основана на способности борной кислоты образовывать в слабой уксуснокислой среде (pH=5,3-5,8) окрашенное комплексное соединение с Аш-резорцином[4].



Соотношение бора и Аш-резорцина в комплексе равно I:I . Максимум светопоглощения находится при λ=490 нм. Молярный коэффициент светопогашения комплекса равен I0000. Реакция бора с Аш-резорцином протекает во времени, поэтому растворы фотометрируют на следующий день после их приготовления (через I7-I8 часов).

Определению бора мешает ряд элементов. Алюминий и бериллий образуют с Аш-резорцином окрашенные соединения: 0,5 мг алюминия эквивалентны I мкг бора, 50 мкг бериллия эквивалентны 6 мкг бора. Железо, марганец, сильные окислители и восстановители разрушают реагент. Кремнекислота и титан не дают реакции с Аш-резорцином, но при подкислении раствора выпадают в осадок. Кобальт, никель, медь и хром мешают собственной окраской при их содержании более 0,5 мг каждого в фотометрируемом объеме.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа. С изданием настоящей инструкции должна быть изъята из употребления инструкция № 78-Х.

Ввиду неспецифичности реакции бора с Аш-резорцином мешающее влияние сопутствующих элементов должно быть устранено в ходе анализа.

Разложение[1,2] анализируемого материала спеканием со смесью соды и окиси цинка (1:4) или сплавлением с содой , выщелачивание спека или сплава горячей водой с последующей нейтрализацией раствора до pH=5,6 (по индикатору п-нитрофенолу)[х/] позволяет освободиться от кремнекислоты, титана, железа, алюминия, бериллия[хх/], основной массы кальция, магния и частично никеля и меди. Все эти элементы остаются в нерастворимом остатке. В растворе содержатся бор, марганец, кобальт, вольфрам, молибден, фтор, следы никеля и меди.

При добавлении в горячий раствор 1-2 капель перекиси водорода или этилового спирта марганец выпадает в осадок.

Кобальт, никель, медь и хром отделяют на катионите КУ-2. Хром УІ перед отделением восстанавливают до хрома Ш. Бор находится в фильтрате в виде аниона BO_3^{3-} . Микрограммовые количества мешающих элементов, остающиеся в растворе после отделения, связывают трилоном Б.

Определению бора с Аш-резорцином не мешают молибден при при его содержании до 0,02 мг, вольфрам У до 1 мг, цинк до 2,5 мг, свинец до 2,5 мг в фотометрируемом растворе.

Не мешают также определению бора анионы Cl^- и NO_3^- при их содержании до 100 мг, SO_4^{2-} при содержании >100 мг, HPO_4^{2-} до 500 мг, CO_3^{2-} до 500 мг, F^- до 20 мг[ххх/] в фотометрируемом растворе.

На величину оптической плотности комплекса бора с Аш-резорцином влияет солевой состав, что необходимо учитывать при изменении объема аликвотных частей раствора, взятых для определения, и при построении графика.

х/ При сплавлении с содой в нейтрализованный раствор добавляют 3 г окиси цинка.

хх/ При содержании больших количеств бериллия (напр., в минералах бериллия) его отделяют с помощью сульфосалициловой кислоты[5].

ххх/ Методику можно использовать для определения бора в породах, содержащих не более 8% фтора.

Оптическую плотность комплекса измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при λ =536 нм (светофильтр № 5), на спектрофотометре СФ-4, СФ-16 или на спектроколориметре "Спекол" при λ =530 нм.

Метод рекомендуется для определения бора в горных породах при содержании от 6.10^{-3} до 3,0% B_2O_3.

В табл. I приведены допустимые расхождения[3] при определении бора, расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции и запас точности.

Таблица I

Допустимые расхождения ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности ($Ƶ = Д_{доп}/Д_{эксп}$)

Содержание B_2O_3, %	$Д_{доп}$, отн.%	$Д_{эксп}$, отн. %	Ƶ
I - I,99	25	22	I,I
0,6-0,99	33	-	-
0,2-0,499	42	39	I,I
0,I-0,I99	52	45	I,2
0,05-0,099	67	58	I,2
0,02-0,049	75	59	I,3
0,0I-0,0I9	80	62	I,3
0,005-0,0099	83	63	I,3

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная $d^{x/}$ I,I9 х.ч. и разбавленная I:I и I:9.

2. Кислота уксусная, 2 н. раствор (II6 мл ледяной уксусной кислоты доливают дистиллированной водой до I л).

3. Аммиак, 25%-ный раствор и разбавленный I:9.

4. Натрий углекислый (сода), х.ч.

5. Натрий уксуснокислый, 2 н. раствор (272 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ х.ч. растворяют в I л воды).

6. Окись цинка. Растворяют I00 г $ZnCl_2$ (или $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$) в 300 мл воды, если нужно, фильтруют. Из раствора осаждают гидроокись цинка меньшим, чем требуется по расчету, количеством щелочи (КОН или NaOH). Осадок гидроокиси от-

x/ d - относительная плотность.

фильтровывают через воронку Бюхнера и промывают 8-10 раз теплой водой (по 50-60 мл). Влажный осадок помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и сушат при 100-120°С, часто перемешивая, затем прокаливают 3-4 часа при 500-550°С и растирают в фарфоровой ступке[x].

7. Перекись водорода, 3%-ный раствор.

8. Аш-резорцин, 0,05%-ный водный раствор[xx].

9. Трилон Б, 4%-ный водный раствор. Раствор нейтрализуют аммиаком в присутствии индикатора п-нитрофенола до pH ~5,6.

10. Буферный раствор с pH=5,57. Смешивают 100 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 900 мл 2 н. раствора ацетата натрия, величину pH проверяют на pH-метре.

11. Раствор для разбавления. Спекают 30 г смеси соды и окиси цинка в отношении 1:4 в течение 1,5-2 часов при 900°С или сплавляют 30 г соды (в зависимости от метода разложения пробы). Спек или сплав переносят в стакан и выщелачивают горячей водой (200-300 мл). Раствор помещают в мерную колбу на 500 мл, нейтрализуют до pH=5,6 по п-нитрофенолу (если раствор получен после сплавления соды, добавляют 15 г окиси цинка), доливают до метки водой, дают отстояться и фильтруют.

12. Цинк металлический гранулированный, х.ч.

13. Смесь соды и прокаленной окиси цинка. Безводную соду смешивают в отношении 1:4 с окисью цинка и растирают смесь в фарфоровой ступке до однородного состояния.

14. Стандартные растворы бора.

Раствор А. Навеску 0,572 г перекристаллизованной борной

---

x/ Окись цинка ос.ч. (некоторые партии), выпускаемая ленинградским заводом "Красный химик", непригодна для анализа, так как она представляет собой пылевидный (мелкодисперсный) порошок, образующий в слабокислом растворе устойчивую нефильтрующуюся взвесь.

xx/ Аш-резорцин как заводского производства, так и синтезированный в лаборатории следует хранить в темной склянке в прохладном месте, так как в процессе хранения он может разложиться подобно всем органическим реагентам. Чтобы проверить реагент, его добавляют к одному-двум растворам, по которым строят график. Отсутствие окраски показывает, что реактив негоден к употреблению.

кислоты растворяют в воде в мерной колбе на 1 л. В 1 мл раствора А содержится 100 мкг бора.

Раствор Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. В 1 мл раствора Б содержится 10 мкг бора.

Раствор В. 10 мл раствора Б помещают в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают. В 1 мл раствора В содержится 1 мкг бора.

Растворы Б и В готовят в день применения.

15. Индикатор п-нитрофенол, 0,1%-ный водный раствор.

16. Индикаторная бумага универсальная.

17. Катионит КУ-2 в Н-форме.

18. Хроматографические колонки диаметром 8-10 мм и высотой 100-150 мм. Колонку подготавливают к работе следующим образом. Навеску катионита КУ-2 10-12 г растирают до крупности 0,2 мм, помещают в стакан, заливают водой и оставляют на сутки для набухания. Основную массу посторонних ионов отмывают 4 н. соляной кислотой в стакане до получения бесцветного раствора. Заполняют колонку промытым катионитом и окончательно промывают его 4 н. соляной кислотой до отрицательной реакции на Fe^{3+} (проба с роданидом калия или аммония).

Ход анализа

Разложение пробы

Простые силикатные породы. Навеску пробы 0,1-1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания бора) тщательно смешивают в платиновом тигле с 6 г смеси соды и окиси цинка и покрывают небольшим количеством той же смеси. Одновременно ведут холостой опыт. Тигель помещают в холодную муфельную печь, постепенно нагревают ее до 850-900°С (контроль по термопаре с гальванометром) и спекают смесь при этой температуре в течение 1,5-2 часов (более высокой температуры следует избегать, так как спек получается очень плотным и с трудом распадается при выщелачивании водой).

Породы, содержащие труднорастворимые минералы бора (турмалин, данбурит, ашарит и др.). Навеску пробы 0,1-1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания бора) сплавляют в платино-

вом тигле с 6-10-кратным количеством соды (при большом содержании основных окислов добавляют 0,1-0,5 г двуокиси кремния).

Остывший спек или сплав переносят горячей водой (30-50 мл) в кварцевый или полиэтиленовый стакан и обмывают тигель несколькими каплями соляной кислоты I:9 для растворения остатков спека или сплава. Если в пробе содержится марганец, раствор получается зеленого или розового цвета. Его обесцвечивают, добавляя 1-2 капли этилового спирта или 3%-ного раствора перекиси водорода. Раствор нагревают на водяной бане до полного распада спека или сплава. Остывший раствор с осадком переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 4-5 капель индикатора п-нитрофенола (появляется желтая окраска) и постепенно нейтрализуют соляной кислотой I:I до обесцвечивания раствора (pH=5,6)[x]. Выдерживают раствор 30-40 минут и, если вновь появляется желтая окраска, добавляют несколько капель соляной кислоты I:9 до обесцвечивания раствора[xx]. Доливают до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня. На другой день раствор отфильтровывают в кварцевый или полиэтиленовый стакан (или колбу).

Определение бора

<u>В простых силикатных породах.</u> Аликвотную часть раствора[xxx] от 2 до 25 мл помещают в мерную колбу на 50 мл (если взято меньше 25 мл, доливают до этого объема раствором для разбавления, чтобы уравнять солевой состав анализируемого раствора и растворов для построения графика), добавляют 5 мл 4%-ного раствора трилона Б, 5 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл 0,05%-ного раствора Аш-резорцина[xxxx], доливают до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня.

---

x/ Не следует оставлять щелочные растворы в стеклянной посуде: их надо сразу нейтрализовать.

xx/ При разложении навески сплавлением с содой после нейтрализации раствора до pH=5,6 добавляют 3 г окиси цинка.

xxx/ Если вновь появилась желтая окраска, добавляют несколько капель соляной кислоты I:9 до ее исчезновения (pH=5,6). В присутствии хрома, никеля, кобальта и меди полностью обесцветить раствор не удается.

xxxx/ При содержании бора $n.10^{-3}$% добавляют 2,5 мл 0,05%-ного раствора Аш-резорцина.

В породах, содержащих хром, никель, кобальт, медь. Аликвотную часть раствора от 2 до 25 мл помещают в кварцевый стакан емкостью 50 мл (если взято меньше 25 мл, доливают до этого объема водой), подкисляют соляной кислотой 1:1 до pH=2 (по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 1-2 мл [illegible]ной кислоты 1:1, три гранулы металлического цинка, ставят на кипящую водяную баню и выдерживают раствор до полного восстановления хрома VI до хрома III (переход окраски от желтой к зеленой). Затем нейтрализуют аммиаком до pH=1,5-2 и пропускают через колонку с катионитом [illegible]2 в H-форме со скоростью 4 мл/мин. Колонку промывают водой (30 мл), подкисленной соляной кислотой до pH=2 (порциями по 5 мл), фильтрат собирают в кварцевый стакан, выпаривают на водяной бане до объема 10-20 мл и переносят в мерную колбу на 50 мл. Раствор нейтрализуют по индикатору п-нитрофенолу сначала 25%-ным раствором аммиака, а затем разбавленным 1:9 до pH=5,6. Добавляют 5 мл 4%-ного раствора трилона Б, 5 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл 0,05%-ного раствора Ан-резорцина, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня.

На следующий день (через 17-18 часов) измеряют оптическую плотность раствора, полученного одним из описанных способов, на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 (λ =536 нм), на спектроколориметре Спекол (λ =530 нм) и др. в кювете с толщиной слоя 20 мм (для содержаний бора 0,5-5,0 мкг в 50 мл) или в кювете с толщиной слоя 5 или 10 мм (для содержаний бора 2-50 мкг в 50 мл). Раствором сравнения служит раствор холостого опыта. Содержание бора в растворе определяют по градуировочному графику.

Построение градуировочных графиков

График для определения содержания бора порядка 0,00n%. В мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора В, содержащего 1 мкг бора в 1мл (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг бора). Прибавляют 25 мл раствора для разбавления, 5 мл 4%-ного раствора трилона Б, 5 мл буферного раствора, 2,5 мл 0,05%-ного раствора

Аш-резорцина, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, как описано выше в кювете с толщиной слоя 20 мм.

График для определения содержания бора от 0,0% до 3%. В мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг бора в 1 мл (0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50 мкг бора). Прибавляют 25 мл раствора для разбавления, 5 мл 4%-ного раствора трилона Б, 5 мл буферного раствора, 5 мл 0,05%-ного раствора Аш-резорцина, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, как описано выше, в кювете с толщиной слоя 10 мм или 5 мм.

По полученным результатам строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание бора в мкг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа

Содержание бора (B_2O_3) вычисляют по формуле

$$C_{B_2O_3} = \frac{A \cdot V \cdot 3{,}22 \cdot 100}{a \cdot H \cdot 10^6} \%,$$

где $C_{B_2O_3}$ - содержание бора, %;

A - количество бора в аликвотной части раствора, найденное по графику, мкг;

V - объем анализируемого раствора, мл;

a - объем аликвотной части раствора, мл;

H - навеска, г;

3,22 - коэффициент пересчета содержания бора на B_2O_3.

СИНТЕЗ АШ-РЕЗОРЦИНА

Получение диазосоединения Аш-кислоты

К навеске очищенной Аш-кислоты 9,6 г (I0,6 г техн.) приливают I50 мл воды, к которой добавлено 6 мл соляной кислоты d I,I9, нагревают до 30–35°С и при этой температуре постепенно (в течение 20 мин.) прибавляют раствор $NaNO_2$ (2,I г в 30 мл воды). Полученное диазосоединение в виде золотисто-желтых нитей отфильтровывают[x/] и промывают небольшим количеством воды.

Получение азосоединения

Навеску резорцина 3 г растворяют в I20 мл I0%-ного раствора Na_2CO_3 . При комнатной температуре постепенно прибавляют диазосоединение, непрерывно перемешивая раствор. После прибавления всего количества диазосоединения раствор выдерживают в течение двух часов. Затем раствор подкисляют соляной кислотой I:I до кислой реакции (по конго). Выпавший коричневый осадок отфильтровывают, высушивают при комнатной температуре и дважды перекристаллизовывают из разбавленной I:I ледяной уксусной кислоты. Высушивают при I50–I60°С до постоянного веса. Получается I,5 г продукта сочетания Аш-кислоты с резорцином, кристаллизующегося с одной молекулой воды.

Теоретический выход, считая на Аш-кислоту, составляет II%.

---

x/ Диазосоединение нельзя оставлять на фильтре, так как в сухом состоянии оно взрывоопасно.

Литература

I. Гиллебрандт В. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., I957.

2. Долежал Я.,Повондра П.,Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. "Мир", М., I968.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, I975.

4. Полуэктов Н.С., Никонова М.П. Труды комиссии по аналитической химии. Ш (IУ) стр. I88 .Изд. АН СССР, I95I.

5. Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах. Материалы семинара МДТП. М., I977 стр. 97.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х

Инструкция № I74-Х
Заказ № 2I5. Л-69758. Подписано к печати I8/УШ-80 г.
Объем 0,9 уч.-изд.л. Тираж I000
Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.П.ЛАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[1] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Количественный анализ

[1] Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru