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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 78-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 № 78-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 78 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория - при содержании бора от 0,05 до 1,5% и для анализа рядовых геохимических проб - УІ категория - при содержании бора от 0,008 до 0,05%.

/ Протокол № 13 от 6.УІ.68 г. /

Председатель НСАМ В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 78-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968 г./и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 июля 1968 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ x/

Сущность метода

Бор III образует с фтористым натрием в растворе при нагревании фтористый анионный комплекс BF^-_4. Фтористый комплекс реагирует с красителем кристаллическим фиолетовым /КФ/, образуя фторборат кристаллического фиолетового/КФBF_4/, который экстрагируется бензолом, окрашивая его в синий цвет[1,2,4,5]. Окрашенный экстракт фотометрируют.

Коэффициент экстракции зависит от кислотности водной фазы. Наиболее полное извлечение фторбората кристаллического фиолетового достигается при содержании избыточной серной кислоты 0,05-0,07 г экв/л. Допускается присутствие незначительного избытка фтор-иона: при большом избытке возрастает интенсивность окраски раствора глухого опыта, что объясняется одновременной экстракцией соединения фторида с кристаллическим фиолетовым[1,2].

Ход анализа твердых проб дан для определения общего содержания бора /А/, для определения кислоторастворимого бора /Б/ и для определения бора в природных водах /В/. При анализе по варианту А навеску разлагают сплавлением с углекислым калием-натрием, по варианту Б- обработкой 1%-ным раствором серной кислоты. При анализе по варианту А

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией Бронницкой геолого-геохимической партии ИМГРЭ, 1968 г.

часть фтора расходуется на образование прочных фторидных комплексов некоторых компонентов пробы – кремния, титана, алюминия, циркония и др., остающихся в нерастворимом остатке при определении кислоторастворимого бора: поэтому в этом варианте в раствор вводят большее количество фтористого натрия, чем в варианте Б.

Навеска в обоих вариантах не должна превышать 0,25г, а при анализе кварцитов и минералов циркония и титана – 0,15 г. При бо́льших навесках может измениться величина pH, так как часть кислоты пойдет на нейтрализацию компонентов пробы и, кроме того, переход бора в реакционноспособную форму может оказаться неполным ввиду недостатка фтор-ионов.

Для создания требуемой кислотности водной фазы при экстракции строго нормируют количество всех прибавляемых реактивов. При разложении по варианту А навеску плавня / 3,00 г / берут с погрешностью не более ± 0,02 г. При выщелачивании сплава добавляют 20,0 мл 4 н. серной кислоты / 11,5 мл расходуется на нейтрализацию плавня, 2,0 мл на нейтрализацию фтористого натрия, 6,5 мл на создание избыточной кислотности/. Для разложения пробы в варианте Б берут 4,0 мл 4 н. серной кислоты, из которых 1 мл расходуется на нейтрализацию фтористого натрия.

Экстракция фторбората кристаллического фиолетового уменьшается при повышении концентрации нейтральных солей в растворе. Поэтому калибровочные кривые для определения общего бора и кислоторастворимого бора имеют различные углы наклона.

В условиях определения в экстракт переходит, в зависимости от солевого состава раствора и температуры, от 18 до 22% бора, содержащегося в исходном растворе[1,4]. Температурный коэффициент экстракции близок к 1% /градус, что вынуждает термостатировать растворы перед определением или применять сезонные градуировочные графики. Окраска экстрактов устойчива в течение по меньшей мере суток.

Определению бора мешают тантал, рений, нитраты и

ртуть. При определении общего бора за I мкг бора могут быть приняты IO мкг тантала, 20 мкг рения, 2 мг аниона NO_3. Ртуть улетучивается при сплавлении навески с углекислым калием.

Условный молярный коэффициент светопогашения при длине волны 595 нм равен I6000. Для измерения светопоглощения экстрактов в одинаковой степени пригодны фотоколори - метры ФЭК-Н, ФЭК-56, ФЭК-Н-57 и спектрофотометры. При содержании в аликвотной части раствора, взятой для экстракции, I мкг бора и при толщине слоя 5 см оптическая плот - ность экстрактов /за вычетом оптической плотности раствора глухого опыта / составляет : при измерении на ФЭК-Н около 0,I5, на ФЭК-56 или ФЭК-Н-57- около 0,25, на спектрофотометре - около 0,30. Прямолинейность градуировочных графиков сохраняется до содержания IO мкг бора в аликвотной части раствора.

Определяемый минимум бора составляет, в зависимости от величины оптической плотности раствора глухого опыта, 0,2-0,4 мкг или 0,002- 0,004%.

Метод рекомендуется для определения бора в горных породах при содержании его от 0,003 до I,5%, а также в солях и природных водах.

Погрешность определения при содержании бора от 0,02 до I,5% укладывается в допустимые расхождения/см.таблицу I/.

Для содержаний бора от 0,003 до 0,02% расхождение между параллельными определениями не превышает 60-30% /по опыту работы лаборатории /.

Таблица I.

Допустимые расхождения[3]

Содерж. B_2O_3 абс.%	Содерж. B абс.%	Допустимые расхожд.отн.%
2-5	0,7 - I,5	I3 - 8
I-2	0,3 - 0,7	20-I3
0,2-I	0,07-0,3	30-20
0,05-0,2	0,02-0,07	45-30

Реактивы и материалы х/

I. Серная кислота, разбавленная I:8 /4 н./. Концентрацию кислоты проверяют по углекислому калию-натрию. На титрование водного раствора 3,0 г углекислого калия-натрия по метиловому оранжевому должно пойти II,5 - II,9 мл раствора серной кислоты. В противном случае изменяют концентрацию кислоты до требуемой величины.

2. Калий - натрий углекислый /или смесь эквимолярных количеств безводных углекислых солей калия и натрия/

3. Натрий фтористый х.ч. или ч.д. а.

4. Двуокись кремния безводная

5. Бензол х.ч. / для криоскопии/ или перегнанный.

6. Стандартные растворы бора:

Раствор А. 0,572 г борной кислоты, перекристаллизованной и высушенной на воздухе, помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в воде и доливают водой до метки. I мл раствора А содержит I мг бора.

Раствор Б. 5 мл раствора А переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают до метки водой. I мл раствора Б содержит 20 мкг бора.

7. Кристаллический фиолетовый, 0,5% -ный водный раствор.

х/ Реактивы / фтористый натрий, карбонаты/ часто бывают загрязнены бором. Пригодными считаются такие реактивы, при применении которых оптическая плотность экстракта глухого опыта эквивалентна не более чем 0,3 мкг бора в аликвотной части раствора, взятой для определения.

Ход анализа

А. Определение общего содержания бора. Навеску не более 0,25 г / при анализе высококремнистых материалов и минералов титана и циркония не более 0,15 г / сплавляют в платиновом тигле с 3 г безводного $KNaCO_3$ [х].

Навеску плавня берут на технических весах с погрешностью не более ± 0,02 г. Тигель со сплавом переносят в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, в который предварительно наливают 50 мл воды и из бюретки или пипетки 20,0 мл серной кислоты 1:8. После растворения сплава / можно при нагревании/ вынимают тигель из стакана, ополаскивают водой и вносят в стакан 2,0 г фтористого натрия / отвешивают на технических весах с погрешностью не более ± 0,1 г /. Закрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой чашкой и кипятят раствор на плитке 10 минут.

Б. Определение кислоторастворимого бора. Навеску не более 0,25 г помещают в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, приливают 70 мл воды и прибавляют из бюретки 4,0 мл серной кислоты 1:8. Закрывают стакан стеклом и кипятят 10 мин. Снимают стакан с плитки, вносят 1,0 г фтористого натрия и снова кипятят 5-7 минут.

Одновременно по обоим вариантам проводят глухой опыт на реактивах.

В. Определение бора в природных водах. В фарфоровый стакан помещают 100 мл воды. Если объем имеющейся для исследования воды меньше 100 мл, доливают до этого объема дистиллированной водой. Прибавляют 4,0 мл серной кислоты 1:8, 1,0 г. NaF и кипятят 5 мин.

х/ При анализе материалов с низким содержанием кремнекислоты/железные, марганцевые руды/ для лучшего сплавления навеску смешивают с 0,05- 0,07 г хорошо измельченной кремнекислоты.

Дальнейший ход анализа во всех случаях одинаков. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой, сразу же / во избежание извлечения бора из стекла / переливают обратно в фарфоровый стакан и оставляют до следующего дня.

Отбирают 10 мл раствора в делительную воронку, в которую предварительно наливают 25 мл бензола [x]. При отборе аликвотной части раствора следует избегать взмучивания осадка. Сразу же прибавляют 2,0 мл 0,5% - ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют 30 сек.[xx] После расслоения жидкости экстракт сливают в сухой стакан емкостью 50-100 мл и оставляют, закрыв часовым стеклом, на 40-60 минут до полного просветления раствора. Раствор переносят в кювету с толщиной слоя 50 или 20 мм и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6 / длина волны 584 ммк / . Нулевым раствором служит чистый бензол.

При расчете содержания бора в пробе учитывают содержание его в растворе глухого опыта, проведенного по всему ходу анализа. Если оптическая плотность испытуемого раствора выходит за пределы калибровочной кривой, повторяют определение в меньшей аликвотной части, доводя ее объем до 10 мл раствором глухого опыта.

Построение калибровочного графика для определения содержания общего бора. В фарфоровые стаканы помещают 0;

---

x/ Перед применением бензол выдерживают в водяном термостате при 20°С в течение нескольких минут.

xx/ Экстрагировать следует сразу после добавления красителя, так как при высоких содержаниях бора малорастворимый фторборат кристаллического фиолетового постепенно выпадает в осадок, что может вызвать резкое снижение результатов анализа.

I,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; I0,0; I2,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 20 мкг бора в I мл / 0; 20; 40; 60; 80; I00; I20 мкг бора/, 50 мл воды, 20 мл серной кислоты I:8, 3 г $KNaCO_3$, 2,0 г NaF, кипятят I0 мин.и далее поступают, как описано в ходе анализа.

Построение калибровочного графика для определения содержания кислоторастворимого бора. В фарфоровые стаканы вносят указанные выше объемы стандартного раствора Б, 70 мл воды, 4 мл серной кислоты I:8, I,0 г NaF, кипятят 5 мин.и далее поступают, как описано в ходе анализа.

При определении бора в природных водах пользуются вторым графиком.

Содержание бора вычисляют по формуле:

$$\% B = \frac{/ A - a /.V}{C.H.I0000}$$

где A - количество бора, найденное по калибровочному графику , мкг;

a - количество бора,найденное в растворе глухого опыта , мкг;

V - общий объем испытуемого раствора, мл;

C - объем аликвотной части раствора, мл;

H - навеска пробы, г.

Для пересчета бора на трехокись бора / B_2O_3 / полученный результат умножают на 3,2181.

Литература.

I. Блюм И.А.,Душина Т.К.,Семенова Т.В.,Щерба И.Н. Определение бора с кристаллическим фиолетовым. Зав.лаб. 27, 644,I96I. Методы химического анализа минерального сырья,вып.7. Госгеолтехиздат,I963.

2. Блюм И.А.,Семенова Т.В.,Щерба И.Я. Определение бора с метилвиолетом и бриллиантовым зеленым. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № I2,I2, I959.

3. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, I960 г.,и изменения и дополнения к ней, I962 г.

4. Каплан Б.Я.,Горбаткина А.Е. К вопросу об экстракционной колориметрии с ограниченной степенью экстракции определяемого компонента. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюллетень № 6,I7, I960.

5. Полуэктов Н.С.,Кононенко Л.И.,Лауэр Р.С. Экстракционно - фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения. ЖАХ, т.I3, № 4, 396,I958.

Сдано в печ.2/IУ-69г. Подп.к печ.I4/IУ-69г.
Л-46967Заказ 24 . Тираж I000

Ротапринт ОЗП В И М Са

ИСПРАВЬТЕ ОПЕЧАТКИ В ИНСТРУКЦИИ № 78-Х

" фотометрическое определение бора с кристаллическим фиолетовым в горных породах и в природных водах"

	Напечатано	Следует читать
Стр. 6 Раствор Б	....в мерную колбу на 200 мл	... в мерную колбу на 250 мл
Стр. 9, 2 строка сверху	/0; 20; 40; 60; 80; I00; I20 мкг бора/	/0; 20; 40; 80; I20; I60; 200; 240 мкг бора/

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