

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



Научный совет по аналитическим
методам

Химические методы

Инструкция № 174-Х

БОР

Москва
1980

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 ИСАМ "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.Лавров

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

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1980

В соответствии с приказом Минзео СССР № 496 от 29.X.76 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.Ложимова

Ученый секретарь

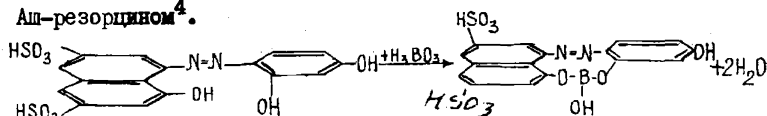
Р.С.Фридман

Инструкция № 174-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.III.80

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА ПО РЕАКЦИИ С АШ-РЕЗОРЦИНОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ^{х/}

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 (рН=5,3-5,8) окрашенное комплексное соединение с Аш-резорцином⁴.



Соотношение бора и Аш-резорцина в комплексе равно 1:1. Максимум светопоглощения находится при $\lambda=490$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса равен 10000. Реакция бора с Аш-резорцином протекает во времени, поэтому растворы фотометрируют на следующий день после их приготовления (через 17-18 часов).

Определению бора мешает ряд элементов. Алюминий и бериллий образуют с Аш-резорцином окрашенные соединения: 0,5 мг алюминия эквивалентны 1 мкг бора, 50 мкг бериллия эквивалентны 6 мкг бора. Железо, марганец, сильные окислители и восстановители разрушают реагент. Кремниевая кислота 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.

х/ 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^{I,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)^{X/} позволяет освободиться от кремнекислоты, титана, железа, алюминия, бериллия^{XX/}, 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 VI перед отделением восстанавливают до хрома III. Бор находится в фильтрате в виде аниона BO_3^{3-} . Микрограммовые количества мешающих элементов, оставшиеся в растворе после отделения, связывают трилоном Б.

Определению бора с Аш-резорцином не мешают молибден при его содержании до 0,02 мг, вольфрам У до I 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^{XXX/} 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.

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

xx/ При содержании больших количеств бериллия (напр., в минералах бериллия) его отделяют с помощью сульфосалициловой кислоты².

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

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

Метод рекомендуется для определения бора в горных породах при содержании от $6 \cdot 10^{-3}$ до 3,0% B_2O_3 .

В табл. I приведены допустимые расхождения³ при определении бора, расхождения между повторными определениями, по данным авторов инструкции и запас точности.

Таблица I

Допустимые расхождения ($D_{\text{доп}}$), фактические расхождения ($D_{\text{эксп}}$) и запас точности ($Z = D_{\text{доп}}/D_{\text{эксп}}$)

Содержание B_2O_3 , %	$D_{\text{доп}}$, отн. %	$D_{\text{эксп}}$, отн. %	Z
I - I,99	25	22	I, I
0,6-0,99	33	-	-
0,2-0,499	42	39	I, I
0,1-0,199	52	45	I, 2
0,05-0,099	67	58	I, 2
0,02-0,049	75	59	I, 3
0,01-0,019	80	62	I, 3
0,005-0,0099	83	63	I, 3

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная $d_x^{20} 1,19$ х.ч. и разбавленная I:I и I:9.
 2. Кислота уксусная, 2 н. раствор (116 мл ледяной уксусной кислоты доливают дистиллированной водой до 1 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 1 л воды).
 6. Окись цинка. Растворяют 100 г $ZnCl_2$ (или $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$) в 300 мл воды, если нужно, фильтруют. Из раствора осаждают гидроксид цинка меньшим, чем требуется по расчету, количеством щелочи (KOH или NaOH). Осадок гидроксид от-
- х/ d_x - 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°C, часто перемешивая, затем прокалывают 3-4 часа при 500-550°C и растирают в фарфоровой ступке^{x/}.

7. Перекись водорода. 3%-ный раствор.

8. Ал-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°C **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 нефiltrующуюся взвесь.

xx/ Ал-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 растворяют 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°C (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 1:9 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 1:1 до обесцвечивания раствора ($\text{pH}=5,6$)^{х/}. Выдерживают раствор 30-40 минут и, если вновь появляется желтая окраска, добавляют несколько капель соляной кислоты 1:9 до обесцвечивания раствора^{хх/}. Доливают до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня. На другой день раствор отфильтровывают в кварцевый или полиэтиленовый стакан (или колбу).

Определение бора

В простых силикатных породах. Аликвотную часть раствора^{ххх/} от 2 до 25 мл помешают в мерную колбу на 50 мл (если взято меньше 25 мл, доливают до этого объема раствором для разбавления, чтобы уравнивать 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^{хххх/}, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня.

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

хх/ При разложении невелики сплавлением с содой после нейтрализации раствора до $\text{pH}=5,6$ добавляют 3 г окиси цинка.

ххх/ Если вновь появилась желтая окраска, добавляют несколько капель соляной кислоты 1:9 до ее исчезновения ($\text{pH}=5,6$). В присутствии хрома, никеля, кобальта и меди полностью обесцветить раствор не удастся.

хххх/ При содержании бора п. 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 соляной 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 - 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 Ал-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 ($\lambda = 536 \text{ nm}$), на спектроколориметре Спекол ($\lambda = 530 \text{ nm}$) и др. в кивете с толщиной слоя 20 мм (для содержаний бора 0,5-5,0 мкг в 50 мл) или в кивете 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 0,001%. 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 1 мл (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

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

График для определения содержания бора от 0,01% 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 Ал-резорцина, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, как описано выше, в кивете 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

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

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

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

V - объем анализируемого раствора, мл;

d - 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 (10,6 г техн.) прибавляют 150 мл воды, к которой добавлено 6 мл соляной кислоты d 1,19, нагревают до 30–35°C и при этой температуре постепенно (в течение 20 мин.) прибавляют раствор NaNO_2 (2,1 г в 30 мл воды). Полученное диазосоединение в виде золотисто-желтых нитей отфильтровывают^{х/} и промывают небольшим количеством воды.

Получение азосоединения

Навеску резорцина 3 г растворяют в 120 мл 10%-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 1:1 до кислой реакции (по конго). Выпавший коричневатый осадок отфильтровывают, высушивают при комнатной температуре и дважды перекристаллизовывают из разбавленной 1:1 ледяной уксусной кислоты. Высушивают при 150–160°C до постоянного веса. Получается 1,5 г продукта сочетания Аш-кислоты с резорцином, кристаллизующегося с одной молекулой воды.

Теоретический выход, считая на Аш-кислоту, составляет 11%.

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

Литература

1. Гиллебрандт В. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957.

2. Долажал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. "Мир", М., 1968.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.

4. Полуэктов Н.С., Никонова М.П. Труды комиссии по аналитической химии. III (IV) стр. 188. Изд. АН СССР, 1951.

5. Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах. Материалы семинара МДТП. М., 1977 стр. 97.

Изъятие из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х

Инструкция № 174-Х

Заказ № 215. Л-69758. Подписано к печати 18/УШ-80 г.
Объем 0,9 уч.-изд.л. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кате- гория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратич- ному отклоне- нию
К о л л е к т и в н ы й а н а л и з	I Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля (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 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$	
		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 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
	III Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
	IV Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определений могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
К о л л е к т и в н ы й а н а л и з	V Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
	VI Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
	VII Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок исследований с доверительной вероятностью 68%
К о л л е к т и в н ы й а н а л и з	VIII Качественный анализ		Точность определения не нормируется

х) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М. ВИАС, 1975 г.